SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL

SEGUNDA SECCION

SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL

NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría del Trabajo y Previsión Social.

MARIANO PALACIOS ALCOCER, Secretario del Trabajo y Previsión Social, con fundamento en los artículos 16 y 40 fracciones I y XI de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 512, 523 fracción I, 524 y 527 último párrafo de la Ley Federal del Trabajo; 3o. fracción XI, 38 fracción II, 40 fracción VII, 41, 43 a 47 y 52 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 3o., 4o., 79 y 81 del Reglamento Federal de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente de Trabajo; 3o., 5o. y 22 fracciones I, XIII y XV del Reglamento Interior de la Secretaría del Trabajo y Previsión Social, y

CONSIDERANDO

Que con fecha 8 de julio de 1994 fue publicada en el **Diario Oficial de la Federación** la Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1993, Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral;

Que esta dependencia a mi cargo, con fundamento en el artículo cuarto transitorio, primer párrafo del Reglamento Federal de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente de Trabajo, publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el día 21 de enero de 1997, ha considerado necesario realizar diversas modificaciones a la referida Norma Oficial Mexicana, las cuales tienen como finalidad adecuarla a las disposiciones establecidas en el ordenamiento reglamentario mencionado;

Que con fecha 31 de marzo de 1998, en cumplimiento de lo previsto en el artículo 46 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, la Secretaría del Trabajo y Previsión Social presentó ante el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente Laboral, el Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana, y que en esa misma fecha el citado Comité lo consideró correcto y acordó que se publicara como Proyecto de Modificación en el **Diario Oficial de la Federación**;

Que con objeto de cumplir con los lineamientos contenidos en el Acuerdo para la desregulación de la actividad empresarial, publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el 24 de noviembre de 1995, las modificaciones propuestas a la Norma fueron sometidas por la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial a la opinión del Consejo para la Desregulación Económica, y con base en ella se realizaron las adaptaciones procedentes, por lo que dicha dependencia dictaminó favorablemente acerca de las modificaciones contenidas en la presente Norma;

Que con fecha 21 de septiembre de 1998 y en cumplimiento del Acuerdo del Comité y de lo previsto en el artículo 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** el Proyecto de Modificación de la presente Norma Oficial Mexicana, a efecto de que, dentro de los siguientes 60 días naturales a dicha publicación, los interesados presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente Laboral;

Que habiendo recibido comentarios de doce promoventes, el Comité referido procedió a su estudio y resolvió oportunamente sobre los mismos, publicando esta dependencia las respuestas respectivas en el **Diario Oficial de la Federación** el 7 de diciembre de 1999, en cumplimiento a lo previsto por el artículo 47 fracción III de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización;

Que en atención a las anteriores consideraciones y, toda vez, que el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente Laboral, otorgó la aprobación respectiva, se expide la siguiente:

NOM-010-STPS-1999, CONDICIONES DE SEGURIDAD E HIGIENE EN LOS CENTROS DE TRABAJO DONDE SE MANEJEN, TRANSPORTEN, PROCESEN O ALMACENEN SUSTANCIAS QUIMICAS CAPACES DE GENERAR CONTAMINACION EN EL MEDIO AMBIENTE LABORAL

INDICE

1. Objetivo

2. Campo de aplicación

3. Referencias

4. Definiciones

5. Obligaciones del patrón

6. Obligaciones de los trabajadores

7. Reconocimiento

8. Evaluación

9. Control

10. Unidades de verificación y laboratorios de prueba

Apéndice I Límites máximos permisibles de exposición

Apéndice II Procedimientos para la determinación de sustancias químicas en el medio ambiente laboral

Apéndice III Dictámenes de unidades de verificación y reportes de laboratorios de pruebas

11. Vigilancia

12. Concordancia

13. Bibliografía

14. Transitorios

Guía de Referencia A

1. Objetivo

Establecer medidas para prevenir daños a la salud de los trabajadores expuestos a las sustancias químicas contaminantes del medio ambiente laboral, y establecer los límites máximos permisibles de exposición en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas que por sus propiedades, niveles de concentración y tiempo de exposición, sean capaces de contaminar el medio ambiente laboral y alterar la salud de los trabajadores.

2. Campo de aplicación

La presente Norma rige en todo el territorio nacional y aplica en todos los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral o alterar la salud de los trabajadores.

3. Referencias

Para la correcta interpretación de esta Norma, deben consultarse las siguientes Normas Oficiales Mexicanas vigentes:

NOM-017-STPS-1994, Relativa al equipo de protección personal para los trabajadores en los centros de trabajo.

NOM-026-STPS-1998, Colores y señales de seguridad e higiene, e identificación de riesgos por fluidos conducidos en tuberías.

NOM-114-STPS-1994, Sistema para la identificación y comunicación de riesgos por sustancias químicas en los centros de trabajo.

NOM-008-SCFI-1993, Sistema general de unidades de medida.

4. Definiciones

4.1 Para los efectos de esta Norma se establecen las definiciones siguientes:

a) **aerosol:** es una dispersión de partículas sólidas o líquidas en un medio gaseoso, normalmente aire.

b) **asfixiante simple:** gases o vapores inertes que desplazan el aire, disminuyendo la concentración de oxígeno, sin otros efectos importantes.

c) **autoridad del trabajo; autoridad laboral:** las unidades administrativas competentes de la Secretaría del Trabajo y Previsión Social, que realicen funciones de inspección en materia de seguridad e higiene en el trabajo, y las correspondientes de las entidades federativas y del Distrito Federal, que actúen en auxilio de aquéllas.

d) **CAS:** iniciales del nombre en inglés del servicio de información de sustancias químicas de los Estados Unidos de América (Chemical Abstract Service).

e) **concentración medida en el ambiente laboral (CMA):** es la concentración medida en el medio ambiente laboral.

f) **concentración promedio ponderada en tiempo (PPT):** es la sumatoria del producto de las concentraciones por el tiempo de medición de cada una de las exposiciones medidas, dividida entre la suma de los tiempos de medición durante una jornada de trabajo.

g) **condiciones normales de temperatura y presión (TPN):** corresponde a un medio ambiente a una temperatura de 298 K (25°C) y a una presión de 101.3 kPa (760 mmHg).

h) **contaminantes del medio ambiente laboral:** son todas las sustancias químicas y mezclas capaces de modificar las condiciones del medio ambiente del centro de trabajo y que, por sus propiedades, concentración y tiempo de exposición o acción, puedan alterar la salud de los trabajadores.

i) **eficiencia de recolección:** porcentaje de una sustancia química específica del medio ambiente laboral, retenida en el medio de captura.

j) **estrategia de muestreo:** es el conjunto de criterios a partir del reconocimiento, que sirven para definir el procedimiento de evaluación de la exposición de los trabajadores.

k) **evaluación:** es la cuantificación de los contaminantes del medio ambiente laboral.

l) **fibras:** son todas aquellas partículas sólidas con una longitud mayor a 5 μ**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**m y diámetro menor o igual a 3 μm, en relación mayor de 3:1 (longitud:diámetro).

m) **gases:** son fluidos amorfos que ocupan todo el espacio de su contenedor.

n) **grupo de exposición homogénea:** es la presencia de dos o más trabajadores expuestos a las mismas sustancias químicas con concentraciones similares e igual tiempo de exposición durante sus jornadas de trabajo, y que desarrollan trabajos similares.

o) **humos de combustión:** son partículas sólidas en suspensión en el aire producidas por la combustión incompleta de materiales orgánicos.

p) **humos metálicos:** son partículas sólidas metálicas suspendidas en el aire, producidas en los procesos de fundición de metales.

q) **límite máximo permisible de exposición (LMPE):** es la concentración de un contaminante del medio ambiente laboral, que no debe superarse durante la exposición de los trabajadores en una jornada de trabajo en cualquiera de sus tres tipos. El límite máximo permisible de exposición se expresa en mg/m^3 o ppm, bajo condiciones normales de temperatura y presión.

r) **límite máximo permisible de exposición de corto tiempo (LMPE-CT):** es la concentración máxima del contaminante del medio ambiente laboral, a la cual los trabajadores pueden estar expuestos de manera continua durante un periodo máximo de quince minutos, con intervalos de al menos una hora de no exposición entre cada periodo de exposición y un máximo de cuatro exposiciones en una jornada de trabajo y que no sobrepase el LMPE-PPT.

s) **límite máximo permisible de exposición pico (P):** es la concentración de un contaminante del medio ambiente laboral, que no debe rebasarse en ningún momento durante la exposición del trabajador.

t) **límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo (LMPE-PPT):** es la concentración promedio ponderada en tiempo de un contaminante del medio ambiente laboral para una jornada de ocho horas diarias y una semana laboral de cuarenta horas, a la cual se pueden exponer la mayoría de los trabajadores sin sufrir daños a su salud.

u) **muestreo ambiental:** es el procedimiento de captura, o de captura y determinación de los contaminantes del medio ambiente laboral.

v) **muestreo personal:** es el procedimiento de captura de contaminantes del medio ambiente laboral, a la altura de la zona respiratoria del trabajador, mediante un equipo que pueda ser portado por el mismo durante el periodo de muestreo.

w) **neblina:** son partículas líquidas en suspensión en el aire producidas por condensación de vapores.

x) **nivel de acción:** es la mitad del LMPE-PPT para cada una de las sustancias establecidas en el Apéndice I.

y) **polvo:** son partículas sólidas en suspensión en el aire, como resultado del proceso de disgregación de la materia.

z) **polvo respirable:** son los polvos inertes cuyo tamaño sea menor a 10 μ**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**m.

aa) **riesgo potencial:** es la probabilidad de que una sustancia química peligrosa cause daño a la salud de los trabajadores.

bb) **rocío:** son partículas líquidas en suspensión en el aire, que se producen por ruptura mecánica.

cc) **Secretaría:** Secretaría del Trabajo y Previsión Social.

dd) **vapor:** es la fase gaseosa de una sustancia normalmente sólida o líquida en condiciones ambientales.

4.2 Unidades.

a) **fibras/cm^3:** fibras sobre centímetro cúbico. Unidad de medición de las fibras.

b) **g/mol:** gramos sobre mol; peso molecular expresado en gramos.

c) **K:** grados Kelvin. Unidad de medición de temperatura absoluta.

d) **kPa:** kilopascales. Unidad de presión.

e) **l/mol:** volumen molar; litros sobre mol; litros que ocupa una mol de gas a condiciones normales de presión y temperatura.

f) **mg/m^3:** miligramos sobre metro cúbico. Unidad de concentración de polvos, humos combustibles y metálicos, gases, neblinas, rocíos y vapores.

g) **mmHg:** milímetros de mercurio. Unidad de presión.

h) **ppm:** partes por millón. Unidad de concentración expresada como una relación volumen sobre volumen de una parte de sustancia en un millón de partes en el aire, empleada para gases y vapores.

i) μ**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.m:** micra; micrómetro. Unidad de medición de tamaño de partícula; equivale a 1X10^{-6}m.

j) °**C:** grado centígrado o Celsius. Unidad de medición de temperatura en el sistema métrico decimal.

4.3 Ecuaciones.

a) la concentración PPT puede ser calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$PPT = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i t_i}{\sum_{i=1}^{n} t_i} = \frac{(C_1 t_1) + (C_2 t_2) + \ldots + (C_n t_n)}{t_1 + t_2 + \ldots + t_n}$$

donde:

C_i es la medida i del contaminante en el medio ambiente laboral durante un tiempo determinado, siempre en mg/ m^3 o en ppm.

t_i es el tiempo utilizado en cada toma de muestra, siempre en la misma unidad de tiempo.

b) los LMPE están expresados en mg/m^3 o en ppm bajo TPN. La conversión entre ambas unidades está expresada por la siguiente ecuación:

$$\text{LMPE en ppm} = (\frac{24.45}{PM})(\text{LMPE en } mg/m^3)$$

donde:

PM es el peso molecular de la sustancia, en g/mol.

24.45 es el volumen molar a TPN.

5. Obligaciones del patrón

5.1 Mostrar a la autoridad del trabajo, cuando así lo solicite, los documentos que la presente Norma le obligue a elaborar o poseer.

5.2 Informar a los trabajadores y a la comisión de seguridad e higiene, sobre los riesgos potenciales a la salud por la exposición a los contaminantes en el medio ambiente laboral.

5.3 Realizar el estudio de los contaminantes del medio ambiente laboral que incluya el reconocimiento, la evaluación y el control necesario para prevenir alteraciones en la salud de los trabajadores expuestos a dichos contaminantes.

5.4 Elaborar y mantener actualizado el estudio de evaluación de la concentración de los contaminantes del medio ambiente laboral cotejados contra los LMPE del Apéndice I.

5.5 Capacitar a los trabajadores expuestos a los contaminantes del medio ambiente laboral, con base al riesgo potencial, a la salud y a las medidas preventivas y de control adoptadas por el patrón.

5.6 Realizar la vigilancia de la salud a todos los trabajadores, incluyendo a los de nuevo ingreso, según lo establecido en el apartado 9.1, y el inciso a) del apartado 9.2.

6. Obligaciones de los trabajadores

6.1 En caso de ser requeridos por el patrón, colaborar en las actividades de reconocimiento, evaluación y control.

6.2 Participar en la capacitación y adiestramiento proporcionados por el patrón.

6.3 Seguir las instrucciones de uso y mantenimiento del equipo de protección personal proporcionadas por el patrón.

6.4 Someterse a los exámenes médicos que apliquen.

6.5 Acatar las medidas de prevención y control que el patrón le indique.

7. Reconocimiento

7.1 Se debe elaborar un reporte del reconocimiento del medio ambiente laboral, que debe integrarse al informe de evaluación de los contaminantes del medio ambiente laboral, el cual debe contener la siguiente información:

a) la identificación de los contaminantes;

b) las propiedades físicas, químicas y toda la información toxicológica de los contaminantes y las alteraciones que puedan producir a la salud de los trabajadores, señaladas en las hojas de datos de seguridad, conforme a lo establecido en la NOM-114-STPS-1994;

c) las vías de ingreso de los contaminantes al trabajador, el tiempo y frecuencia de la exposición;

d) la identificación en un plano, de las fuentes generadoras de los contaminantes;

e) identificación en el plano, de las zonas donde exista riesgo de exposición y el número de trabajadores potencialmente expuestos a los contaminantes;

f) definir los grupos de exposición homogénea y su correspondiente determinación cualitativa de riesgo.

7.2 Prioridad de los grupos de exposición homogénea por evaluar.

7.2.1 Para la evaluación del riesgo, se debe dar prioridad a los trabajadores o a los grupos de trabajadores de exposición homogénea, bajo los criterios siguientes:

a) grado de efecto a la salud del contaminante del medio ambiente de trabajo;

b) grado de exposición potencial;

c) número de trabajadores expuestos.

7.2.2 Según lo establecido en las tablas 1 y 2, se debe determinar el grado de efecto a la salud y el grado de exposición potencial.

TABLA 1
GRADO DE EFECTO A LA SALUD DEL CONTAMINANTE DEL MEDIO AMBIENTE DE TRABAJO

GRADO DE EFECTO A LA SALUD	EFECTO A LA SALUD	CRITERIOS DE TOXICIDAD			
		RATA DL_{50} VIA ORAL	CONEJO DL_{50} VIA CUTANEA	RATA CL_{50} VIA RESPIRATORIA	
		mg/kg	mg/kg	mg/l	ppm
0	EFECTOS LEVES REVERSIBLES O SIN EFECTOS CONOCIDOS	MAYOR QUE 5000	MAYOR QUE 2000	MAYOR QUE 20	MAYOR QUE 10000
1	EFECTOS MODERADOS REVERSIBLES	MAYOR QUE 500 HASTA 5000	MAYOR DE 1000 HASTA 2000	MAYOR QUE 2 HASTA 20	MAYOR QUE 2000 HASTA 10000
2	EFECTOS SEVEROS REVERSIBLES	MAYOR QUE 50 HASTA 500	MAYOR QUE 200 HASTA 1000	MAYOR QUE 0.5 HASTA 2	MAYOR QUE 200 HASTA 2000
3	EFECTOS IRREVERSIBLES. SUSTANCIAS CARCINOGENAS SOSPECHOSAS, MUTAGENAS, TERATOGENAS	MAYOR QUE 1 HASTA 50	MAYOR QUE 20 HASTA 200	MAYOR QUE 0.05 HASTA 0.5	MAYOR QUE 20 HASTA 200
4	EFECTOS INCAPACITANTES O FATALES, SUSTANCIAS CARCINOGENAS COMPROBADAS	IGUAL O MENOR DE 1	IGUAL O MENOR DE 20	IGUAL O MENOR DE 0.05	IGUAL O MENOR DE 20

TABLA 2
GRADO DE EXPOSICION POTENCIAL

GRADO	* DESCRIPCION DE LA EXPOSICION	** RANGO DEL LMPE (PPT o CT)
0	NO EXPOSICION CON LA SUSTANCIA QUIMICA	CMA $\leq$ 0.1 LMPE
1	EXPOSICION POCO FRECUENTE CON LA SUSTANCIA QUIMICA A BAJOS NIVELES O CONCENTRACIONES	0.1 LMPE < **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** CMA $\leq$ 0.25 LMPE
2	EXPOSICION FRECUENTE CON LA SUSTANCIA QUIMICA A BAJAS CONCENTRACIONES O EXPOSICION POCO FRECUENTE A ALTAS CONCENTRACIONES	0.25 LMPE < **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** CMA $\leq$ 0.5 LMPE

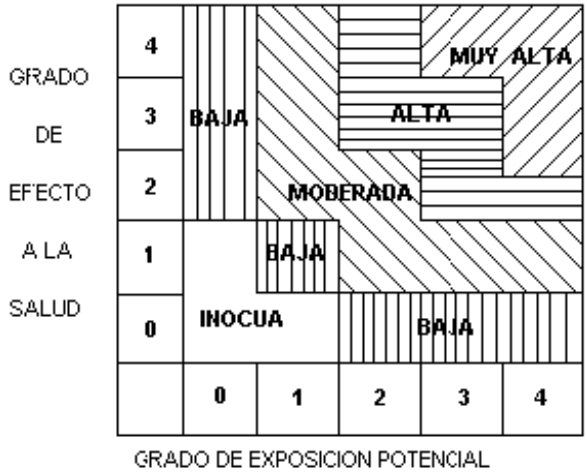
3	EXPOSICION FRECUENTE A ALTAS CONCENTRACIONES	0.5 LMPE < **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** CMA $\leq$ 1.0 LMPE
4	EXPOSICION FRECUENTE A MUY ALTAS CONCENTRACIONES	1.0 LMPE < **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** CMA

Notas: * En caso de no existir datos de evaluaciones anteriores, se debe utilizar este criterio.

** En caso de evaluaciones anteriores, se debe utilizar este criterio.

7.2.3 Una vez obtenidos los grados de efectos a la salud y de exposición potencial, se debe obtener la clasificación cualitativa del riesgo, mediante el cruce de los valores señalados en la tabla 3, con la finalidad de definir las zonas prioritarias de muestreo.

TABLA 3
CLASIFICACION CUALITATIVA DEL RIESGO



La prioridad del grupo de exposición homogénea es de acuerdo con el riesgo. La zona de riesgo va desde muy alta, que es la primera que se debe evaluar, hasta inocua, que debe ser la última en evaluarse.

Para definir la prioridad entre dos grupos de exposición homogénea con la misma clasificación cualitativa del riesgo, se debe dar preferencia a aquel grupo en donde exista el mayor número de trabajadores.

8. Evaluación

8.1 Para la medición de la exposición se debe proceder de la manera siguiente:

a) definir el número mínimo de trabajadores a muestrear dentro de cada grupo de exposición homogénea, de acuerdo a lo establecido en la tabla 4, de tal manera que exista una gran probabilidad de que el grupo contenga al menos un trabajador de alta exposición;

TABLA 4
TAMAÑO DE LA MUESTRA

Número de trabajadores en el grupo de exposición homogénea	Número de trabajadores a muestrear
1	1
2	2
3	3
4	4

5	5
6	6
7 y 8	7
9	8
10	9
11 y 12	10
13 y 14	11
De 15 a 17	12
De 18 a 20	13
De 21 a 24	14
De 25 a 29	15
De 30 a 37	16
De 38 a 49	17
50	18
Más de 50	22

b) seleccionar de los procedimientos del Apéndice II u otros procedimientos, conforme al apartado 8.2, para la determinación de los contaminantes del medio ambiente laboral;

c) seleccionar los tipos de muestras a utilizar, de acuerdo al tipo de exposición que se va a evaluar:

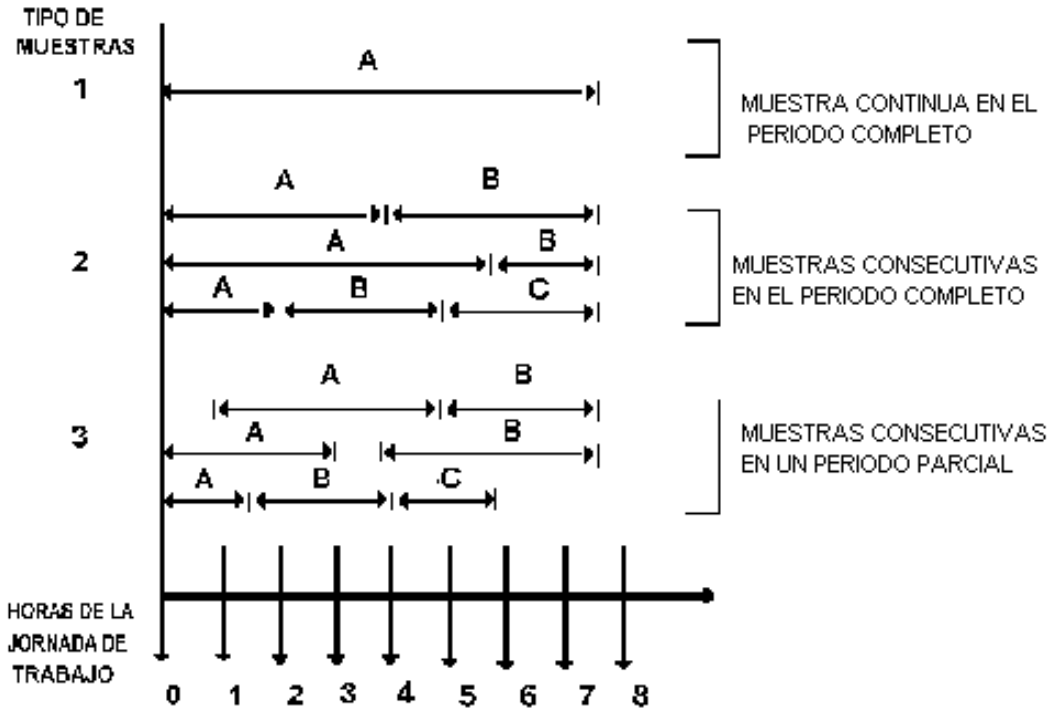
1) muestra continua durante el periodo completo de la jornada de trabajo: se toma una sola muestra, sin interrupciones, que abarque el total de la jornada de trabajo;

2) muestras consecutivas en el periodo completo: se interrumpe el muestreo momentáneamente varias veces, pero el tiempo total del muestreo debe ser igual al periodo completo de la jornada de trabajo;

3) muestras consecutivas en un periodo parcial: se toman varias muestras durante las partes de la jornada de trabajo en las cuales hay exposición de los trabajadores al contaminante.

En la tabla 5 se presentan esquemáticamente estos tipos de muestra.

TABLA 5
TIPOS DE MUESTRAS



8.2 Selección de métodos analíticos.

8.2.1 Cuando el patrón requiera utilizar procedimientos analíticos y de muestreo alternativos, se procederá conforme a lo dispuesto en los artículos 49 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y 8o. del Reglamento Federal de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente de Trabajo.

8.2.2 En caso de no existir procedimiento para el muestreo y análisis de las sustancias químicas en el Apéndice II, los patrones interesados o el laboratorio acreditado y aprobado que realizará la prueba, deben solicitar por escrito a la Secretaría del Trabajo y Previsión Social, autorización para utilizar procedimientos reconocidos internacionalmente, a efecto de que, previa opinión del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente Laboral, la Secretaría resuelva en relación a la solicitud dentro de los cuarenta y cinco días hábiles siguientes a la presentación de la solicitud; en caso de que la Secretaría no emita la resolución dentro de dicho plazo, se entenderá que ésta es afirmativa.

La solicitud a que se refiere el párrafo anterior, deberá ir acompañada del procedimiento correspondiente en su idioma original, asentando el nombre específico de la sustancia química contaminante a determinarse y de la hoja de datos de seguridad correspondiente, según lo establecido en la NOM-114-STPS-1994. En caso de que el procedimiento propuesto haya sido elaborado en idioma diferente al español, debe incluirse la traducción correspondiente.

8.3 Se deben registrar en una hoja de campo, para cada área o trabajador y para cada contaminante del medio ambiente laboral, los siguientes datos:

a) lugar de muestreo;

b) contaminante muestreado;

c) número de muestras;

d) fechas de muestreo;

e) en caso de ser muestreo personal anotar lo siguiente:

1) nombre del trabajador;

2) puesto del trabajador;

3) actividades específicas durante el muestreo;

4) si utiliza equipo de protección personal, describirlo;

5) si existen controles administrativos, describirlos;

6) si existen controles técnicos, describirlos.

f) equipo de muestreo:

1) tipo de bomba;

2) modelo;

3) número de serie;

4) calibración inicial, con un mínimo de tres lecturas;

5) calibración final, con un mínimo de tres lecturas;

6) fecha de calibración.

g) equipo de calibración y verificación:

1) marca;

2) número de serie;

3) certificado oficial de calibración.

h) describir el medio de colección;

i) condiciones atmosféricas del lugar de muestreo:

1) presión;

2) temperatura.

j) datos generales:

1) hora inicial y hora final;

2) flujo;

3) volumen total;

4) cantidad colectada;

5) concentración medida en el ambiente laboral (CMA);

6) observaciones.

k) nombre, denominación o razón social del laboratorio de pruebas, nombre y firma del responsable signatario.

8.4 Cuando la jornada laboral de los trabajadores sea diferente a 8 horas diarias, se debe corregir el LMPE con la ecuación (1), mediante el factor de corrección $Fc_{día}$ que se obtiene con la fórmula (2);

$$\text{LMPE corregido} = (Fc_{día})(\text{LMPE}) \qquad (1)$$

$$Fc_{día} = \left(\frac{8}{h_d}\right)\left(\frac{24-h_d}{16}\right) \qquad (2)$$

donde:

h_d: es la duración de la jornada de trabajo; en horas.

Este factor de corrección se empleará únicamente en jornadas de trabajo de 6 a 11 horas diarias.

8.5 Cuando la exposición laboral de los trabajadores esté sujeta a la acción de dos o más sustancias de las relacionadas en el Apéndice I, la exposición debe evaluarse conforme a lo establecido en el apartado I.4.

8.6 La frecuencia mínima con la que se debe realizar el muestreo es en función del valor de referencia, según lo establecido en la tabla 6.

TABLA 6
FRECUENCIA DE EVALUACIONES

Valor de referencia (R)	Frecuencia mínima en meses

0.5 $\leq$ **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** R $\leq$ **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** 1.0	una vez cada 12 meses
0.25 $\leq$ R < 0.5	una vez cada 24 meses
R < 0.25	una vez cada 48 meses

El valor de referencia se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R = \frac{CMA_{corregido}}{LMPE_{corregido}}$$

donde:

R es el valor de referencia.

$CMA_{corregido}$ es el valor de concentración de los contaminantes del medio ambiente laboral corregido en volumen; de acuerdo a lo establecido en el método de determinación que se use para medir la sustancia, en ppm o mg/m^3 .

$LMPE_{corregido}$ es el límite máximo permisible de exposición corregido según lo establecido en 8.4, en las mismas unidades que el $CMA_{corregido}$.

8.7 En caso de que el valor de referencia sea mayor a la unidad, se deben aplicar las medidas de control referidas en el Capítulo 9 e inmediatamente después realizar una nueva evaluación, para verificar la eficacia de los controles y determinar la frecuencia con la que se debe efectuar el muestreo.

8.8 Se debe elaborar y conservar, permanentemente, un informe de evaluación a la exposición que contenga lo siguiente:

a) nombre, denominación o razón social de la empresa;

b) domicilio;

c) nombre del representante legal;

d) teléfono;

e) datos del muestreo: lugares y puntos de muestreo, número de trabajadores a los que se les hizo el muestreo, frecuencia de evaluación y tipos de muestras;

f) datos generales: tiempo total de muestreo, flujo, volumen total (flujo por el tiempo total), cantidad colectada, CMA (cantidad colectada dividida entre el volumen total) y observaciones;

g) la comparación e interpretación de los resultados, en base a los LMPE de la tabla I.1, corregidos conforme a lo descrito en el apartado 8.4 y, en su caso, los efectos de las mezclas, conforme a lo establecido en el apartado I.4.

9. Control

9.1 Cuando la exposición del trabajador a las concentraciones de los contaminantes del medio ambiente laboral rebase el nivel de acción, pero esté por debajo de los límites máximos permisibles de exposición referidos en el Apéndice I, el patrón debe llevar a cabo exámenes médicos específicos por cada contaminante a cada trabajador expuesto, según lo que establezcan las normas oficiales mexicanas que al respecto emita la Secretaría de Salud, así como realizar la vigilancia a la salud que en esas normas se establezcan, en caso de no existir normatividad de la Secretaría de Salud, el médico de la empresa determinará los exámenes médicos que se realizarán al menos una vez cada doce meses y la vigilancia a la salud que se deba realizar.

9.2 Cuando la exposición del trabajador a las concentraciones de las sustancias químicas contaminantes rebase los LMPE del Apéndice I, el patrón debe realizar un examen médico específico por cada contaminante a cada trabajador expuesto, según lo establezcan las normas oficiales mexicanas que al respecto emita la Secretaría de Salud, así como llevar la vigilancia a la salud en caso de no existir

normatividad de la Secretaría de Salud, el médico de la empresa determinará los exámenes médicos que se realizarán al menos una vez cada doce meses, la vigilancia a la salud que se deba realizar previo cumplimiento a lo establecido en el apartado 9.3, o si se le retira temporal o definitivamente de la exposición; y aplicar un programa de control, en el que se implementarán las siguientes medidas, considerando la naturaleza de los procesos productivos, aspectos tecnológicos, económicos, factibilidad y viabilidad:

a) sustitución de las sustancias del medio ambiente laboral, por otras sustancias cuyos efectos sean menos nocivos;

b) modificación o sustitución de los procesos o equipos, por otros que generen menor concentración de contaminantes del medio ambiente laboral;

c) modificación de los procedimientos de trabajo, para minimizar la generación de contaminantes del medio ambiente laboral o la exposición del trabajador;

d) aislamiento de los procesos, equipos o áreas para evitar la dispersión de los contaminantes del medio ambiente laboral;

e) aislamiento del trabajador del medio ambiente laboral contaminado, a una atmósfera libre de contaminantes;

f) utilización de sistemas de ventilación por extracción localizada, para evitar la dispersión de los contaminantes al medio ambiente laboral;

g) utilización de sistemas de ventilación general.

9.3 Las siguientes medidas de control deben ser aplicadas de inmediato mientras se cumple con lo establecido en el apartado anterior, con el fin de no exponer a los trabajadores a concentraciones superiores a los LMPE establecidos en el Apéndice I:

a) limitación de los tiempos y frecuencias de exposición del trabajador a las sustancias químicas contaminantes;

b) dotar a los trabajadores del equipo de protección personal específico al riesgo. En la selección de este equipo, el patrón debe considerar sus factores de protección y un programa de capacitación y mantenimiento del mismo, a fin de que el trabajador no se exponga a concentraciones que estén por arriba de los LMPE, y que el equipo de protección personal se conserve en buenas condiciones de trabajo, de acuerdo a la NOM-017-STPS-1994.

9.4 Se recomienda que la comparación e interpretación de los resultados con los LMPE, se haga bajo un enfoque estadístico para determinar el control, de acuerdo a la Guía de Referencia.

10. Unidades de verificación y laboratorios de prueba

10.1 El patrón tiene la opción de contratar una unidad de verificación, acreditada y aprobada, según lo establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, para verificar o evaluar esta Norma.

10.2 Las unidades de verificación pueden comprobar el cumplimiento de esta Norma, verificando los apartados 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, y los capítulos 7, 8 y 9.

10.3 El patrón debe contratar un laboratorio de pruebas, acreditado y aprobado, según lo establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, para el reconocimiento y evaluación de esta Norma.

10.4 Los laboratorios de pruebas solamente pueden evaluar los capítulos 7 y 8 referentes al reconocimiento y evaluación.

10.5 La unidad de verificación o laboratorio de pruebas deben entregar al patrón sus resultados de acuerdo con el listado correspondiente del Apéndice IV.

10.6 La vigencia de los dictámenes emitidos por las unidades de verificación será de dos años o antes cuando haya sustitución de sustancias o se modifiquen los procesos.

APENDICE I
LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE EXPOSICION

I.1 La tabla I.1 contiene el listado de los límites máximos permisibles de exposición a contaminantes del medio ambiente laboral, así como, en su caso, su número CAS y las connotaciones pertinentes que se relacionan con los apartados de clasificación de carcinógenos, sustancias de composición variable, límites máximos permisibles de exposición para mezclas, y partículas no especificadas de otra manera. La descripción de las connotaciones está al final de la presente tabla.

Los valores de la tabla están calculados para condiciones normales de temperatura y presión, y para una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas a la semana.

TABLA I.1

No.	SUSTANCIA	No. CAS	Connotación	LMPE-PPT		LMPE-CT o Pico	
				ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
1	ABATE			-	10	-	20
2	ACEITE MINERAL NIEBLA			-	5	-	10
3	ACEITE VEGETAL NIEBLA (excepto aceites irritantes)			-	10		
4	ACETALDEHIDO	75-07-0	A3, P	-	-	25	45
5	ACETATO DE 2-METOXIETILO (acetato de metil cellosolve)	110-49-6	PIEL	5	16	-	-
6	ACETATO DE ETILO	141-78-6	A4	400	1400	-	-
7	ACETATO DE ISOAMILO	123-92-2		100	525	125	655
8	ACETATO DE ISOBUTILO	110-19-0		150	700	187	875
9	ACETATO DE ISOPROPILO	108-21-4		250	950	310	1185
10	ACETATO DE METILO	79-20-9		200	610	250	760
11	ACETATO DE n-AMILO	628-63-7		100	530	150	800
12	ACETATO DE n-PROPILO	109-60-4		200	840	250	1050
13	ACETATO DE n-BUTILO	123-86-4	A4	150	710	200	950
14	ACETATO DE sec-AMILO	626-38-0		125	670	150	800
15	ACETATO DE sec-BUTILO	105-46-4		200	950	250	1190
16	ACETATO DE sec-HEXILO	108-84-9		50	300	-	-
17	ACETATO DE ter-BUTILO	540-88-5		200	950	250	1190
18	ACETATO DE VINILO	108-05-4	A3	10	30	20	60
19	ACETILENO	74-86-2	(c)	-	-	-	-
20	ACETONA	67-64-1		1000	2400	1260	3000
21	ACETONITRILO	75-05-8	A4	40	70	60	105
22	ACIDO ACETICO	64-19-7		10	25	15	37
23	ACIDO BROMHIDRICO	10035-10-6	P	-	-	3	10
24	ACIDO CIANHIDRICO	74-90-8	PIEL, P	-	-	9.4	10
25	ACIDO CLORHIDRICO	7647-01-0	P	-	-	5	7
26	ACIDO FLUORHIDRICO	7664-39-3	P	-	-	3	2.5
27	ACIDO FORMICO	64-18-6		5	9	-	-
28	ACIDO FOSFORICO	7664-38-2		-	1	-	3
29	ACIDO NITRICO	7697-37-2		2	5	4	10

30	ACIDO OXALICO	144-62-7		-	1	-	2
31	ACIDO SULFURICO	7446-09-5	A2	-	1	-	-
32	ACIDO SULFHIDRICO	7783-06-4		10	14	15	21
33	ACIDO TIOGLICOLICO	68-11-1	PIEL	1	5	-	-
34	ACIDO TRICLOROFENOXIACETICO (2,4, 5-T)	93-76-5		-	10	-	-
35	ACRILAMIDA	79-06-1	PIEL, A3	-	0.03	-	0.06
36	ACRILATO DE n-BUTILO	141-32-2	A4	10	55	-	-
37	ACRILATO DE ETILO	140-88-5	A2	5	20	25	100
38	ACRILATO DE 2-HIDROXIPROPILO	999-61-1	PIEL	0.5	3	-	-
39	ACRILATO DE METILO	96-33-3	PIEL	10	35	-	-
40	ACRILONITRILO	107-13-1	PIEL, A2	2	4.5	-	-
41	ACROLEINA	107-02-8		0.1	0.25	0.3	0.8
42	AGUARRAS (turpentine)	8006-64-2		100	560	-	-
43	ALCANFOR SINTETICO	76-22-2	A4	2	12	-	-
44	ALCOHOL ALILICO	107-18-6	PIEL	2	5	4	10
45	ALCOHOL DIACETONA (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona)	123-42-2		50	240	75	360
46	ALCOHOL ETILICO (etanol)	64-17-5	A4	1000	1900	-	-
47	ALCOHOL FURFURILICO	98-00-0	PIEL	10	40	15	60
48	ALCOHOL ISOAMILICO	123-51-3		100	360	125	450
49	ALCOHOL ISOBUTILICO	78-83-1		50	150	75	225
50	ALCOHOL ISOPROPILICO	67-63-0		400	980	500	1225
51	ALCOHOL METILICO (metanol)	67-56-1	PIEL	200	260	250	310
52	ALCOHOL n-BUTILICO	71-36-3	PIEL, P	-	-	50	150
53	ALCOHOL sec-BUTILICO	78-92-2		100	305	150	455
54	ALCOHOL ter-BUTILICO	75-65-0	A4	100	300	150	450
55	ALCOHOL n-PROPILICO	71-23-8	PIEL	200	500	250	625
56	ALDRIN	304-00-2	PIEL, A3	-	0.25	-	0.75
57	ALGODON (polvos, crudo)		(q)	-	0.2	-	0.6
58	ALUDUM			-	10	-	-
59	ALUMINIO, ALQUILOS	7429-90-5		-	2	-	-
60	ALUMINIO (humos de soldadura)	7429-90-5		-	5	-	-
61	ALUMINIO, METAL (en polvo)	7429-90-5		-	10	-	-
62	ALUMINIO, SALES SOLUBLES	7429-90-5		-	2	-	-
63	ALUMINIO (polvos de piro)	7429-90-5		-	5	-	-
64	2-AMINO ETANOL (etanol amina)	141-43-5		3	8	-	-
65	4-AMINO DIFENILO (p-xenilamina)	92-67-1	PIEL, A1	-	-	-	-

66	AMONIACO	7664-41-7		25	18	35	27
67	ANHIDRIDO ACETICO	108-24-7		5	20	-	-
68	ANHIDRIDO FTALICO	85-44-9	A4	1	6	4	24
69	ANHIDRIDO MALEICO	108-31-6		0.25	1	-	-
70	o-ANISIDINA	90-04-0	PIEL, A3	0.1	0.5	-	-
71	p-ANISIDINA	104-94-9	PIEL, A4	0.1	0.5	-	-
72	ANILINA Y HOMOLOGOS	62-53-3	PIEL, A3	2	10	5	20
73	ANTIMONIO Y COMPUESTOS (como Sb)	7440-36-0		-	0.5	-	-
74	ATRAZINA	1912-24-9	A4	-	10	-	-
75	ANTU (alfa naftil tiurea)	86-88-4	A4	-	0.3	-	0.9
76	ARSENIATO DE CALCIO (como Ca)			-	1	-	-
77	ARGON	7440-37-1	(c)		-	-	-
78	ARSENIATO DE PLOMO (como Pb)	7784-40-9		-	0.15	-	0.45
79	ARSENICO (soluble como As)	7440-38-2	A1	-	0.01	-	-
80	ARSINA	7784-42-1		0.05	0.2	-	-
81	ASBESTO (todas sus formas)		(f)		-	-	-
	AMOSITA	12172-73-5	A1	0.5 f/cm^3	-	-	-
	CRISOTILO	12001-29-5	A1	1 f/cm^3	-	-	-
	CROCIDOLITA	12001-28-4	A1	0.2 f/cm^3	-	-	-
	OTRAS FORMAS		A1	2 f/cm^3	-	-	-
82	ASFALTO (petróleo) HUMOS	8052-42-4	A4	-	5	-	10
83	BARIO (compuestos solubles como Ba)	7440-39-3	A4	-	0.5	-	-
84	BENCENO	71-43-2	A2	1	3.2	5	16
85	BENCIDINA	92-87-5	PIEL, A1	-	-	-	-
86	BENOMIL	17804-35-2	A4	0.8	10	1.3	15
87	p-BENZOQUINONA (quinona)	106-51-4		0.1	0.4	-	-
88	BERILIO (y compuestos como berilio)	7440-41-7	A2	-	0.002	-	-
89	BIFENILO	92-52-4		0.2	1.5	0.6	4
90	BREAS			-	10	-	-
91	BREAS DE CARBON Y VOLATILES (hidrocarburos aromáticos policíclicos, partículas)		A1	-	0.002	-	-
92	BROMACIL	314-40-9	A3	1	10	2	20
93	BROMO	7726-95-6		0.1	0.7	0.3	2

94	BROMOCLORO METANO (clorobromometano)	74-97-5		200	1050	250	1300
95	BROMOFORMO	75-25-2	PIEL, A3	0.5	5	-	-
96	BROMURO DE ETILO	74-96-4	PIEL, A3	200	890	250	1110
97	BROMURO DE METILO	74-83-9	PIEL	15	20	15	60
98	BUTADIENO (1,3-butadieno)	106-99-0	A2	1000	2200	1250	2750
99	BUTANO	106-97-8		800	1900	-	-
100	2-BUTANONA (metil etil cetona, MEK)	78-93-3		200	590	300	885
101	BUTANOTIOL (butil mercaptano)	109-79-5		0.5	1.5	-	-
102	n-BUTIL AMINA	109-73-9	PIEL, P	-	-	5	15
103	2-BUTOXIETANOL (butilcellosolve)	111-76-2	PIEL	26	120	75	360
104	CADMIO ELEMENTAL Y COMPUESTOS (como Cd)	7440-43-9	A2, (i), (j)				
	- POLVO TOTAL	7440-43-9	A2, (i)	-	0.01	-	-
	- POLVO RESPIRABLE	7440-43-9	A2, (j)	-	0.002		-
105	CAL (óxido de calcio)	1305-78-8		-	2	-	-
106	CANFENO CLORADO	8001-35-2	PIEL, A3	-	0.5	-	-
107	CANFOR SINTETICO (2- canfanona)	76-22-2	A4	2	12	3	19
108	CAOLIN	1332-58-7	(j), A4	-	10	-	20
109	CAPROLACTAMA	105-60-2					
	-polvo		A4	-	1	-	3
	-vapor		A4	5	20	10	40
110	CAPTAFOL (difolatán)	2425-06-1	PIEL, A4	-	0.1	-	-
111	CAPTAN	133-06-2	A3	-	5	-	15
112	CARBARYL (servín)	63-25-22	A4	-	5	-	10
113	CARBOFURAN (furadán)	1563-66-2	A4	-	0.1	-	-
114	CARBON, POLVOS		(g), (j)	-	2	-	-
115	CARBONATO DE CALCIO (mármol)	1317-65-3	(e)	-	10	-	20
116	CARBONILO DE NIQUEL (como Ni)	13463-39-3		0.05	0.35	-	-
117	CARBURO DE SILICIO	409-21-2	(e),A4	-	10	-	20
118	CATECOL (pirocatecol)	120-80-9	PIEL, A3	5	20	-	-
119	CELULOSA (fibra de papel)	9004-34-6		-	10	-	20
120	CEMENTO PORTLAND	65997-15-1	(e)	-	10	-	20
121	CETENA (etanona)	463-51-4		0.5	0.9	1.5	3
122	CIANAMIDA	420-04-2		-	2	-	-
123	CIANAMIDA DE CALCIO	156-62-7	A4	-	0.5	-	1

124	2-CIANOACRILATO DE METILO	137-05-3		2	8	4	16
125	CIANOGENO	460-19-5		10	20	-	-
126	CIANUROS (como Cn)			-	5	-	-
	CIANURO DE POTASIO	151-50-8	PIEL, P	-	-	-	5
	CIANURO DE SODIO	143-33-9	PIEL, P	-	-	-	5
127	CICLOHEXILAMINA	108-91-8	A4	10	40	-	-
128	CICLOHEXANO	110-82-7		300	1050	375	1300
129	CICLOHEXANOL	108-93-0	PIEL	50	200	-	-
130	CICLOHEXANONA	108-94-1	PIEL, A4	50	200	100	400
131	CICLOHEXENO	110-83-8		300	1015	-	-
132	CICLONITA (RDX)	121-82-4	PIEL	-	1.5	-	-
133	CICLOPENTADIENO	542-92-7		75	200	150	400
134	CLOPIDOL	2971-90-6	A4	-	10	-	20
135	CLOROACETALDEHIDO	107-20-0	P		-	1	3
136	a-CLOROACETOFENONA (cloruro de fenacilo)	532-27-4	A4	0.05	0.3	-	-
137	CLORDANO	57-74-9	PIEL, A3	-	0.5	-	2
138	CLORO	7782-50-5	A4	1	3	3	9
139	CLOROBENCENO (mono cloro benceno)	108-90-7	A3	75	350		
140	o-CLOROBENCILIDINMALONITRILO	2698-41-1	PIEL, P, A4	-	-	0.5	0.4
141	2-CLORO-1,3-BUTADIENO (-cloropreno)	126-99-8	PIEL	10	45	-	-
142	CLOROBIFENILO						
	- 42% cloro	53469-21-9	PIEL	-	1	-	2
	- 54% cloro	11097-69-1	PIEL, A3	-	0.5	-	1
143	CLORODIFLUOROMETANO	75-45-6	A4	1000	3500	1250	4375
144	o-CLOROESTIRENO	2039-87-4		50	285	75	430
145	CLOROFORMO (triclorometano)	67-66-3	A3	10	50	50	225
146	2-CLORO-6-(TRICLOROMETIL) PIRIDINA (nitropirina)	1929-82-4	A4	-	10	-	20
147	1-CLORO-1-NITROPROPANO	600-25-9		20	100	-	-
148	CLOROPICRINA	76-06-2	A4	0.1	0.7	0.3	2
149	o-CLOROTOLUENO	95-49-8		50	250	75	375
150	CLORPYRIFOS (dursbán)	2921-88-2	PIEL, A4	-	0.2	-	0.6
151	CLORURO DE ALILO	107-05-1	A3	1	3	2	0
152	CLORURO DE AMONIO (humo)	12125-02-9		-	10	-	20
153	CLORURO DE BENCILO	100-44-7	A3	1	5	-	-

154	CLORURO DE CARBONILO (FOSGENO)	75-44-5		0.1	0.4	-	-
155	CLORURO DE ETILO	75-00-3	PIEL, A3	1000	2600	1250	3250
156	CLORURO DE METILENO (diclorometano)	75-09-2	A3	100	330	500	1740
157	CLORURO DE METILO	74-87-3	PIEL, A4	50	105	100	205
158	CLORURO DE VINILIDENO	75-35-4	A3	5	20	20	80
159	CLORURO DE VINILO	75-01-4	A1	5	13	-	-
160	CLORURO DE ZINC, HUMO	7646-85-7		-	1	-	2
161	COBALTO, METAL, POLVO, HUMO (como Co)	7440-48-4	A3	-	0.1	-	-
162	COBRE, HUMO (como Cu)	7440-50-8		-	0.2	-	2
163	COBRE POLVO Y NIEBLA (como Cu)	7440-50-8			1		2
164	CORUNDUM (Al_2O_3)	1344-28-1	A4,(e)	-	10	-	-
165	CRAC, HERBICIDA			-	15	-	-
166	CRESOL, TODOS LOS ISOMEROS	1319-77-3	PIEL	5	22	-	-
167	CROMATO DE ter-BUTILO (como CrO_3)	1189-85-1	PIEL, P			-	0.1
168	CROMATOS DE ZINC (como Cr)	13530-65-9 11103-86-9 37300-23-5	A1	-	0.05	-	-
169	CROMITA (mineral de proceso como Cr)		A1	-	0.05	-	-
170	CROMO METALICO	7440-47-3	A4	-	0.5	-	-
171	CROMO	7440-47-3					
	- Metal y compuestos inorgánicos de cromo metal y Cr III		A4	-	0.5	-	-
	-Compuestos solubles en agua de Cr VI y otros no especificados		(d),A1	-	0.05	-	-
	-Compuestos insolubles de Cr VI y otros no especificados		(d),A1	-	0.01	-	-
172	CROTONALDEHIDO	4170-30-3	A3	2	6	6	18
173	CRUFOMATO	299-86-5	A4	-	5	-	20
174	CUMENO	98-82-8	PIEL	50	245	75	365
175	--DIAMINO m-XILENO	1477-55-0	PIEL, P			-	0.1
176	DICLOROTETRAFLUOROETANO	76-14-2	A4	1000	7000	1250	8760
177	DICLORURO DE PROPILENO (1,2 dicloropropano)	78-87-5	A4	75	350	110	510
178	DIELDRIN	60-57-1	PIEL, A4	-	0.25	-	0.75
179	DIETILAMINA	109-89-7	PIEL, A4	10	30	25	75
180	DIETILEN TRIAMINA	111-40-0	PIEL	1	4.2	-	-

181	DIETILFTALATO	84-66-2		-	5	-	10
182	DIFENILAMINA	122-39-4	A4	-	10	-	20
183	DIFLUORODIBROMOMETANO	75-61-6		100	860	150	1290
184	DIFLUORURO DE OXIGENO	7783-41-7	P	-	-	0.05	0.1
185	DIFONATO			-	0.1	-	-
186	DIHIDROXIBENCENO (hidroquinona)	123-31-9	A3	-	2	-	-
187	DIISOBUTILCETONA (2,6-dimetil-4-heptanona)	108-83-8		25	145	-	-
188	DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO (isocianato de bisfenilmetileno, MDI)	101-68-8		0.02	0.2	-	-
189	DIISOCIANATO DE ISOFORONA	4098-71-9		0.01	0.09	-	-
190	DIISOPROPILAMINA	108-18-9	PIEL	5	20	-	-
191	2,4-DIISOCIANATO DE TOLUENO (TDI)	584-84-9	A4	0.02	0.14	-	-
192	N,N-DIMETILACETAMIDA	127-19-5	PIEL, A4	10	35	15	50
193	DIMETILAMINA	124-40-3	A4	10	18	-	-
194	DIMETILANILINA (N,N-dimetilanilina)	121-69-7	PIEL, A4	5	25	10	50
195	DIMETILBENCENO (xileno(o-,m-,p-isómeros))	1330-20-7; 95-47-6; 108-38-3; 106-42-3	A4	100	435	-	-
196	1,1-DIMETILHIDRACINA	57-14-7	PIEL, A3	0.5	1	1	2
197	DIMETILFORMAMIDA	68-12-2	PIEL, A4	10	30	20	60
198	DIMETILFTALATO	131-11-3		-	5	-	10
199	DIMETIL SULFATO (sulfato de dimetilo)	77-78-1	A3,PIEL	0.1	0.52	-	-
200	DIMETOXIMETANO (metilal)	109-87-5		1000	3100	-	-
201	2,4-D (ácido 2,4-dicloro fenoxiacético)	94-75-7	A4	-	10	-	20
202	D.D.T. (dicloro difenil tricloroetano)	50-29-3	A3	-	1	-	3
203	D.D.V.P. (diclorvos)	62-73-7	PIEL,A4	0.16	1.5	-	-
204	DECABORANO	17702-41-9	PIEL	0.05	0.3	0.15	0.9
205	DEMETON (systox)	8065-48-3	PIEL	0.01	0.1	0.03	0.3
206	DIETILAMINOETANOL	100-37-8	PIEL	10	50	-	-
207	DIAZINON	333-41-5	PIEL, A4	-	0.1	-	0.3
208	DIAZOMETANO	334-88-3	A2	0.2	0.4	-	-
209	DIBORANO	19287-45-7		0.1	0.1	-	-
210	1,2-DIBROMOETANO	106-93-4	PIEL, A3	-	-	-	-
211	2-N-DIBUTILAMINOETANOL	102-81-8	PIEL	0.5	3.5	-	-

212	DICICLOPENTAFENIL HIERRO	102-54-5		-	10	-	20
213	DICICLOPENTADIENO	77-73-6		5	30	-	-
214	DICLOROTETRA FLUOR ETANO	76-14-2	A4	1000	7000	-	-
215	DICROTOFOS (bidrin)	141-66-2	PIEL, A4	-	0.25	-	-
216	DICLOROACETILENO	7572-29-4	A3, P			0.1	0.4
217	o-DICLOROBENCENO	95-50-1	A4	50	300	-	-
218	p-DICLOROBENCENO	106-46-7	A3	75	450	110	675
219	DICLORODIFLUOROMETANO	75-71-8	A4	1000	4950	1250	6200
220	1,3-DICLORO- 5,5-DIMETILHIDANTOINA	118-52-5		-	0.2	-	0.4
221	1,1-DICLOROETANO	75-34-3	A4	200	810	250	1010
222	1,2-DICLOROETANO	107-06-2	A4	10	40	-	-
223	1,2-DICLOROETILENO	540-59-0		200	790	250	1000
224	DICLOROFLUOROMETANO	75-43-4		500	2100	-	-
225	1,1-DICLORO-1-NITROETANO	594-72-9		2	10	10	60
226	DINITROBENCENO (todos los isómeros)	528-29-0; 99-65-0; 100-25-4	PIEL	0.15	1	0.5	3
227	DINITRATO DE ETILENGLICOL	628-96-6	PIEL	0.05	0.3	0.1	0.6
228	DINITRO-o-CRESOL	534-52-1	PIEL	-	0.2	-	0.6
229	3,5-DINITRO o-TOLUAMIDA (dimitolmida)	148-01-6	A4	-	5	-	-
230	DINITROTOLUENO	25321-14-6	PIEL, A2	-	1.5	-	5
231	1,4-DIOXANO	123-91-1	PIEL	25	90	100	360
232	DIOXATION (delnov)	78-34-2	PIEL, A4	-	0.2	-	-
233	DIOXIDO DE AZUFRE	7446-09-5	A4	2	5	5	10
234	DIOXIDO DE CARBONO	124-38-9		5000	9000	15000	27000
235	DIOXIDO DE CLORO	10049-04-4		0.1	0.3	0.3	0.9
236	DIOXIDO DE NITROGENO	10102-44-0	A4	3	6	5	10
237	DIOXIDO DE TITANIO (como Ti)	13463-67-7	A4	-	10	-	20
238	DIOXIDO DE VINIL CICLOHEXANO	106-87-6	PIEL, A3	10	60	-	-
239	DIQUAT	2764-72-9	PIEL, (i), (j) A4	-	0.5	-	1
240	DI-sec- OCTIL FTALATO (di-2-etilhexil ftalato, DOP)	117-81-7	A3	-	5	-	10
241	DISOLVENTE DE HULE (nafta)	8030-30-6		400	1600	-	-
242	DISOLVENTE STODDARD (gas nafta)	8052-41-3		100	523	200	1050
243	DISULFIRAM	97-77-8	A4	-	2	-	3
244	DISULFOTON (disiston)	298-04-4		-	0.1	-	0.3

245	DISULFURO DE CARBONO	75-15-0	PIEL	10	30	-	-
246	DISULFURO DE PROPILALILO	2179-59-1		2	12	3	18
247	2,6-DITERBUTIL-p-CRESOL	128-37-0	A4	-	10	-	20
248	DIURON	330-54-1	A4	-	10	-	-
249	EMERY (esmeril)	1302-74-5	(e)	-	10	-	20
250	ENDOSULFAN	115-29-7	PIEL, A4	-	0.1	-	0.3
251	ENDRIN	72-20-8	PIEL, A4	-	0.1	-	0.3
252	EPICLORHIDRINA	106-89-8	PIEL	2	10	5	20
253	EPN	2104-64-5	PIEL, A4	-	0.5	-	2
254	ESTAÑO OXIDO Y COMPUESTOS INORGANICOS EXCEPTO Sn H_4 (como Sn)	7440-31-5		-	2	-	4
255	ESTAÑO, COMPUESTOS ORGANICOS (como Sn)	7440-31-5	PIEL, A4	-	0.1	-	0.2
256	ESTEARATO DE ZINC	557-05-1		-	10	-	20
257	ESTIBINA	7803-52-3		0.1	0.5	0.3	1.5
258	ESTIRENO (fenil etileno)	100-42-5	PIEL	50	215	100	425
259	ESTRICNINA	57-24-9		-	0.15	-	0.45
260	ETANO	74-84-0	(c)	-	-	-	-
261	ETANOLAMINA	141-43-5		3	8	6	15
262	ETANOTIOL (etil mercaptano)	75-08-1		0.5	1	-	-
263	ETER DICLOROETILICO	111-44-4	PIEL, A4	5	30	10	60
264	ETER DIGLICIDILO (DGE)	2238-07-5	A4	0.1	0.5	-	-
265	ETER ETILICO (éter dietílico)	60-29-7		400	1200	500	1500
266	ETER FENILICO (vapor)	101-84-8	A4	1	7	2	14
267	ETER FENILICO-DIFENILO MEZCLA (vapor)			1	7	-	-
268	ETER GLICIDIL ALILICO (AGE)	106-92-3		5	22	10	44
269	ETER GLICIDIL n-BUTILICO (BGE)	2426-08-6		25	135	-	-
270	ETER GLICIDIL ISOPROPILICO (IGE)	4016-14-2		50	240	75	360
271	ETER ISOPROPILICO	108-20-3		250	1050	310	1320
272	ETER METIL DIPROPILENGLICOL	34590-94-8	PIEL	100	60	150	900
273	ETIL AMIL CETONA (3-octanona)	541-85-5		25	130	-	-
274	ETILAMINA	75-04-7	PIEL	10	18	-	-
275	ETILBENCENO	100-41-4		100	435	125	545
276	ETIL BUTIL CETONA (3-heptanona)	106-35-4		50	230	75	345
277	ETILEN CLORHIDRINA (2-cloro etanol)	107-07-3	PIEL, P, A4	-	-	1	3
278	ETILEN DIAMINA (1,2-diaminoetano)	107-15-3	PIEL, A4	10	25	-	3

279	ETILENGLICOL (como aerosol)	107-21-1	P, A4	-	-	-	100
280	ETILENIMIDA	151-56-4	PIEL, A3	0.5	1	-	-
281	ETILENO	74-85-1	(c),A4	-	-	-	-
282	ETILIDEN DE NORBORNENO	16219-75-3	P	-	-	5	25
283	ETILMERCAPTANO	75-08-1		0.95	2	2	3
284	N-ETILMORFOLINA	100-74-3	PIEL	20	95	-	-
285	ETION (nialate)	563-12-2	PIEL	-	0.4	-	-
286	2-ETOXI-ETANOL	110-80-5	PIEL	50	185	100	370
287	2-ETOXI-ETIL ACETATO (acetato de cellosolve)	111-15-9	PIEL	50	270	100	540
288	p-FENILEN DIAMINA	106-50-3	A4	-	0.1	-	-
289	FENIL FOSFINA	638-21-1	P	-	-	0.05	0.25
290	FENIL GLICIDIL ETER	122-60-1	PIEL, A3	10	60	-	-
291	FENIL HIDRACINA	100-63-0	PIEL, A3	5	20	10	45
292	FENIL MERCAPTANO	108-98-5		0.5	2	-	-
293	FENOL	108-95-2	PIEL, A4	5	19	10	38
294	FENOTIACINA	92-84-2	PIEL	-	5	-	10
295	FENSULFOTION (dasanit)	115-90-2	A4	-	0.1	-	-
296	FERBAM	14484-64-1	A4	-	10	-	20
297	FERROVANADIO, POLVO	12604-58-9		-	1	-	3
298	FIBRA DE VIDRIO, POLVO			-	10	-	-
299	FLUOR	7782-41-4	A4	1	2	2	4
300	FLUOROACETATO DE SODIO	62-74-8	PIEL	-	0.05	-	0.15
301	FLUORURO (como F)	7781-41-4	A4	-	2.5	-	-
302	FLUORURO DE CARBONILO	353-50-4		2	5	5	15
303	FLUORURO DE PERCLORILO	7616-94-6		3	14	6	28
304	FLUORURO DE SULFURILO	2699-79-8		5	20	10	40
305	FORATO	298-02-2	PIEL	-	0.05	-	0.2
306	FORMALDEHIDO	50-00-0	A2, P	-	-	2	3
307	FORMAMIDA	75-12-7	PIEL	20	30	30	45
308	FORMIATO DE ETILO	109-94-4		100	300	150	450
309	FORMIATO DE METILO	107-31-3		100	250	150	375
310	FOSFATO DE DIBUTILO	107-66-4		1	5	2	10
311	FOSFATO DE TRIBUTILO	126-73-8		0.2	2.5	0.4	5
312	FOSFAMINA	7803-51-2		0.3	0.4	1	1
313	FOSFORO AMARILLO	7723-14-0		-	0.1	-	0.3
314	FOSFORO, PENTACLORURO DE	10026-13-8		0.1	1	-	-
315	FOSFORO, PENTASULFURO DE	1314-80-3		-	1	-	3

316	FOSFORO, TRICLORURO DE	7719-12-2		0.2	1.1	0.5	2.8
317	FTALATO DE DIBUTILO	84-74-2		-	5	-	10
318	m-FTALODINITRILO	626-17-5		-	5	-	-
319	FURFURAL	98-01-1	PIEL, A3	2	8	10	40
320	GAS LICUADO DE PETROLEO	68476-85-7		1000	1800	1250	2250
321	GLICERINA, NIEBLA	56-81-5	(i)	-	10	-	-
322	GLICIDOL	556-52-5	A3	25	75	100	300
323	GLUTARALDEHIDO	111-30-8	P	-	-	0.2	0.7
324	GRAFITO NATURAL	7782-42-5	(j)	-	2	-	-
325	GRAFITO SINTETICO		(j)	-	10	-	-
326	HAFNIO	7440-58-6		-	0.5	-	1.5
327	HELIO	7440-59-7	(c)	-	-	-	-
328	HEPTANO	142-82-5	PIEL	400	1600	500	2000
329	HEPTACLORO	76-44-8	PIEL, A3	-	0.5	-	2
330	HEXACLOROCICLOPENTADIENO	77-47-4	A4	0.01	0.1	0.03	0.3
331	HEXACLOROETANO	67-72-1	PIEL, A3	1	10	-	-
332	HEXACLORONAFTALENO	1335-87-1	PIEL	-	0.2	-	-
333	HEXAFLUOROACETONA	684-16-2	PIEL	0.1	0.7	0.3	2
334	n-HEXANO	110-54-3		50	176	-	-
	Y OTROS ISOMEROS			500	1760	1000	3500
335	2-HEXANONA (metilbutilcetona)	591-78-6	PIEL	5	20	-	-
336	HEXAFLUORURO DE SELENIO (como Se)	7783-79-1		0.05	0.4	-	-
337	HEXAFLUORURO DE AZUFRE	2551-62-4		1000	6000	1250	7500
338	HEXAFLUORURO DE TELURIO (como Te)	7783-80-4		0.02	0.2	-	-
339	HEXONA (metil isobutil cetona)	108-10-1		50	205	75	307
340	HEXILENGLICOL	107-41-5	P	-	-	25	125
341	HIDRACINA	302-01-2	PIEL, A3	0.1	0.1	-	-
342	HIDROXIDO DE CALCIO	1305-62-0		-	5	-	-
343	HIDROXIDO DE CESIO	21351-79-1		-	2	-	-
344	HIDROXIDO DE SODIO	1310-73-2	P	-	-	-	2
345	HIDROXIDO DE TRICICLOHEXILESTAÑO (pietran)	13121-70-5	A4	-	5	-	-
346	HIDROGENO	1333-74-0	(c)	-	-	-	-
347	HIDRURO DE LITIO	7580-67-8		-	0.025	-	-
348	HIERRO, SALES SOLUBLES (como Fe)			-	1	-	2
349	HUMOS DE SOLDADURA		B2	-	5	-	-

350	INDENO	95-13-6		10	45	15	70
351	INDIO Y COMPUESTOS (como In)	7440-74-6		-	0.1	-	0.3
352	ITRIO	7440-65-5		-	1	-	3
353	ISOCIANATO DE METILO	624-83-9	PIEL	0.02	0.05	-	-
354	ISOFORONA	78-59-1	P, A3	-	-	5	25
355	ISOPROPILAMINA	75-31-0		5	12	10	24
356	α-ISOPROPOXIFENILMETIL CARBAMATO (baygón)			-	0.05	-	2
357	LACTATO DE n-BUTILO	138-22-7		5	25	-	-
358	LINDANO	58-89-9	PIEL, A3	-	0.5	-	1.5
359	MADERA POLVO, MADERA DURA		A1	-	1	-	-
360	MADERA SUAVE			-	5	-	10
361	MAGNESITA	546-93-0	(e)	-	10	-	20
362	MALATHION	121-75-5	PIEL, A4	-	10	-	-
363	MANGANESO Y COMPUESTOS INORGANICOS (como Mn)	7439-96-5		-	0.2	-	-
	MANGANESO, HUMO (como Mn)			-	1	-	3
364	MERCURIO (compuestos de alquilos) (como Hg)	7439-97-6	PIEL	-	0.01	-	0.03
	MERCURIO (arilos como Hg)	7439-97-6		-	0.05	-	-
	MERCURIO (todas las formas inorgánicas incluyendo el metal)	7439-97-6	A4	-	0.05	-	-
365	METANO	74-82-8	(c)	-	-	-	-
366	METANOTIOL (metil mercaptano)	74-93-1		0.5	1	-	-
367	METIL AZINPHOS	86-50-0	PIEL, A4	-	0.2	-	0.6
368	METIL ACRILONITRILO	126-98-7	PIEL	1	3	2	6
369	METILACETILENO-PROPADIENO MEZCLA (MAPP)			1000	1800	1250	2250
370	METIL ACETILENO	74-99-7		1000	1650	1250	2040
371	METILAL (dimetoximetano)	109-87-5		1000	3100	1250	3878
372	METIL n-AMILCETONA (2-heptanona)	110-43-0		50	235	100	465
373	METILAMINA	74-89-5		10	12	-	-
374	METILEN bis (4-CICLOHEXILISOCIANATO)	5124-30-1		0.01	0.11	-	-
375	4,4'-METILEN bis (2-CLOROANILINA) (MOCA; MBOCA)	101-14-4	PIEL, A2	0.02	0.22	-	-
376	METIL BISFENIL ISOCIANATO (MDI)	101-68-8		0.005	0.051	-	-

377	METIL CICLOHEXANO	108-87-2		400	1600	500	2000
378	METIL CICLOHEXANOL	25639-42-3		50	235	75	350
379	METIL CLOROFORMO (1,1,1-tricloroetano)	71-55-6	A4	350	1900	450	2460
380	o-METILCICLOHEXANONA	583-60-8	PIEL	50	230	75	345
381	2-METILCICLOPENTADIENIL MANGANESO TRICARBONIL (como Mn)	12108-13-3	PIEL	-	0.2	-	0.6
382	α-METILESTIRENO	98-83-9		50	240	100	485
383	METIL DEMETON	8022-00-2	PIEL	-	0.5	-	1.5
384	METIL ETIL CETONA (2-butanona) (MEK)	78-93-3		200	590	300	885
385	METIL ISOBUTIL CETONA (hexona)	108-10-1		50	205	75	307
386	METIL ISOBUTIL CARBINOL (alcohol amil-metílico)	108-11-2	PIEL	25	100	40	165
387	METACRILATO DE METILO	80-62-6	A4	100	410	125	510
388	METIL HIDRACINA	60-34-4	PIEL, A3,	0.01	0.019	-	-
389	METIL ISOAMIL CETONA	110-12-3		100	475	-	-
390	METIL PARATHION	298-00-0	PIEL, A4	-	0.2	-	0.6
391	METHOMYL	16752-77-5	A4	-	2.5	-	-
392	METOXICHLOR	72-43-5	A4	-	10	-	-
393	2-METOXIETANOL (metil calloslove)	109-86-4	PIEL	25	80	35	120
394	MICA	12001-26-2	(j)	-	3	-	-
395	MOLIBDENO (como Mo)	7439-98-7					
	- COMPUESTOS SOLUBLES			-	5	-	10
	- COMPUESTOS INSOLUBLES			-	10	-	20
396	MONOCROTOPHOS (azodrín)	6923-22-4	PIEL, A4	-	0.25	-	-
397	MONOMETIL ANILINA	100-61-8	PIEL	2	9	-	-
398	MONOCLORURO DE AZUFRE	10025-67-9	P	-	-	1	6
399	MONOXIDO DE CARBONO	630-08-0		50	55	400	400
400	MORFOLINA	110-91-8	PIEL, A4	20	70	30	105
401	ß-NAFTIL AMINA	91-59-8	A1	-	-	-	-
402	NAFTALENO	91-20-3	A4	10	50	15	75
403	NEON	7440-01-9	(c)	-	-	-	-
404	NEGRO DE HUMO (negro de carbón)	1333-86-4	A4	-	3.5	-	7
405	NICOTINA	54-11-5	PIEL	-	0.5	-	1.5
406	NIQUEL (compuestos solubles) (como Ni)	7440-02-0		-	0.1	-	0.3
407	NIQUEL, METAL	7440-02-0		-	1	-	.

408	NIQUEL, SULFURO DE (humos y polvos)		A1	-	1	-	-
409	NITRATO DE n-PROPILO	627-13-4		25	105	40	170
410	p-NITRO ANILINA	100-01-6	PIEL, A4	1	6	-	-
411	NITRO BENCENO	98-95-3	PIEL, A3	1	5	2	10
412	p-NITRO CLORO BENCENO	100-00-5	PIEL, A3	-	1	-	2
413	NITRO-TRI- CLORO METANO (cloropicrina)	76-06-2	A4	0.1	0.7	-	-
414	4-NITRO DIFENILO	92-93-3	PIEL, A2	-	-	-	-
415	NITRO ETANO	79-24-3		100	310	150	465
416	NITRO GLICERINA	55-63-00	PIEL	0.05	0.5	0.1	1
417	NITRO METANO	75-52-5		100	250	150	375
418	NITRAPIRINA (2-cloro-6-(triclorometil) piridina)	1929-82-4	A4	20	100		
419	1-NITRO PROPANO	108-03-2	A4	25	90	35	135
420	2-NITRO PROPANO	79-42-9	A3	25	90	-	-
421	NITROTOLUENO (o, m, p)	88-72-2 99-08-1 99-99-0	PIEL	5	30	10	60
422	NONANO (todos sus isómeros)	111-84-2		200	1050	250	1300
423	OCTACLORO NAFTALENO	2234-13-1	PIEL	-	0.1	-	0.3
424	OCTANO	111-65-9		300	1450	375	1800
425	OXIDO DE ALUMINIO	1344-28-1	(e), A4		10		
426	OXIDO DE BORO	1303-86-2		-	10	-	20
427	OXIDO DE CADMIO, HUMO (como Cd)	1306-19-0	A2,P			-	0.05
428	OXIDO DE CALCIO	1305-78-8		-	2	-	-
429	OXIDO DE DIFENILO CLORADO	31242-93-0		-	0.5	-	2
430	OXIDO DE ETILENO	75-21-8	A2	1	2	-	-
431	OXIDO DE ESTAÑO	7440-31-5		-	10	-	20
432	OXIDO DE HIERRO (Fe_2O_3 como Fe)	1309-37-1	B2, (i) A4	-	5	-	10
433	OXIDO DE MAGNESIO, HUMO (como Mg)	1309-48-4		-	10	-	-
434	OXIDO NITRICO	10102-43-9		25	30	35	45
435	OXIDO DE PROPILENO (1,2-epoxipropano)	75-56-9	A3	20	50	-	-
436	OXIDO DE ZINC, HUMO	1314-13-2		-	5	-	10
437	OXIDO DE ZINC, POLVOS	1314-13-2	(e)	-	10	-	
438	OZONO	10028-15-6	P	-	-	0.1	0.2
439	PARAFINA, HUMOS	8002-74-2		-	2	-	6
440	PARAQUAT	4685-14-7					

	Como polvo total			-	0.5	-	-
	Fracción respirable				0.1	-	-
441	PARATHION	56-38-2	PIEL, A4	-	0.1	-	0.3
442	PARTICULAS POLICICLICAS DE HIDROCARBUROS AROMATICOS	65996-93-2	A1	-	0.02	0.015	0.03
443	PENTABORANO	19624-22-7		0.005	0.01	0.015	0.03
444	PENTACARBONILO DE HIERRO (como Fe)	13463-40-6		0.1	0.2	0.2	0.4
445	PENTACLOROFENOL	87-86-5	PIEL, A3	-	0.5	-	1.5
446	PENTACLORO NAFTALENO	1321-64-8	PIEL	-	0.5	-	2
447	PENTAERITRITOL	115-77-5		-	10	-	20
448	PENTAFLUORURO DE AZUFRE	5714-22-7	P	-	-	0.025	0.25
449	PENTAFLUORURO DE BROMO	7789-30-2		0.1	0.7	0.3	2
450	PENTANO	109-66-0		600	1800	760	2250
451	2-PENTANONA	107-87-9		200	700	-	-
452	PERCLOROETILENO (tetracloroetileno)	127-18-4	A3	100	670	200	1340
453	PERCLOROMETIL MERCAPTANO	594-42-3		0.1	0.8	-	-
454	PERLITA	93763-70-3	(e), A4	-	10	-	-
455	PEROXIDO DE BENZOILO	94-36-0	A4	-	5	-	-
456	PEROXIDO DE HIDROGENO	7722-84-1	A3	1	1.5	2	3
457	PEROXIDO DE METIL ETIL CETONA	1338-23-4	P	-	-	0.2	1.5
458	PHOSDRIN (mevinphos)	7786-34-7	PIEL	0.01	0.1	0.03	0.3
459	PICLORAM	1918-02-1	A4	-	10	-	20
460	PIRETRUM	8003-34-7	A4	-	5	-	10
461	PIRIDINA	110-86-11		5	15	10	30
462	2-PIVALIL-1,3-INDANDIONA (pindona)	83-26-1		-	0.1	-	0.3
463	PLATA	7440-22-4					
	METAL	7440-22-4		-	0.1	-	-
	COMPUESTOS SOLUBLES (como Ag)	7440-22-4		-	0.01	-	-
464	PLATINO sales solubles (como Pt)	7440-06-4		-	0.002	-	-
465	PLOMO, POLVOS INORGANICOS, HUMOS Y POLVOS (como Pb)	7439-92-1	A3	-	0.15	-	-
466	PROPANO	74-98-6	(c)	-	-	-	-
467	PROPILENO	115-07-1	A4, (c)	-	-	-	-
468	PROPILENIMINA	75-55-8	PIEL, A3	2	5	-	-
469	QUINONA (p-benzoquinona)	106-51-4		0.1	0.4	0.3	1

470	RESINA (productos de la pirólisis de las varillas de soldadura como formaldehído)	8050-09-7		-	0.1	-	-
471	RESORCINOL	108-46-3	A4	10	45	20	90
472	RODIO, METAL, HUMOS Y POLVO (como Rh)	7440-16-6	A4	-	1	-	
473	RODIO, SALES SOLUBLES (como Rh)	7440-16-6	A4	-	0.01	-	-
474	RONNEL	299-84-3	A4	-	10	-	-
475	ROTENONA	83-79-4	A4	-	5	-	10
476	SACAROSA	57-50-1	A4	-	10	-	20
477	SELENIO COMPUESTOS (como Se)	7782-49-2		-	0.2	-	-
478	SELENIURO DE HIDROGENO	7783-07-5		0.05	0.2	-	-
479	SILANO (tetrahidruro de silicio)	7803-62-5		5	7	-	-
480	SILICATO DE CALCIO	1344-95-2	A4, (e)	-	10	-	-
481	SILICATO DE ETILO	78-10-4		10	85	30	255
482	SILICATO DE METILO	681-84-5		1	6	5	30
483	SILICE AMORFA						
	GEL DE SILICE	112926-00-8			10	-	-
	SILICE FUNDIDA	60676-86-0	(j)	-	0.1		-
	SILICE, HUMOS	69012-64-2	(j)	-	2	-	-
	SILICE PRECIPITADA	112926-00-8		-	10	-	-
	TIERRA DE DIATOMEAS (sin calcinar)	61790-53-2	(e)	-	10	-	-
	PARTICULAS INHALABLES		(e)	-	10	-	-
	PARTICULAS RESPIRABLES		(e)	-	3	-	-
484	SILICE CRISTALINA						
	CRISTOBALITA	14464-46-1	(j)	-	0.05	-	-
	CUARZO	14808-60-7	(j)	-	0.1	-	-
	TRIDIMITA	15468-32-3	(j)	-	0.05	-	-
	TRIPOLI (contenido respirable de polvo de cuarzo)	1317-95-9	(j)	-	0.1	-	-
485	SILICIO	7440-21-3	(e)	-	10	-	20
486	SOAPSTONE						
	POLVOS INHALABLES		(e)	-	6	-	-
	POLVOS RESPIRABLES		(j)	-	3	-	-
487	SUBTILICINAS (enzimas proteolíticas como enzima cristalina 100% pura)		(m),P	-		-	0.00006
488	SULFAMATO DE AMONIO (ammate)	7773-06-0		-	10	-	20
489	SULFOTEP	3689-24-5	PIEL, A4	-	0.2	-	0.6

490	TALCO (sin fibras de asbesto)	14807-96-6	A4, (j)	-	2	-	-
	TALCO (con fibras de asbesto, usar los límites para asbesto)			-	-	-	-
491	TALIO, COMPUESTOS SOLUBLES (como Ta)	7740-28-0	PIEL	-	0.1	-	-
492	TANTALO	7440-25-7		-	5	-	10
493	TELURIO Y COMPUESTOS (como Te)	13494-80-9		-	0.1	-	-
494	TELURIO DE BISMUTO (como Bi_2Te_3)	1304-82-1	A4	-	10	-	20
	TELURURO DE BISMUTO (contaminado con Se)		A4	-	5	-	10
495	TEPP	107-49-3	PIEL	0.004	0.05	-	-
496	p-ter-BUTIL TOLUENO	98-51-1		10	60	20	120
497	TERFENILOS	26140-60-3	P	-	-	0.5	-
498	TERFENILOS HIDROGENADOS	61788-32-7		0.5	5	-	-
499	TETRABORATOS, SALES DE SODIO	1303-96-4					
	- ANHIDRO			-	1	-	-
	- DECAHIDRATADO			-	5	-	-
	- PENTAHIDRATADO			-	1	-	-
500	TETRABROMURO DE ACETILENO	79-27-6		1	15	1.5	20
501	TETRABROMURO DE CARBONO	558-13-4		0.1	1.4	0.3	4
502	1,1,1,2-TETRACLORO-2,2-DIFLUOROETANO	76-11-9		500	4170	626	5210
503	1,1,2,2-TETRACLORO-1,2-DIFLUOROETANO	76-12-0		500	4170	625	5210
504	TETRACLORO NAFTALENO	1335-88-2		-	2	-	4
505	1,1,2,2-TETRACLOROETANO	79-34-5	PIEL, A4	5	35	10	70
506	TETRACLOROETILENO (percloroetileno)	127-18-4	A3	200	1250	-	-
507	TETRACLORURO DE CARBONO	56-23-5	PIEL, A2	5	30	20	126
508	TETRAETILO DE PLOMO (como Pb)	78-00-2	PIEL, (o)	-	0.1	-	0.3
509	TETRAFLUORURO DE AZUFRE	7783-60-0	P	-	-	0.1	0.4
510	TETRAHIDROFURANO	109-99-9		200	590	250	735
511	TETRAHIDRURO DE GERMANIO	7782-65-2		0.2	0.6	0.6	1.8
512	TETRAMETILO DE PLOMO (como Pb)	75-74-1	PIEL, (o)	-	0.15	-	0.5
513	TETRAMETIL SUCCINO NITRILO	3333-52-6	PIEL	0.5	3	2	9
514	TETRANITRO METANO	509-14-8	A3	1	8	-	-
515	TETRIL (2,4,6-trinitrofenilmetil-nitramina)	479-45-8		-	1.5	-	3

516	THIRAM	137-26-8	A4	-	1	-	-
517	4,4'-TIOBIS (6-ter-BUTIL-m-CRESOL)	96-69-5		-	10	-	20
518	TOLUENO	108-88-3	PIEL, A4	50	188	-	-
519	o-TOLUIDINA	95-53-4	PIEL, A3	5	22	-	-
520	TOXAFENO (CANFENO CLORADO)	8001-35-2	PIEL, A3	-	0.5	-	-
521	TRIBROMURO DE BORO	10294-33-4	P	-	-	1	10
522	TRICARBONIL CICLOPENTADIENIL MANGANESO (como Mn)	12079-65-1	PIEL	-	0.1	-	-
523	1,2,4-TRICLOROBENCENO	120-82-1	P	-	-	5	40
524	1,1,2-TRICLOROETANO	79-00-5	PIEL, A4	10	45	20	30
525	1,1,1-TRICLOROETANO (metil cloroformo)	71-55-6	A4	350	1900	450	2460
526	TRICLOROETILENO	79-01-6	A5	100	535	200	1080
527	TRICLORO FLUOROMETANO	75-69-4	P, A4	-	-	1000	5600
528	TRICLORO NAFTALENO	1321-65-9	PIEL	-	5	-	10
529	1,2,3-TRICLORO PROPANO	96-18-4	PIEL, A3	50	300	75	450
530	1,1,2-TRICLORO 1,2,2-TRIFLUOROETANO	76-13-1	A4	1000	1600	1250	9500
531	TRIETILAMINA	121-44-8	PIEL, A4	25	100	40	160
532	TRIFENILFOSFATO	115-86-6	A4	-	3	-	6
533	TRIFLUORO BROMO METANO	75-63-8		1000	6100	1200	7200
534	TRIFLUORURO DE BORO	7637-07-2	P	-	-	1	3
535	TRIFLUORURO DE CLORO	7790-91-2	P	-	-	0.1	0.4
536	TRIFLUORURO DE NITROGENO	7783-54-2		10	30	15	45
537	TRIMETIL BENCENO	25551-13-7		25	125	35	170
538	TRIMETIL FOSFITO	121-45-9		2	10	5	25
539	2,4,6-TRINITRO FENIL METIL-NITRAMINA	479-45-8		-	1.5	-	-
540	2,4,6-TRINITRO FENOL (ácido pícrico)	88-89-1		-	0.1	-	0.3
541	2,4,6-TRINITROTOLUENO (TNT)	118-96-7	PIEL	-	0.5	-	3
542	TRI-O-CRESILO FOSFATO	78-30-8	PIEL, A4	-	0.1	-	0.3
543	TRIOXIDO DE ANTIMONIO (uso-manipulación, como Sb)	1309-64-4	A2	-	0.5	-	-
544	TRIOXIDO DE ANTIMONIO (producción)	1309-64-4	A2	-	1	-	-
545	TRIIXIDO DE ARSENICO (producción)		A1	-	0.5	-	-
546	TETRAOXIDO DE OSMIO (como Os)	20816-12-0		0.0002	0.002	0.0006	0.006

547	TUNGSTENO Y COMPUESTOS (como W):	7440-33-7					
	-SOLUBLES			-	1	-	3
	-INSOLUBLES			-	5	-	10
548	URANIO (NATURAL) COMPUESTOS SOLUBLES E INSOLUBLES	7440-61-1	A1	-	0.2	-	0.6
549	VALERALDEHIDO	110-62-3		50	175	-	-
550	PENTOXIDO DE VANADIO (V_2O_5) POLVOS RESPIRABLES Y HUMOS	1314-62-1	A4	-	0.5	-	-
551	VIDRIO, FIBRA DE (polvo)			-	10	-	-
552	VINIL TOLUENO	25013-15-4	A4	50	240	100	485
553	VM Y NAPHTA	8032-32-4	A3	300	1350	400	1800
554	WARFARIN	81-81-2		-	0.1	-	0.3
555	XILENO (o-m-p-isómeros)	1330-20-7 95-47-6 108-38-3 106-42-3	A4	100	435	150	655
556	XILIDENA	1300-73-8	PIEL, A3	0.5	25	-	-
557	YESO (gypsum, plaste de París, sulfato de calcio)	7778-18-9	(e)	-	10	-	
558	YODO	7553-56-2	P	-	-	0.1	1
559	YODOFORMO	75-47-8		0.6	10	1	20
560	YODURO DE METILO	74-88-4	PIEL	2	10	5	30
561	ZIRCONIO, COMPUESTOS (como Zi)	7440-67-7	A4	-	5	-	10

I.1.1 Connotaciones y notas de la tabla I.1

a) A1, A2, A3, A4 y A5: se refieren al apartado I.2 clasificación de cancerígenos;

b) B1 y B2: se refieren al apartado I.3 sustancias de composición variable;

c) P: cuando aparece esta connotación, el valor de la última columna, LMPE-CT o Pico, se refiere al valor Pico; cuando no aparezca, el valor de la última columna se refiere al valor LMPE-CT;

d) PIEL: es una connotación que se agrega a algunos compuestos para identificar qué contaminante del medio ambiente puede ser absorbido a través de la piel, las membranas mucosas o los ojos en cantidades significativas, incrementando el riesgo por la exposición a ese contaminante del medio ambiente;

e) asfixiante simple: no puede ser recomendado un LMPE para cada asfixiante simple debido a que el factor limitante es el oxígeno disponible. El contenido mínimo de oxígeno debe ser 19.5% en volumen bajo presión atmosférica normal, equivalente a una presión parcial del oxígeno de 19.49 kPa equivalente a 146.25 mmHg. Las atmósferas deficientes en oxígeno no proporcionan advertencias adecuadas ya que la mayoría de los asfixiantes simples son inodoros. Varios asfixiantes simples presentan peligro de explosión. Este factor debe considerase al limitar la concentración del asfixiante;

f) NEOM: partículas que no están clasificadas de otra manera;

g) valores para partículas inhalables, de acuerdo al procedimiento 53 del Apéndice II, que no contenga asbesto y menos del 1% de sílice;

h) fibras;

i) el valor es para la materia particulada conteniendo menos de 5% de sílice cristalina, la evaluación debe hacerse con respecto al LMPE-PPT de 0.1 mg/m^3 para el cuarzo respirable. La concentración de las partículas respirables para la aplicación de este límite se ha de determinar en base a la fracción que pase un selector de tamaño de partícula con las características del apartado I.5;

j) partículas inhalables, de acuerdo al procedimiento 53 del Apéndice II;

k) estos LMPE son para las partículas respirables de acuerdo al procedimiento 68 del Apéndice II de las partículas de las sustancias enlistadas; la concentración de polvos respirables para la aplicación de este límite, se determina con la fracción que pasa por un selector de tamaño con las características definidas en el apartado I.3;

l) basado en muestreo de alto volumen;

m) para mayor protección del trabajador se requiere un monitoreo biológico;

n) pelusas libres medidas por el método aprobado para medir el polvo del algodón.

Nota: las connotaciones y notas se tomaron de la publicación de los valores máximos permisibles (TLV´s) de la American Conference of Governamental Industrial Higienists (ACGIH).

I.2 Clasificación de carcinógenos.

Las sustancias carcinógenas son aquellas que producen cáncer y se clasifican en 5 niveles:

A1 Carcinógeno humano confirmado.

El agente es carcinógeno para los humanos, basado en evidencias de estudios epidemiológicos o evidencias clínicas convincentes en humanos expuestos. A los trabajadores expuestos a carcinógenos A1 sin límite máximo permisible de exposición, se les debe suministrar equipo de protección personal para reducir al mínimo posible la exposición. Para los carcinógenos A1 con límite máximo permisible de exposición se debe controlar cuidadosamente la exposición de los trabajadores por todas las vías de ingreso para mantener esta exposición lo más abajo posible de dicho límite.

A2 Carcinógeno humano sospechoso.

El agente es carcinógeno en animales de experimentación, por vías de administración, en órganos o tejidos o por mecanismos que se consideran relevantes para la exposición del trabajador. Los estudios epidemiológicos son contradictorios e insuficientes para confirmar un incremento en el riesgo de cáncer en humanos expuestos. Para los A2 se debe controlar cuidadosamente la exposición de los trabajadores por todas las vías de ingreso para mantener esta exposición lo más abajo posible de dicho límite.

A3 Carcinógeno en animales.

El agente es carcinógeno en animales de experimentación a dosis relativamente altas, por vías de administración en órganos, tejidos o por mecanismos que no son considerados relevantes para el trabajador expuesto. Los estudios epidemiológicos disponibles no confirman un aumento en el riesgo de cáncer en humanos expuestos. La evidencia sugiere que no es probable que el agente cause cáncer en humanos excepto bajo vías o niveles de exposición poco comunes e improbables. Para los A3 se debe controlar cuidadosamente la exposición de los trabajadores por todas las vías de ingreso para mantener esta exposición lo más abajo posible de dicho límite.

A4 No clasificado como carcinógeno en humano.

Los datos son insuficientes para clasificar al agente en términos de su carcinogenicidad en humanos o en animales.

A5 No sospechoso como carcinógeno humano.

El agente no es sospechoso de ser un carcinógeno humano basado en estudios epidemiológicos en humanos. Estos estudios tienen el seguimiento suficiente, historias confiables de exposición, dosis suficientemente elevadas y pruebas estadísticas con suficiente potencia para concluir que la exposición al agente no conlleva a un riesgo significativo de cáncer para los humanos. Las evidencias sugieren que la ausencia de carcinogenicidad en animales de experimentación pueden considerarse, siempre y cuando estén apoyadas en otros datos relevantes.

I.3 Sustancias de composición variable.

Las sustancias de composición variable se clasifican en dos tipos:

B1 Productos de la descomposición del politetrafluoretileno.

La descomposición térmica de la cadena de fluorocarburos en el aire, provoca la formación de productos oxidados que contienen carbono, flúor y oxígeno. Dado que estos productos se descomponen en parte por hidrólisis en solución alcalina, se pueden determinar cuantitativamente en el aire como

fluoruro con objeto de dar un índice de exposición. Actualmente no existen LMPE para los productos de descomposición de los fluorocarburos.

B2 Humos de soldadura.

Se clasifican como NEOM y la composición y cantidad de los humos y el total de partículas dependen de la aleación a soldar y del proceso y los electrodos que se usan. No se puede realizar un análisis confiable de los humos sin tomar en cuenta la naturaleza del proceso y el sistema de soldadura objeto del examen. Las aleaciones y los metales reactivos tales como el aluminio y titanio, se deben soldar con arco en una atmósfera inerte, por ejemplo de argón. Este tipo de soldadura origina una cantidad relativamente pequeña de humos, pero genera una radiación intensa que puede producir ozono. Para soldar aceros con arco se emplean procesos similares, que también originan un nivel relativamente bajo de humos. También se sueldan con arco aleaciones de hierro en entornos oxidantes, lo que genera una cantidad considerable de humos y puede producir monóxido de carbono en lugar de ozono. Generalmente, tales humos se componen de partículas discretas de escorias amorfas que contienen hierro, manganeso, sílice y otros elementos constituyentes metálicos según las aleaciones de que se trate. Cuando se sueldan con arco aceros inoxidables, en los humos se encuentran compuestos de cromo y níquel. El recubrimiento y el núcleo fundente de algunos electrodos contienen fluoruros, por lo que los humos desprendidos de ellos pueden contener una cantidad significativamente mayor de fluoruros que de óxidos.

Debido a estos factores, en la mayoría de los casos de soldadura con arco, se deben verificar los elementos individuales que puedan estar presentes para determinar si se sobrepasan los límites máximos permisibles de exposición de cada uno. Las conclusiones basadas en la concentración de partículas NEOM de humos son generalmente adecuadas si el núcleo o revestimiento del electrodo no contienen elementos tóxicos ni conduce a la formación de gases tóxicos. En tal caso, se deben comparar los resultados contra el LMPE para partículas NEOM de 5 mg/m^3.

I.4 Límites máximos permisibles de exposición para mezclas.

I.4.1 Efecto aditivo.

Cuando estén presentes dos o más sustancias que actúen sobre el mismo sistema u órganos, se debe considerar principalmente su efecto combinado más que cualquier efecto que puedan ejercer dichas sustancias por separado; si no existe información contraria, los efectos deben considerarse como aditivos, la suma no debe ser mayor que 1. Es decir:

$$\frac{C_1}{\text{LMPE - PPT}_1} + \frac{C_2}{\text{LMPE - PPT}_2} + \ldots + \frac{C_n}{\text{LMPE - PPT}_n} \leq 1$$

donde:

C es la medida de la concentración de los contaminantes del medio ambiente laboral y el subíndice la correlaciona con cada uno de los LMPE-PPT.

Ejemplo:

En un ambiente de trabajo se encontró que el aire contiene 400 ppm de acetona (LMPE-PPT 1000 ppm), 150 ppm de acetato de sec-butilo (LMPE-PPT 200 ppm), y 100 ppm de metil etil cetona (LMPE-PPT 200 ppm).

$$\frac{400}{1000} + \frac{150}{200} + \frac{100}{200} = 0.40 + 0.75 + 0.5 = 1.65 > 1$$

por lo tanto se rebasa el LMPE-PPT de la mezcla.

I.4.2 Caso especial del efecto aditivo.

Cuando la fuente de contaminación es una mezcla líquida y se presume que la proporción de contaminantes ambientales es similar a la composición del material original, el LMPE se expresa con la siguiente fórmula:

$$\text{LMPE}_{(\text{mezcla})} = \frac{1}{\frac{f_1}{\text{LMPE}_1} + \frac{f_2}{\text{LMPE}_2} + \frac{f_3}{\text{LMPE}_3} + \ldots . \frac{f_n}{\text{LMPE}_n}}$$

donde:

f es la composición porcentual en peso del componente y el subíndice la correlaciona con cada uno de los LMPE expresado en mg/m^3.

Para evaluar el cumplimiento con el LMPE de la mezcla, los instrumentos de muestreo en campo se deben de calibrar en el laboratorio para tener respuesta específica a esta mezcla aire-vapor en forma cualitativa y cuantitativa, y también a concentraciones fraccionadas de esta mezcla. Ejemplo: ½ del LMPE; 1/10 del LMPE; 2 veces el LMPE; 10 veces el LMPE, etc.

Ejemplo:

Se tiene una mezcla líquida que contiene:

50% de heptano con LMPE-PPT = 400 ppm

30% de metil cloroformo con LMPE-PPT = 350 ppm

20% de percloroetileno con LMPE-PPT = 100 ppm

fórmulas de conversión $1\,ppm = (\frac{24.45}{PM})\ mg/m^3$

para heptano PM = 100

$$mg/m^3 = (\frac{100}{24.45})\ 400\ ppm = 1640$$

para metil cloroformo PM = 133.5

$$mg/m^3 = (\frac{133.5}{24.45})\ 350\ ppm = 1910$$

para percloroetileno PM = 166

$$mg/m^3 = (\frac{166}{24.45})\ 100\ ppm = 678.93$$

y se asume que la mezcla se evapora totalmente:

$$LMPE_{(mezcla)} = \frac{1}{\frac{0.5}{1640} + \frac{0.3}{1910} + \frac{0.2}{678.93}}$$

$$= \frac{1}{0.0003 + 0.00016 + 0.0002945} = 1322.2266\ mg/m^3$$

de esta mezcla

el 50% o (1322.2266) (0.5) = 661.1133 mg/m^3 es de heptano

el 30% o (1322.2266) (0.3) = 396.668 mg/m^3 es de metil cloroformo

el 20% o (1322.2266) (0.2) = 264.4453 mg/m^3 es de percloroetileno

Estos valores se convierten a ppm de la siguiente manera:

heptano (661.1133 mg/m^3) (0.24) = 158.667 ppm

metil cloroformo (396.6680 mg/m^3) (0.18) = 71.40 ppm

percloroetileno (264.4453 mg/m^3) (0.15) = 39.666 ppm

LMPE-PPT de la mezcla = 158.667 + 71.40 + 39.666 = 269.7337 ppm

I.5 Efectos independientes.

Cuando los efectos principales de los distintos contaminantes presentes en el medio ambiente de trabajo no son aditivos sino independientes, se pueden hacer excepciones a esta regla, como ocurre cuando los distintos componentes de la mezcla producen efectos puramente locales en distintos órganos del cuerpo.

En tales casos se rebasa el LMPE cuando por lo menos un término de la misma serie tiene un valor mayor que la unidad, por lo que se debe cumplir con:

$$\frac{C_1}{LMPE_1} \leq 1\ ,\ \frac{C_2}{LMPE_2} \leq 1\ ,\ldots \frac{C_n}{LMPE_n} \leq 1$$

Ejemplo:

Una mezcla de contaminantes contiene 0.15 mg/m^3 de plomo (LMPE-PPT = 0.15 mg/m^3) y 0.7 mg/m^3 de ácido sulfúrico (LMPE-PPT = 1 mg/ m^3)

$$\frac{0.15}{0.15} = 1\ ,\quad \frac{0.7}{1} = 0.7$$

por lo que no se rebasa el LMPE-PPT

I.6 Efectos sinérgicos.

Con algunas combinaciones de contaminantes del medio ambiente laboral, pueden darse efectos de acción sinérgica o potencializadora. En tales casos, por el momento deben ser determinados individualmente. Estos contaminantes potenciadores o sinérgicos no son necesariamente nocivos por sí mismos. También es posible potenciar los efectos de la exposición a dichos contaminantes por vías de ingreso diferentes a la inhalación, por ejemplo, la ingestión de alcohol y la inhalación de un narcótico como el tricloroetileno.

El efecto sinérgico se presenta de manera característica a concentraciones altas y con menor probabilidad si son bajas.

Ejemplos de procesos típicamente asociados a dos o más contaminantes ambientales nocivos, son la soldadura, voladura con explosivos, pintura, laqueado, ciertas operaciones de fundición, los humos de escape de los motores de diesel y de gasolina, entre otros.

I.7 Partículas no especificadas de otra manera (NEOM).

Son aquellas partículas para las que no existe evidencia de efectos tóxicos específicos. Estas partículas llamadas comúnmente "partículas molestas" no causan fibrosis o efectos sistémicos; sin embargo, no pueden ser consideradas biológicamente inertes ya que a altas concentraciones han sido asociadas con proteinosis alveolar y a bajas concentraciones pueden inhibir la eliminación de partículas tóxicas en los pulmones al disminuir la movilidad de los macrófagos alveolares.

Por lo anterior, el término NEOM se utiliza para enfatizar que todos los materiales son potencialmente tóxicos y evitar que se concluya que estas partículas son inocuas a cualquier concentración. Las partículas identificadas bajo este rubro no deberán contener fibras de asbesto o más de 1% de sílice cristalina.

Los límites máximos permisibles de exposición a NEOM en su fracción inhalable de acuerdo al procedimiento 53 del Apéndice II, será de 10 mg/m^3 y para la fracción respirable de acuerdo al procedimiento 68 del Apéndice II será de 5 mg/m^3.

Para cumplir con los LMPE establecidos en esta Norma, la fracción inhalable de acuerdo al procedimiento 53 del Apéndice II, consistirá en aquellas partículas capturadas de acuerdo con el procedimiento.

La fracción respirable consiste en aquellas partículas capaces de ser capturadas de acuerdo con la siguiente eficiencia de recolección:

$$SR\ (d) = SI(d)[1-F_{(x)}]$$

donde:

SR (d) es la eficiencia de recolección para partículas con diámetro aerodinámico, en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**m, (d).

$$SI\ (d) = 50\%\ (1+e^{(-0.06d)})$$

$F_{(x)}$ es la función de probabilidad acumulada de una variable normal estandarizada, x

$$x = \ln(d/4.25) / \ln(1.5)$$

ln es el logaritmo natural

e es la constante de Neper = 2.718

La eficiencia de recolección representativa de varios tamaños de partículas para cada una de las masas de fracciones respectivas se ilustran en las tablas I.2 y I.3.

TABLA I.2
FRACCION RESPIRABLE

Partícula aerodinámica diámetro (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.m)	Eficiencia de recolección
0	100
1	97
2	91
3	74
4	50
5	30
6	17
7	9
8	5
10	1

TABLA I.3
FRACCION INHALABLE

Partícula aerodinámica diámetro (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.m)	Eficiencia de recolección
0	100
1	97
2	94
5	87
10	77
20	65
30	58
40	54.5
50	52.5
100	50

APENDICE II
PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACION DE SUSTANCIAS QUIIMICAS EN EL MEDIO AMBIENTE LABORAL

INDICE

NUMERO	PROCEDIMIENTO
001	DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.
002	DETERMINACION DE ACROLEINA EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO.
003	DETERMINACION DE PLOMO Y COMPUESTOS INORGANICOS DE PLOMO EN AIRE-METODO DE ABSORCION ATOMICA.

004 DETERMINACION DE NIEBLA DE ACEITE MINERAL EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE FLUORESCENCIA.

005 DETERMINACION DE MONOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO ELECTROQUIMICO.

006 DETERMINACION DE FORMALDEHIDO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO.

007 DETERMINACION DE TETRACLORURO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

008 DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN AIRE-METODO DE MUESTREO PERSONAL.

009 DETERMINACION DE ACETONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

010 DETERMINACION DE CLOROFORMO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

011 DETERMINACION DE DIOXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

012 DETERMINACION DE 2-BUTANONA (METIL ETIL CETONA) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

013 DETERMINACION DE DICLORURO DE ETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

014 DETERMINACION DE TRICLOROETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

015 DETERMINACION DE BENCENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

016 DETERMINACION DE TETRACLOROETILENO (PERCLOROETILENO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

017 DETERMINACION DE XILENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

018 DETERMINACION DE FIBRAS DE ASBESTO SUSPENDIDAS EN AIRE-METODO DE MICROSCOPIA.

019 DETERMINACION DE ESTIRENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

020 DETERMINACION DE TOLUENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

021 DETERMINACION DE SILICE LIBRE EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.

022 DETERMINACION DE CLORURO DE METILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

023 DETERMINACION DE ACIDO SULFURICO EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.

024 DETERMINACION DE CLORO EN AIRE–METODO COLORIMETRICO.

025 DETERMINACION DE AMONIACO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

026 DETERMINACION DE ALCOHOL ETILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

027 DETERMINACION DE ACIDO CLORHIDRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

028 DETERMINACION DE FENOL EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

029 DETERMINACION DE DIOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

030 DETERMINACION DE ACRILONITRILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

031 DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.

032 DETERMINACION DE OXIDO DE PROPILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

033 DETERMINACION DE ACIDO NITRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

034 DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

035 DETERMINACION DE ACIDO FOSFORICO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.

036 DETERMINACION DE BUTADIENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

037 DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

038 DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

039 DETERMINACION DE CLOROBENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

040 DETERMINACION DE HIDROXIDO DE SODIO EN AIRE–METODO POTENCIOMETRICO.

041 DETERMINACION DE CROMO METALICO Y SUS COMPUESTOS INSOLUBLES EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA.

042 DETERMINACION DE ALCOHOL ISOBUTILICO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

043 DETERMINACION DE ALCOHOL N-BUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

044 DETERMINACION DE ALCOHOL ISOPROPILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

045 DETERMINACION DE CICLO HEXANOL EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

046 DETERMINACION DE ACRILATO DE METILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

047 DETERMINACION DE ACRILATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

048 DETERMINACION DE ACETATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

049 DETERMINACION DE ANILINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

050 DETERMINACION DE NITROTOLUENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

051 DETERMINACION DE SUSTANCIAS QUIMICAS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

052 DETERMINACION DE METALES EN AIRE-METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

053 DETERMINACION DE POLVOS TOTALES EN AIRE-METODO DE DETERMINACION GRAVIMETRICO.

054 DETERMINACION DE ACETATO DE VINILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

055 DETERMINACION DE DIMETIL AMINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

056 DETERMINACION DE ANHIDRIDO MALEICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

057 DETERMINACION DE ISOPROPANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

058 DETERMINACION DE FTALATO DE OCTILO (FTALATO DE DI-2 ETIL HEXILO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

059 DETERMINACION DE METIL AMINAS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

060 DETERMINACION DE 1-NAFTIL AMINAS Y 2-NAFTIL AMINAS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

061 DETERMINACION DE TETRAHIDROFURANO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

062 DETERMINACION DE EPICLOROHIDRINA (1-CLORO,-2-3 EPOXIPROPANO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

063 DETERMINACION DE NITROPROPANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

064 DETERMINACION DE HEXANONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

065 DETERMINACION DE ACRILATOS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

066 DETERMINACION DE 2-ETIL-HEXANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

067 DETERMINACION DE O-CLORO FENOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

068 DETERMINACION DE POLVOS RESPIRABLES EN AIRE-METODO GRAVIMETRICO.

069 DETERMINACION DE HIDROCARBUROS HALOGENADOS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

070 DETERMINACION DE OXIDO DE ETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

071 DETERMINACION DE CADMIO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA CON FLAMA.

072 DETERMINACION DE BERILIO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA CON HORNO DE GRAFITO.

073 DETERMINACION DE SILICE CRISTALINA EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION INFRARROJA.

PROCEDIMIENTO 001: DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: cloruro de vinilo (cloroetano, cloroetileno). C_2H_3Cl;

b) medio: aire;

c) procedimiento: cromatografía de gases;

d) precisión: ± 1 ppm;

e) precaución: las operaciones de laboratorio involucran carcinógenos.

El cloruro de vinilo ha sido identificado como carcinógeno potencial al ser humano y deben ser tomadas medidas de precaución en el manejo de este gas.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire, a un flujo determinado, es obtenido a través de un sistema de muestreo y dirigido a un detector, en donde la muestra es expuesta a una flama de hidrógeno, la que ioniza al cloruro de vinilo, liberando iones carboxilo cargados positivamente, siendo recolectados en el electrodo cargado negativamente.

2.2 Cuando los iones cargados positivamente son recolectados, se genera una corriente que corresponde al rango de recolección, originando una diferencia de potencial que se traduce en medida de concentración a través de una correlación proporcional entre la magnitud de la corriente generada y la concentración de cloruro de vinilo presente en la muestra que se introdujo.

2.3 El resultado es medido y registrado para compararlo contra los obtenidos por la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. La cantidad mínima detectable de cloruro de vinilo por este método es de 1 ppm por muestra analizada.

3.2 Intervalo. El intervalo de flujo del muestreo recomendado está en función del tipo de equipo que se utilice, pero debe garantizar la exactitud y precisión establecidas por este método.

4. Precisión y exactitud

La exactitud de este método es 25% del valor real en el rango de ± 0.5 a 2 veces el valor máximo permitido en un intervalo de confianza del 95% considerando tanto el muestreo, como el análisis de las muestras.

5. Interferencias

5.1 Cuando exista una humedad en el ambiente tal que sobrepase el punto de rocío, se puede presentar condensación en el muestreador, por lo que se hace necesario utilizar filtros que eliminen esa condición para optimizar la eficiencia del análisis. El tipo de filtro a emplear no debe retener el cloruro de vinilo.

5.2 Cuando se conozca o sospeche que están presentes en el aire una o más sustancias contaminantes además de cloruro de vinilo, tal información incluyendo su posible identidad, debe ser considerada en el momento de calibrar el aparato de detección y análisis, ya que estos compuestos pueden interferir con la determinación del cloruro de vinilo.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el cloruro de vinilo en las condiciones de operación descritas en este método es una interferencia. Por esto la información de tiempo de retención en una sola columna, o aun en varias columnas, no puede considerarse como prueba de identidad química. Por esta razón es importante que una muestra de volumen de aire, de concentración conocida de cloruro de vinilo, sea analizada sistemáticamente para que se pueda establecer con exactitud la ausencia de interferencias en los resultados que se obtengan. Si existe la posibilidad de interferencia, es preferible cambiar las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc), para circunscribir el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el sistema de muestreo puede ser portátil o no, y no incluye líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que se presentan pueden eliminarse incrementando el cuidado y frecuencia de la calibración del equipo y modificando las condiciones cromatográficas;

b) las muestras pueden analizarse por medio de un método rápido de lectura directa;

c) otra ventaja es su versatilidad para la toma de muestras ya que se puede variar la frecuencia de lecturas y los puntos de muestreo según condiciones particulares.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se pueda tomar está limitada por el rango de flujo máximo permisible para el equipo, sin embargo, los valores de concentración ambiental del contaminante obtenidos son representativos;

b) la muestra es analizada en el momento preciso en que se toma, por lo que se debe tener precaución de calibrar constantemente el equipo;

c) la precisión está limitada por la exactitud del patrón de calibración y por el cuidado que se tenga en la calibración del equipo;

d) las pruebas de calibración deberán ser suficientes para obtener la repetibilidad en el análisis de muestras de concentración conocida de cloruro de vinilo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Un analizador portátil o fijo de vapores orgánicos, por cromatografía gaseosa con detector de ionización de flama, con rango de medición entre 0 y 1000 ppm o mayor, y una resolución de 1 ppm o menor.

7.2 Los tipos de columnas que se recomiendan son:

a) columna de acero inoxidable de 8.839 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con goma de dimetilpolisiloxano (G2 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos);

b) columna de acero inoxidable 2.743 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exteior, empacada con polietilenglicol con masa molecular promedio de 1500 al 0.2% sobre carbón grafitado con área nominal de 12 m^2/g (S7 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla * (80/100 o 60/80).

7.3 Un integrador mecánico o electrónico o un registrador para determinar la concentración de cloruro de vinilo en el ambiente.

8. Procedimiento

8.1 Limpieza del equipo. Una muestra de concentración conocida es succionada por el sistema de muestreo realizándose un ajuste en la calibración electrónica del equipo para obtener una respuesta de lectura y/o de área pico en función directa a dicha concentración.

8.2 El patrón utilizado para la calibración del equipo de detección y análisis debe de ser de la calidad suficiente y adecuada para este propósito.

8.3 El rango de flujo de la muestra será función directa del tipo de sistema de muestreo, pero suficiente para obtener la precisión y exactitud establecidas (véase 4).

8.4 La lectura de la concentración de cloruro de vinilo en el ambiente se hace en forma directa.

8.5 Las lecturas de la concentración de cloruro de vinilo en las áreas muestreadas deben ser registradas.

8.6 Las lecturas de la calibración del equipo deben ser registradas.

8.7 La sensibilidad de lectura del equipo debe ser de por lo menos 1 ppm de cloruro de vinilo (véase 3.1).

9. Calibración y patrones

9.1 Precaución.

Las operaciones de laboratorio involucran carcinógenos.

El cloruro de vinilo ha sido identificado como carcinógeno potencial al ser humano y deben ser tomadas medidas de precaución en el manejo de este gas.

9.2 Curva tipo.

Una serie de patrones, variando la concentración sobre el rango de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y con la frecuencia necesaria para tener la certeza de la exactitud establecida para el análisis de las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando concentración en mg/ml, contra el área pico. Hay dos métodos de preparación de patrones, ambos son comparables.

9.3 Preparación de patrones de calibración.

9.3.1 Muestras patrón comercialmente disponibles ofrecen el método más conveniente y confiable para la calibración de los equipos, los cuales son recomendados para una mayor precisión en el análisis:

a) se debe obtener el cilindro con la muestra de cloruro de vinilo cuya concentración se reporta en ppm en un volumen conocido de aire;

b) la muestra se extrae del cilindro y se introduce en una bolsa de Telar, o de un material que no absorba ni permita la fuga de cloruro de vinilo, diseñada específicamente para este efecto, teniendo precaución de que esté totalmente exenta de aire;

c) la succión del sistema de muestreo se introduce en la bolsa, teniendo precaución y cuidado de evitar que se produzca un vacío.

9.3.2 Muestras con cloruro de vinilo puro:

a) para preparar un volumen mayor de muestra patrón (como la descrita en 9.3.1) se debe tener una bolsa, de volumen conocido, la cual estará adaptada para cerrar herméticamente, a través de un orificio de salida con un tubo y una válvula;

b) una vez determinado exactamente el volumen de la bolsa, se llena de aire exento de contaminantes y se le inyectan 10 ml de una muestra gaseosa de cloruro de vinilo puro a través de la pared de la bolsa;

c) el volumen a inyectar se mide con la escala de la jeringa, que se utilizará para inyectar la muestra;

d) inmediatamente después de la inyección de la muestra se tapa el orificio con parche de plástico y se deja que la muestra se difunda completamente en el volumen de aire de la bolsa.

9.4 Con las muestras problema se procede de la misma manera que la preparación de patrones descrita en 9.3.1.

10. Cálculos

10.1 La concentración de cloruro de vinilo (CV) en ppm, presente en la muestra patrón, se obtiene dividiendo el volumen de la muestra en ml entre el volumen de la bolsa en litros multiplicando por 10^3, bajo condiciones de 298 K (25°C) y 101.3 08 kPa (760 mmHg):

$$\text{ppm CV} = \frac{\text{Volumen de la muestra (ml)}}{\text{Volumen de la bolsa (litros)}} 10^3 \quad (1$$

10.2 Otra forma para expresar la concentración en ppm, se define como µl de cloruro de vinilo por litro
de aire.

$$\text{ppm} = \frac{\mu\text{l de cloruro de vinilo}}{\text{Vm(litros)}}$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{de cloruro de vinilo}}{\text{Vm (litros)}} \frac{24.45}{62.5}$$

donde:

Vm es el volumen de muestra de aire en litros.

24.45 es el volumen molar a 298 K (25°C) y 101.3 08 kPa (760 mmHg).

62.5 es el peso molecular del cloruro de vinilo.

10.3 Es recomendable corroborar los patrones así obtenidos, mediante la comparación de las lecturas que dé el equipo con un patrón comercial.

11. Bibliografía

Method No. 1007, NIOSH Manual of Analytical Methods, Third Edition, february 1984, vol. 2 U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Public Health Service Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health.

PROCEDIMIENTO 002: DETERMINACION DE ACROLEINA EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: acroleína, (2-Propenal) $CH_2=CH\text{-}CHO$;

b) medio: aire;

c) procedimiento: espectrofotométrico;

d) intervalo: de 1 a 30 μg/10 ml;

e) precaución: cuidadosamente los reactivos empleados en este método que deben ser manipulados;

f) acroleína: muy tóxico por inhalación e ingestión, fuerte irritante de los ojos y de la piel. Inflamable, riesgo de incendio;

g) tanto el ácido tricloroacético sólido como en solución, son agresivos para la piel;

h) el cloruro de mercurio es altamente tóxico.

2. Principio del método

Este procedimiento tiene como principio las reacciones de la acroleína con el 4-hexilresorcinol en alcohol etílico tricloroacético, en un medio solvente ácido, que en presencia de cloruro de mercurio forman un producto de color azul del cual la absorción máxima a 605 nm es usada como una medida cuantitativa
de la acroleína.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Intervalo. El intervalo lineal de absorción a 605 nm, es por lo menos de 1 a 30 μg de acroleína en porciones de 10 ml de reactivo mezclado.

3.2 Sensibilidad. Una concentración de 0.01 ppm de acroleína, puede ser determinada en una muestra de aire de 50 litros, basados en una diferencia de 0.05 de absorbencia de una referencia, usando una celda
de 1 cm de paso de luz. Se puede obtener una mayor sensibilidad usando una celda de mayor longitud en su paso de luz.

4. Precisión y exactitud

La exactitud de este método debe ser ± 25% del valor real en el rango de 0.5 a 2 veces el valor máximo permitido en un intervalo de confianza del 95%; considerando tanto el muestreo como el análisis de las muestras.

5. Interferencias

No hay interferencia por cantidades ordinarias de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, ozono y la mayoría de los contaminantes orgánicos en el aire, ocurre una interferencia pequeña por dienos: 1.5% para 1,3 butadieno y 2% para 1,3 pentadieno. El color rojo producido por algunos otros aldehídos y materiales indeterminados no interfiere en las medidas espectrofotométricas.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventaja. De este método es la sensibilidad. Una concentración de 0.01 ppm de acroleína puede ser determinada en 50 litros de aire muestreado.

6.2 Desventaja. Tanto el ácido tricloroacético sólido como en solución, son corrosivos para la piel. El cloruro de mercurio es altamente tóxico. Este reactivo y el primero deben ser manipulados cuidadosamente. Este método no es atractivo como una técnica de campo, puesto que la solución absorbente tiende a evaporarse por la recolección de volúmenes grandes de aire y el complejo comienza a colorearse más o menos 2 horas después del término del muestreo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para el método de recolección por burbujeo consiste de los siguientes componentes:

a) dos burbujeadores enanos de vidrio poroso, colocados en serie, conteniendo la solución absorbente o reactiva (véase 8.5);

b) la terminal de burbujeo deberá ser de una porosidad aproximadamente igual de 170 a 220 μm de diámetro máximo de poro.

7.2 Una bomba adecuada para conseguir el flujo mínimo de 2 litros por minuto durante una hora. La bomba de muestreo debe protegerse contra la condensación de agua y la succión del absorbente con un tubo empacado, con un tapón de fibra de vidrio, insertado entre la salida del brazo del burbujeador y la bomba.

7.3 Un medidor de volumen integrado, de tipo gas seco o húmedo.

7.4 Termómetro: cualquier tipo capaz de medir la temperatura del aire y la del baño de agua.

7.5 Manómetro: cualquier tipo capaz de medir la presión en el flujo de aire del sistema del muestreo.

7.6 Cronómetro.

7.7 Baño de agua; capaz de mantener una temperatura entre 331 y 333 K (58 y 60°C).

7.8 Espectrofotómetro: este instrumento debe ser capaz de medir el color desarrollado a 605 nm. Como la banda de absorción es bastante angosta, es de esperarse una menor absorción si se usa un instrumento de banda ancha.

7.9 Un par de celdas de vidrio de 1 cm de paso de luz.

7.10 Material de laboratorio químico.

8. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de grado analítico, usarse agua destilada de grado analítico.

8.1 Etanol (96%).

8.2 Solución de ácido tricloroacético, saturada: disolver 100 g de ácido (grado reactivo) en 10 ml de agua por calentamiento en baño de agua. La solución resultante tiene un volumen de aproximadamente 70 ml. Cualquier ácido tricloroacético grado reactivo tiene impurezas las cuales afectan la intensidad del color a desarrollar. Cada nuevo lote de solución debe normalizarse con acroleína. Es conveniente preparar una cantidad grande de solución de un solo lote de ácido tricloroacético para mantener una uniformidad de respuesta.

8.3 Solución de cloruro de mercurio al 3%: disolver 3 g de cloruro de mercurio en 100 ml de etanol.

8.4 Solución de 4-hexilresorcinol: disolver 5 g de 4-hexilresorcinol (punto de fusión entre 341 y 343 K (68 y 70°C)) en 5.5 ml de etanol. Esto hace cerca de 10 ml de solución.

8.5 Mezcla de reactivo absorbente:

a) mezclar en el orden especificado. La proporción de reactivos es la siguiente: 5 ml de etanol, 0.1 ml de solución 4-hexilresorcinol, 0.2 ml de solución de cloruro de mercurio y 5 ml de solución de ácido tricloroacético saturada. La mezcla de reactivo puede ser almacenada por un día a temperatura ambiente;

b) preparar la cantidad necesaria, seleccionando un múltiplo apropiado de ésta. Protegerla de la luz solar directa.

8.6 Acroleína purificada: preparar recientemente una pequeña cantidad (menos de 1 ml es suficiente) por destilación de 10 ml de acroleína de grado puro disponible comercialmente, desechando los primeros 2 ml del destilado (la acroleína debe ser almacenada en un refrigerador para retardar la polimerización). La destilación debe hacerse en campana de extracción de vapores o en un sistema cerrado, porque los vapores son irritantes para los ojos.

8.7 Acroleína, solución "A" normalizada (1 mg/ml): pesar 0.1 g (aproximadamente 0.1 2 ml) de acroleína purificada de preparación reciente, en un matraz volumétrico de 100 ml y diluir al aforo con etanol. Esta solución puede ser guardada por un periodo de un mes si es refrigerada adecuadamente.

8.8 Acroleína, solución "B" normalizada (10 mg/ml): diluir 1 ml de solución normalizada "A" a 100 ml con etanol. Esta solución puede conservarse por un mes si se refrigera adecuadamente.

9. Procedimiento

9.1 Las técnicas de limpieza deben garantizar la ausencia de todos los materiales orgánicos.

9.2 Colección y envío de muestras.

9.2.1 Extraer los volúmenes de aire que contienen los vapores del contaminante, en la unidad de muestreo a razón de un litro por minuto por no más de 60 minutos o dos litros por minuto por no más de 30 minutos a través de dos burbujeadores en serie, cada uno conteniendo 10 ml de mezcla de reactivo absorbente. Un burbujeador extra conteniendo agua puede ser agregado como una trampa para proteger la bomba. Un máximo de 60 litros de aire puede ser muestreado antes de que ocurra la descomposición posible del reactivo. Debe tomarse precaución de medir el rango del flujo, el tiempo y/o el volumen tan exacto como sea posible. Anotar también la presión atmosférica y la temperatura.

9.2.2 El sistema de muestreo recolecta de 70 a 80% de la acroleína en el primer burbujeador y 95% de la acroleína luego del segundo burbujeador, utilizando absorbedores de vidrio poroso (véase 7.1) a la entrada. La eficiencia de absorción puede ser incrementada usando una porosidad C de 60 μm como máximo del diámetro de poro.

9.2.3 Debido a las dos horas de tiempo límite para el desarrollo del color, se deben analizar las muestras poco después de tomadas. Por esta razón, para el análisis de muestras con más de dos horas de haber sido tomadas, no se debe seguir este método.

9.3 Análisis de muestra.

9.3.1 Si la evaporación se presenta durante el muestreo, diluir la solución absorbente a su volumen original de 10 ml con etanol.

9.3.2 Transferir las muestras de cada burbujeador por separado a tubos de ensayo con tapón.

9.3.3 Los tubos se sumergen en un baño de agua a 333 K (60°C) durante 15 minutos para desarrollar los colores. Un tubo de ensayo que contenga solamente 10 ml de mezcla de reactivo absorbente, debe ser corrido similar y simultáneamente. Este sirve como tubo de referencia.

9.3.4 Los tubos de ensayo se enfrían en agua corriente inmediatamente después de sacarlos del baño de agua.

9.3.5 Después de 15 minutos, leer la absorbencia a 605 nm en un espectrofotómetro adecuado, usando celdas de un cm de paso de luz. No hay disminución apreciable en exactitud, si las muestras permanecen verticales por dos horas antes de la lectura de absorbencia. Para muy bajas concentraciones de acroleína es conveniente usar celdas de mayor paso de luz.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparación de la curva de calibración.

10.1.1 Diluir cada patrón a exactamente 5 ml con etanol.

10.1.2 Agregar en orden, para cada tubo, exactamente 0.1 ml de solución de 4-hexilresorcinol, 0.2 ml de solución de cloruro de mercurio y 5 ml de solución de ácido tricloroacético.

10.1.3 Mezclar, desarrollar y leer los colores como describe el procedimiento analítico (véanse 9.3.3 a 9.3.5).

10.1.4 Construir una curva de calibración graficando absorbancia contra microgramos de acroleína en el color de la solución desarrollada.

11. Cálculos

a) sustraer los valores de referencia, si existen, para cada una de las muestras;

b) determinar en la curva de calibración la concentración de acroleína presente en cada uno de los dos burbujeadores y sumar los valores para obtener el total de μg de acroleína en el aire muestreado:

$$\mu g \text{ acroleína} = \mu g_1 + \mu g_2$$

donde:

μg_1 es la concentración de microgramos de acroleína en el primer burbujeador.

μg_2 es la concentración de microgramos de acroleína en el burbujeador posterior.

c) la concentración de acroleína en la atmósfera muestreada puede ser calculada en ppm, definidas como μl de acroleína por litro de aire.

$$ppm = \left(\frac{\mu g \text{ acroleína}}{Vs}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)$$

donde:

μg acroleína es la concentración total de μg como se determina en 12 (probablemente 95% de la concentración real como se estipula en el inciso 9.2.2. Se puede usar una corrección por eficiencia si se juzga necesario).

Vs es el volumen de aire muestreado en litros a 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg).

24.45 es el volumen molar de un gas a 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg).

PM es el peso molecular de la acroleína, 56.06

12. Bibliografía

12.1 NIOSH, Manual of Analytical Methods U.S Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service Center, for Disease Control. National Institute for Occupational Safety and Health, 1974.

12.2 Cohen, I.R., And Altshuller, A.P., A New Spectrophotometric Method for the Determination of Acrolein in Combustion Gases and Atmosphere. Anal. Chem. 33, 726 (1961).

12.3 Altshuller, A.P., and McPherson, S.P. Spectrophotometric Analysis of Aldehydes in the Angeles Atmosphere. J. Air Poll. Control Assoc. 13, 109 (1963).

12.4 Cohen, Israel, R. and Bernard F. Saltzman, Determination of Acrolein: 4 Hexylresorcinol Method, Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants. Public Health Service Publication No. 99 AP-11. p. G-1, 1965.

12.5 Intersociety Committee, Methods for Ambient Air Sampling and Analysis, Tentative Method of Analysis for Acrolein Content of Atmosphere, 435-05-01-70T. H.L.S. 7:179-181,1970.

PROCEDIMIENTO 003: DETERMINACION DE PLOMO Y COMPUESTOS INORGANICOS DE PLOMO EN AIRE-METODO DE ABSORCION ATOMICA

1. Especificaciones

a) substancia: plomo y compuestos inorgánicos de plomo;

b) medio: aire;

c) procedimiento: recolección por filtrado, digestión en ácido nítrico, absorción atómica;

d) intervalo: de 0.1 28 a 0.3 99 mg/m^3;

e) precisión: coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.072.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de filtros de membrana de celulosa, para recolectar la sustancia bajo análisis.

2.2 Los filtros conteniendo la muestra son reducidos a cenizas húmedas usando ácido nítrico para destruir la base orgánica y solubilizar el plomo y/o los compuestos inorgánicos de plomo.

2.3 El plomo contenido en las soluciones de muestras y patrones aspiradas y nebulizadas se analiza por la absorción de luz emitida por una lámpara de cátodo hueco para plomo, en la zona oxidante de una flama de acetileno - aire.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Intervalo. Este método es válido para un intervalo de 0.1 28 a 0.3 99 mg/m^3, usando una muestra de 180 litros a una presión y temperatura atmosférica de 295 K y 101.3 08 kPa (22°C y 761 mmHg). Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (180 litros), el intervalo de trabajo del método es estimado entre 0.028 y 1 mg/m^3.

3.2 Sensibilidad. La sensibilidad del método, utilizando un volumen final de solución de 10 ml, es de 2.3 μg de plomo, el cual bajo las condiciones del tamaño de la muestra, corresponde a 0.013 mg/m^3, el método puede ser ampliado a valores mayores por disolución de la muestra.

Se pueden realizar mediciones de concentraciones atmosféricas menores, usando un volumen final de solución menor con mayores tiempos de muestreo, o por expansión de la escala que amplíe la respuesta del instrumental.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y el método de muestreo en el intervalo de 0.1 28 a 0.3 99 mg/m^3 es de 0.072. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.014 mg/m^3 respecto a una concentración de 0.2 mg/m^3.

4.2 Se considera que el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria tanto para la precisión como exactitud de los métodos de muestreo y analítico. Puesto que, una eficiencia de recolección de 100% fue determinada para el medio de recolección, asumiendo que no existe ninguna desviación sobre el sistema durante la etapa de muestreo. Tampoco hubo desviaciones aparentes en los métodos de muestreo y el analítico, por lo cual no se aplica alguna corrección al resultado.

5. Interferencias

5.1 No existen interferencias catiónicas, sin embargo, iones como fosfato, carbonato, yoduro, fluoruro y acetato, suprimen significativamente la absorbancia en concentraciones 10 veces mayores que la del plomo. Para evitar este tipo de interferencias debe adicionarse EDTA (ácido etilén diamino tetracético) a la solución, para que las soluciones muestra, sean 0.1 M con respecto al EDTA.

5.2 A 217 nm, especies no atómicas tienen una fuerte absorción en la flama. Por tanto, cuando la muestra tiene una alta concentración en sólidos disueltos, es necesario corregir por absorción no atómica utilizando una lámpara continua de hidrógeno.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el dispositivo de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos;

b) las muestras recolectadas en filtros son analizadas por medio de un método instrumental rápido.

7. Instrumentación y equipo

Equipo de muestreo. La determinación del contenido de plomo se realiza en muestras de aire, recolectadas con una unidad de muestreo que consta de los siguientes componentes:

a) unidad filtrante, consiste de un medio filtrante (véase 7.2) y un portafiltros apropiado de tres secciones, de 37 mm de diámetro;

b) bomba de muestreo personal. Una bomba de muestreo personal, calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de ± 5% del flujo recomendado;

c) filtro de membrana tipo mezcla éster de celulosa, con un diámetro de 37 mm y 0.8 x 10^{-3} mm (0.8 micras) de tamaño de poro;

d) espectrofotómetro de absorción atómica. Este instrumento debe estar equipado con:

1) un quemador de aire-acetileno;

2) lámpara de cátodo hueco para plomo;

3) aire comprimido con oxidante;

4) acetileno como combustible;

5) válvulas reductoras de presión. Para cada tanque de gas comprimido utilizado se necesitan: dos manómetros, dos válvulas reductoras de presión por etapas y mangueras apropiadas para las conexiones.

e) instrumental para laboratorio químico, de vidrio de silicato de boro.

1) vasos de precipitados de 100 ml con vidrio de reloj como cubierta;

2) pipetas de 1,3,5,7 y 10 ml volumétricas o graduadas;

3) matraces volumétricos de 10 y 100 ml.

f) botellas de Nalgene:

1) cinco botellas de Nalgene de 100 ml de capacidad para almacenar los patrones diluidos de plomo;

2) una botella de Nalgene de 1000 ml de capacidad para almacenar una solución de plomo de 100 ppm.

g) una plancha eléctrica capaz de alcanzar 673 K (400°C) provista de un termostato regulable.

8. Reactivos

Todos los reactivos utilizados deben ser grado reactivo o superior.

8.1 Agua desionizada o bidestilada.

8.2 Acido nítrico concentrado.

8.3 Acido nítrico diluido (10 ml de ácido nítrico concentrado se diluyen con 100 ml de agua bidestilada o desionizada, usada para diluir los patrones de plomo).

8.4 Plomo, en forma de metal granulado grado reactivo.

8.5 Nitrato de plomo grado reactivo.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Antes de usarse, todo el material de vidrio debe ser remojado en una solución de detergente suave para eliminar cualquier residuo de grasa o sustancia química.

9.1.1 Luego de esta limpieza inicial, el material debe ser limpiado con ácido nítrico concentrado caliente y enjuagado con agua corriente, luego con agua destilada y finalmente secado.

9.1.2 Después del proceso de limpieza anterior, enjuagar el material limpio con ácido nítrico.

9.2 Calibración de la bomba de muestreo personal. Cada bomba de muestreo personal debe ser calibrada con una unidad de filtrado representativa, en la línea. Esto minimizará el error asociado con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y empaque de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro en el portafiltro cerrando firmemente para asegurar que el anillo central selle con el borde del filtro. El filtro de membrana de celulosa se mantiene en su lugar apoyándolo en un soporte de celulosa.

9.3.2 Para realizar el muestreo debe unirse el portafiltro a la bomba de muestreo mediante un tramo de tubo flexible, colocándolo posteriormente en la solapa del trabajador. Al finalizar el muestreo deben colocarse de nuevo los tapones respectivos en el portafiltro.

9.3.3 El aire de muestreo que penetra al portafiltro no debe circular por ninguna tubería antes del portafiltro.

9.3.4 Se recomienda un tamaño de muestra de 180 litros, muestreado a un flujo de 1.5 litros/min, el cual debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.5 Comenzar el muestreo y observar el rotámetro frecuentemente, puesto que existe la posibilidad de que el filtro se tape por la presencia de grandes partículas sólidas o por neblinas de aceites o de otros líquidos en el aire. El muestreo debe suspenderse al detectar cualquier evidencia de dificultad en la recolección.

9.3.6 Debe concluirse el muestreo en un tiempo predeterminado, anotando: el flujo de muestreo, el tiempo de recolección, la temperatura y presión ambientales. Si la presión no puede ser obtenida, registrar la altitud.

9.3.7 Cuidadosamente se registra la identificación de la muestra y todos los datos relevantes del muestreo.

9.3.8 Con cada lote de 10 muestras, inlcuir un filtro del mismo lote de filtros usados en el muestreo, el cual debe sujetarse exactamente al mismo manejo que los del muestreo, excepto que el aire no es pasado a través de él. Etiquetarlo como referencia.

9.3.9 Los portafiltros en los cuales las muestras son recolectadas deben ser envasados en un contenedor apropiadamente diseñado para prevenir daño en tránsito.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Transferir cada una de las muestras a un vaso de precipitados de 100 ml, limpio.

9.4.2 Incineración húmeda: tratar la muestra en cada uno de los vasos de precipitados con 2 a 3 ml de ácido nítrico concentrado para destruir la base orgánica del filtro. Cubrirlos posteriormente con el vidrio de reloj y calentar en la plancha eléctrica a 413 K (140°C), dentro de una campana de extracción de vapores, hasta que la mayor parte del ácido se haya evaporado. Repetir este paso dos veces más. Con el vaso de precipitados cubierto con el vidrio de reloj, calentar a 673 K (400°C), en la misma forma descrita anteriormente, hasta que una ceniza blanca aparezca.

9.4.3 Usando agua destilada, enjuagar cuidadosamente dentro del vaso de precipitados el material depositado en la parte inferior del vidrio del reloj, también enjuagar los lados del vaso de precipitado, y en seguida la solución se evapora a sequedad.

9.4.4 El plomo y sus compuestos son solubles en ácido nítrico, por lo cual no se necesita ninguna operación especial para solubilizarlo.

9.4.5 Enfriar cada uno de los vasos de precipitado y disolver el residuo en 1 ml de ácido nítrico concentrado.

9.4.6 Cuantitativamente transferir las soluciones a un matraz volumétrico de 10 ml, limpio.

9.4.7 Enjuagar cada uno de los vasos de precipitados al menos tres veces con porciones de 2 a 3 ml de agua destilada o desionizada y cuantitativamente transferir cada enjuague a la solución contenida en el matraz volumétrico. Diluir todas las muestras a 10 ml con agua bidestilada o desionizada.

9.4.8 Aspirar las soluciones dentro de una flama de acetileno-aire de oxidación y registrar la absorbancia a 217 nm. La absorbancia es proporcional a la concentración de la muestra y puede ser determinada de una curva de calibración (véase 10.4). Cuando se tienen muy bajas concentraciones en la muestra, puede incrementarse la respuesta del instrumento por la expansión de la escala, o la muestra puede ser secada y rediluida a un volumen menor entre 5 y 10 ml antes de la aspiración. En tal caso, no usar más solución ácida (véase 9.4.5) que la necesaria para efectuar una transferencia cuantitativa.

9.4.9 Deben seguirse las recomendaciones del fabricante de este tipo de instrumentos para los parámetros específicos de operación.

9.4.10 Los filtros de referencia se deben analizar conforme a lo establecido en el procedimiento descrito anteriormente.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar una solución patrón de 100 ppm de plomo; disolviendo 0.1 g de plomo metálico en 100 ml de ácido nítrico concentrado y diluir a un litro con agua destilada o deionizada.

10.2 De la solución patrón de 100 μg/ml de plomo, preparar al menos cinco patrones de trabajo para cubrir un intervalo entre 10 y 100 μg/10 ml. Hacer todas las soluciones patrón con ácido nítrico diluido y almacenar en botellas de Nalgene de 100 ml.

10.3 Aspirar cada una de las muestras y registrar sus absorbancias.

10.4 Debe prepararse una curva de calibración, graficando en papel milimétrico la absorbancia contra la concentración de cada uno de los patrones en μg/10 ml. Se recomienda correr los patrones, tanto antes como después del análisis de una serie de muestras, para asegurar que las condiciones no han cambiado.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso en mg correspondiente a la absorbancia total en la curva de calibración. No se necesita corrección por volumen ya que la curva de calibración está basada en μg/10 ml.

11.2 Corregir por el filtro de referencia cada una de las muestras, de acuerdo con la expresión siguiente:

$$\mu g = \mu g \text{ muestra} - \mu g \text{ referencia}$$

donde:

μg muestra son los μg encontrados en el filtro de muestreo.

μg referencia son los μg encontrados en el filtro de referencia.

11.3 La concentración de la sustancia analizada presente en el aire muestreado puede ser expresada en mg/m^3 (μg/litro = mg/m^3).

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\mu g}{\text{Volumen de aire corregido (litros)}}$$

12. Bibliografía

12.1 Method No. 5341, Lead and Inorganic Lead Compounds, NIOSH, Manual of Anlytical Methods. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control. National Institute for Ocupational Safety and Health.

12.2 Method No. P&cam 155, Lead And Air.

NIOSH, Manual of Analytical Methods. Op. Cit.

12.3 Draft Proposal ISO /DP 8518. Work Place Atmospheres. Determination of Lead and Particulate Lead Compounds by Atomic Absorption Spectrophotometry. International Standarization Organization.

PROCEDIMIENTO 004: DETERMINACION DE NIEBLA DE ACEITE MINERAL EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE FLUORESCENCIA

1. Especificaciones

a) substancia: aceite mineral en niebla;

b) medio: aire;

c) procedimiento: espectrofotométrico de fluorescencia;

d) intervalo: de 2.5 a 11.7 mg/m^3;

e) precisión: coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.065.

2. Principio del método

a) las muestras de aire son recolectadas utilizando filtros de membrana de éster de celulosa de 37 mm, de diámetro;

b) la niebla de aceite es extraída de los filtros mediante cloroformo;

c) la solución de cloroformo es analizada para determinar el contenido de aceite, por espectrofotometría de fluorescencia.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método es válido usando muestras de aceite para un intervalo de 2.5 a 11.7 mg/m^3, usando una muestra de 100 litros a una presión y temperatura atmosférica de 295 K y 101.308 kPa (22°C y 755 mmHg). Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (100 litros), el intervalo de trabajo del método es estimado entre 0.05 a 150 mg/m^3 sin exceder el intervalo de respuesta lineal.

3.2 El método puede ser ampliado a concentraciones mayores para disolución de la muestra bajo análisis.

3.3 El intervalo lineal y la sensibilidad del método varían dependiendo de la muestra de aceite, debido a las distintas características de fluorescencia de cada aceite. Una respuesta no lineal puede ocurrir más allá del intervalo de concentración definido, dependiendo del tipo de aceite, como resultado de una disminución de fluorescencia. Por lo tanto, es importante establecer el intervalo lineal del aceite en cuestión utilizando un volumen de muestra de referencia.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y el método de muestreo en el intervalo de 2.5 a 11.7 mg/m^3 es de 0.065. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.3 mg/m^3 respecto del LMPE.

4.2 Se considera que el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria para la precisión y la exactitud de los métodos de muestreo y analítico, puesto que la eficiencia determinada para el medio de recolección fue del 100% asumiendo que no existe ninguna influencia sobre el sistema durante la etapa de muestreo.

4.3 No existió influencia en el desarrollo del método analítico, siendo el promedio de recuperación en los filtros del 97.7%.

4. Interferencias

5.1 Los aceites minerales libres de aromáticos y aceites de parafinas no son detectados por este método.

5.2 Los compuestos altamente fluorescentes pueden interferir en el análisis.

5.3 Se considera interferencia negativa cualquier especie química o impureza que provoque una disminución de la fluorescencia.

5. Ventajas y desventajas

6.1 Ventaja. El método es simple y rápido, además es específico para el aceite utilizado en la calibración.

6.2 Desventaja. Este método no puede ser utilizado para analizar algunos aceites muy ligeros, que no son los suficientemente fluorescentes. En todos los casos, un volumen de muestra del aceite en cuestión debe ser provisto para la preparación de los patrones de análisis.

6. Instrumentación y equipo

Equipo de muestreo. La determinación de contenido de aceite mineral en muestras personales de aire, se realiza con una unidad de muestreo que consta de los siguientes componentes:

a) unidad filtrante: consiste de un medio filtrante (véase inciso f) y un portafiltros apropiado de tres secciones de 37 mm de diámetro;

b) bomba personal de muestreo: cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de ± 5% del flujo recomendado.

c) manómetro de intervalo conveniente;

d) termómetro de intervalo conveniente;

e) cronómetro;

f) filtro de membrana del tipo;

g) mezcla éster de celulosa con un diámetro de 37 mm y 0.8 micras de tamaño de poro;

h) espectrofotómetro de fluorescencia con capacidad tanto en excitación como en la resolución del análisis para el intervalo de 250 a 550 nm;

i) celdas de un centímetro de paso de luz, para el espectrofotómetro de fluorescencia;

j) recipientes para efectuar la extracción de muestras; 80 g de ungüento para sellar los recipientes y tapas con cuerda recubierta de aluminio.

7. Reactivos

a) cloroformo de espectrocalidad, destilado en equipo de vidrio o equivalente;

b) solución patrón de aceite de 100 mg/ml. Pesar 10.00 g de aceite en un matraz volumétrico de 100 ml, disolver con cloroformo destilado, al aforo.

8. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo:

a) lavar en solución detergente, en seguida enjuagar con agua corriente y agua destilada;

b) enjuagar totalmente con acetona, luego con porciones de cloroformo destilado y dejar secar.

9.2 Requerimientos de muestreo, empaque y traslado de muestras:

a) utilizar una bomba personal de muestreo para recolectar el aerosol bajo análisis, haciendo fluir el aire a través del filtro tipo membrana de éster de celulosa (véase 7.1, b). El portafiltros debe mantenerse ajustado con cinta adhesiva o con una banda elástica. Si la sección central de portafiltros no es ajustada adecuadamente dentro de la sección posterior del mismo, el contaminante se fugará alrededor del filtro. Utilizar un tramo de tubo flexible para conectar el portafiltros a la bomba. El flujo de muestreo debe ser de 1.5 litros por minuto. Al concluir el muestreo debe taparse el portafiltros con sus respectivos tapones;

b) referencia. En cada lote de muestras incluir un filtro del mismo lote utilizado para la recolección de las muestras, el cual debe manejarse exactamente de la misma forma que los empleados para el muestreo, excepto que el aire no debe fluir a través de él. Etiquetar este filtro como referencia. Incluir uno por cada 10 muestras;

c) empaque y traslado. El portafiltros debe ser empacado y trasladado en un contenedor diseñado para prevenir el daño en traslado;

d) se debe enviar al laboratorio un volumen de muestra del aceite bajo análisis, para usarlo como sustancia patrón en el análisis. Para evitar la contaminación de las muestras, este volumen de muestra del aceite debe empacarse y trasladarse por separado.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Abrir el portafiltros y cuidadosamente sacar el filtro de membrana de celulosa junto con el cojín de celulosa, con la ayuda de unas pinzas para filtro y transferirlo al recipiente de extracción.

9.3.2 Pipetear 10 ml de cloroformo dentro del recipiente y cerrarlo ajustadamente para minimizar la evaporación del solvente.

9.3.3 En seguida, dejar reposar durante 30 minutos con agitación ocasional. En este punto, las muestras de aceite en solución están listas para el análisis.

9.3.4 Determinar la longitud de onda de excitación apropiada para el análisis, usando una solución de aceite de 100 mg/ml. Esta solución se prepara mediante la disolución apropiada de la solución patrón con cloroformo.

9.3.5 Transferir las muestras de solución y de referencia a celdas de 1 cm de paso de luz y registrar el espectro de fluorescencia para cada solución, utilizando la longitud de onda de excitación determinada previamente.

9.3.6 La altura del pico de fluorescencia más elevado se utiliza para medir la concentración del aceite en la curva de calibración preparada a partir del volumen de muestra del aceite (véase 9.4.2).

9.3.7 Cuando se analicen muestras desconocidas, es necesario realizar una secuencia de disolución de la muestra para verificar el cambio de su fluorescencia, indicado por una respuesta no lineal.

9.4 Determinación de la recuperación de muestra.

9.4.1 Necesidades para la determinación:

a) para eliminar cualquier desviación en el método analítico es necesario determinar la recuperación del compuesto. La recuperación de la muestra debe ser determinada por duplicado y cubrir las concentraciones en el intervalo de interés;

b) si la recuperación es menor al 95% se utiliza un factor de corrección apropiado para calcular el valor "real".

9.4.2 Procedimiento para determinar la recuperación:

a) adicionar una cantidad conocida del aceite bajo análisis, de preferencia en una concentración equivalente a la esperada en la muestra, sobre un filtro de membrana de celulosa representativo y secado con aire. El aceite bajo análisis se recupera del filtro y se analiza como se describe en 9.3 (análisis de las muestras);

b) la concordancia entre las determinaciones por duplicado debe ser ± 5%;

c) en el estudio de validación, conducido para determinar la precisión y exactitud del método, se utilizó una cantidad del aceite bajo análisis, equivalente a la presente en una muestra de 100 litros, tamaño de muestra que ha sido seleccionado para usarse en los estudios de extracción. Se acordó usar seis filtros por cada tres niveles pico (de 0 a 0.5, 1 y 2 veces el LMPE);

d) de forma paralela se analizó un filtro de referencia, exceptuando la adición del aceite sobre él;

e) en todos los casos la extracción y análisis se practicó conforme 9.3 (análisis de las muestras);

f) los valores de recuperación obtenidos fueron del 97.7% y por lo tanto, no se utilizó factor de corrección en la determinación de los valores "reales";

g) la recuperación de la muestra es igual al peso promedio en μg recuperados del filtro, dividido entre el peso en μg adicionados al filtro:

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{precio promedio recuperado } \mu g}{\text{peso adicionado } \mu g}$$

10. Calibración y patrones

a) realizar disoluciones apropiadas con cloroformo de la solución patrón, para obtener patrones de trabajo en el intervalo de 1.0 a 100 μg/ml;

b) transferir los patrones de trabajo a celdas de 1 cm de paso de luz y obtener el espectro de fluorescencia para cada patrón. A continuación construir una curva de calibración midiendo la altura del pico de fluorescencia más elevado y graficar este valor contra concentración en μg/ml.

11. Cálculos

11.1 Determinar la concentración en μg/ml, correspondiente a la altura del pico de fluorescencia más elevado obtenido para la muestra, utilizando la calibración apropiada o el factor de respuesta determinado de los patrones de calibración. Multiplicar por el volumen total y/o por el factor de disolución conveniente para obtener el peso total de la muestra en μg.

11.2 Hacer las correcciones necesarias a cada muestra, por efecto del valor en el filtro de referencia.

$$\mu g = \mu g \text{ muestra} - \mu g \text{ referencia}$$

donde:

μg muestra son los μg encontrados en el filtro de muestreo.

μg referencia son los μg encontrados en el filtro de referencia.

11.3 Dividir el peso determinado entre la recuperación para obtener los μg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{Peso total}}{\text{Recuperación}} = \mu g \text{ corregidos de muestra}$$

11.4 Si las muestras de aire son tomadas bajo condiciones significativamente diferentes a las condiciones normales de 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg), se realiza una corrección por volumen para el aire muestreado, como sigue:

$$Vn = V\left(\frac{P}{760}\right)\left(\frac{298}{T + 273}\right)$$

donde:

Vn es el volumen de aire en litros a 25°C y 760 mmHg).

V es el volumen de aire muestreado.

P es la presión del aire muestreado en mmHg.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

760 es la presión normal en mmHg.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 Method No. S272, NIOSH, Manual of Analytical Methods. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control. National Institute for Occupational Safety and Health.

12.2 Method No. P&CAM 159 Op. Cit. Draft proposal 150/dp 8519 Work Place Atmospheres Determination of the Mass Concentration of Carbon Monoxide by Electrochemical Mesurement. International Standarization Organization. p.7 - 10 test report.

PROCEDIMIENTO 005: DETERMINACION DE MONOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO ELECTROQUIMICO

1. Especificaciones

a) substancias: monóxido de carbono;

b) medio: aire;

c) procedimiento: electroquímico;

d) intervalo: de 24.7 a 115.4 ppm;

e) precisión: coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0146.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es recolectado en una bolsa de muestreo del gas, de cinco capas, por medio de una bomba de muestreo personal de flujo lento, capaz de llenar la bolsa.

2.2 El contenido de monóxido de carbono de las muestras es determinado por análisis electroquímico.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método es validado sobre el intervalo de 24.7 a 115.4 ppm a una temperatura atmosférica de
296 K (23°C) y a una presión atmosférica de 99.97 kPa (750 mmHg), utilizando un volumen muestra de 3.5 litros.

3.2 El intervalo de trabajo del método está estimado de 5 a 120 ppm, bajo las condiciones experimentales citadas.

3.3 Las especificaciones del instrumento indican que la respuesta del analizador es lineal hasta 600 ppm. Sin embargo, ningún estudio ha sido conducido a este alto rango de concentración.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y el método de muestreo en el intervalo de 24.7 a 115.4 ppm fue de 0.0146. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.7 ppm del nivel de concentración máximo permisible.

4.2 No hubo sesgo en el método analítico puesto que la recuperación promedio de la bolsa fue de 1.015. Se asume una eficiencia de recolección de 100% puesto que el medio de recolección es una bolsa de muestreo integra impermeable al gas, habiéndose confirmado su estabilidad durante su almacenamiento.
La concentración de CO obtenida respecto al nivel de concentración máximo permisible, utilizando el método de muestreo y el método analítico, fue de 1% por abajo de la concentración "verdadera" para un número limitado de experimentos de laboratorio.

4.3 Cualquier diferencia entre la concentración "hallada" y la "verdadera" no representa un sesgo en el muestreo y el método analítico, por el contrario, si esta diferencia se presenta en la concentración "verdadera" determinada experimentalmente, sí provocaría un sesgo. Por lo tanto la corrección debe aplicarse al resultado final. Hasta ahora, el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de precisión y exactitud del muestreo y el método analítico.

5. Interferencias

5.1 Cuando se conozca o se sospeche que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información debe incluirse con la muestra, incluso la sospecha de su identidad.

5.2 Debe enfatizarse que la contaminación por diversos gases (por ejemplo, NO, NO_2, SO_2) cuando excede de 25 ppm puede causar una interferencia equivalente a 1 ppm de CO o mayor (véase en 7.3 las especificaciones de fabricación).

5.3 Si existe la posibilidad de interferencia, su magnitud debe ser determinada por experimentación posterior.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El dispositivo de muestreo es portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, pero pueden ser difíciles de corregir. Las muestras de gas son analizadas por medio de un método instrumental rápido y portátil.

6.2 Desventajas. La bolsa de muestreo del gas es bastante voluminosa y puede perforarse durante el muestreo o envío.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de Muestreo Personal. Se requiere una bomba capaz de llenar una bolsa a un flujo aproximado de 0.05 litros (50 ml) por minuto. Esta bomba debe calibrarse con un margen de ± 5%.

7.2 Bolsas de muestreo del gas de cinco litros de capacidad; solamente deben usarse las bolsas de cinco capas que hayan probado la preservación de la muestra durante por lo menos 7 días. La bolsa se ajusta con una válvula de metal y una manguera. Para la preparación en el laboratorio de los patrones de calibración, deben utilizarse bolsas de 5 litros Saran o Tedlar.

7.3 Analizador electroquímico para monóxido de carbono con al menos, las siguientes características:

a) intervalo de 0 a 600 ppm;

b) intervalo de temperatura de operación 0°C a 40°C;

c) límite inferior de detección: 1 mg/m^3 o menos;

d) precisión: ± 1% de la escala completa;

e) inestabilidad del cero: ± 1% escala completa/día;

f) inestabilidad de lectura: ± 1% escala completa/día;

g) tiempo de respuesta, menor a 60 segundos;

h) graficador: cualquier graficador de laboratorio, con un rango máximo de 2 V en la escala.

7.4 Jeringas herméticas de gas de 500 ml y otras medidas convenientes para hacer las muestras patrón.

7.5 Rotámetros calibrados de medidas convenientes para hacer las muestras patrón.

8. Reactivos

8.1 Monóxido de carbono de 99.5% o de mayor pureza.

8.2 Aire, grado cero (con menos de 1 ppm de monóxido de carbono).

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de las bolsas de muestreo y vigilancia de fugas.

9.1.1 Las bolsas deben ser limpiadas al abrir el mecanismo de cierre y sacar la muestra de aire. Se recomienda el uso de una bomba de vacío; aunque este procedimiento puede hacerse manualmente comprimiendo la bolsa. Entonces, las bolsas deben ser llenadas con aire libre de monóxido de carbono y evacuadas, este procedimiento se debe repetir al menos dos veces.

9.1.2 Las fugas en las bolsas se detectan, llenándolas con aire hasta que queden tensas, sellándolas y aplicándoles una presión ligera. Debe observarse cualquier fuga, cambios de volumen o distensión de la bolsa, de preferencia durante un periodo de una hora.

9.2 Calibración de bombas de muestreo personal. Cada bomba debe calibrarse para minimizar los errores asociados con la incertidumbre del volumen de muestra recolectado. Aunque el volumen muestra no se utiliza actualmente en esta determinación, la bomba debe calibrarse para evitar el sobrellenado de las bolsas, por ejemplo, un tiempo máximo de muestreo puede determinarse en base a la velocidad del flujo y el volumen de muestra debe limitarse hasta aproximadamente 80% de la capacidad de volumen de la bolsa (esto es, 4 litros para una bolsa de 5 litros).

9.3 Colección y empaques de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, acoplar una pequeña pieza de Tygon o un tubo de plástico a la manguera de la bolsa de muestreo del gas.

9.3.2 Destornillar la válvula de ajuste y acoplar el tubo a la salida de la bomba de muestreo.

9.3.3 El aire muestreado debe pasar a través de la bomba y el tubo, antes de entrar a la bolsa de muestreo.

9.3.4 Se recomienda un tamaño de muestra de 3 a 4 litros y un flujo de 0.05 litros (50 ml) por minuto o menor, pero mayor de 0.01 litros (10 ml) por minuto. El flujo debe conocerse con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.5 La temperatura y la presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de la presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.6 La bolsa de muestreo del gas debe rotularse y sellarse herméticamente.

9.3.7 Las bolsas con el gas muestreado deben empacarse y embalarse por separado, antes de ser enviadas al laboratorio para disminuir el riesgo de perforación.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Análisis electroquímico. Abrir la válvula y acoplar la bolsa de gas muestreado en la puerta de admisión del analizador, vía un tramo corto de tubo. Poner el instrumento en "encendido" y permitir que la muestra se succione automáticamente a través de la celda electroquímica hasta alcanzar el equilibrio. Registrar la información de salida del instrumento, en un registrador. No obstante que el medidor del instrumento puede utilizarse para leer la concentración directamente, el registrador permite hacer mediciones de concentración ligeramente mayores a 100 ppm de CO, puesto que la curva de calibración es lineal en rangos de hasta 120 ppm.

9.4.2 Medición de la altura del pico. La altura del pico es medida directamente en la gráfica de registro.
La altura del pico alcanza su máximo nivel (constante) después del bombeo de la muestra de la bolsa, durante 1.5 minutos. Los resultados son leídos de una curva patrón, como se describe en 11.

10. Calibración y patrones

10.1 En una bolsa de muestreo de 5 litros completamente evacuada, preferentemente con la ayuda de una bomba de vacío, se introduce un volumen conocido (de 3 a 4 litros) de aire grado cero vía un pivote conectado a la bolsa. Esto puede realizarse utilizando un cilindro de aire equipado con un rotámetro calibrado. Entonces se adiciona un volumen conocido de monóxido de carbono a través del pivote por medio de una jeringa hermética. Agitar la bolsa para garantizar un mezclado completo. Es necesario conocer exactamente el volumen de monóxido de carbono adicionado y el volumen total de aire grado cero, para determinar la concentración en ppm; la concentración en ppm es igual al volumen de monóxido de carbono dividido entre el volumen de aire (volumen de monóxido de carbono).

10.2 Poner en cero el instrumento, de acuerdo con el manual del fabricante y luego calibrarlo con un gas patrón cuya concentración sea de 90 a 100 ppm. El instrumento debe ser puesto en cero y calibrado con el gas patrón varias veces. Debido a la lentitud de respuesta limitada por la difusión en cada retorno a cero, este procedimiento debe hacerse a lo largo de una hora. Sin embargo, una vez completado, el instrumento es estable con un margen de 1% del máximo de la escala durante por lo menos 12 horas.

10.3 Para minimizar el efecto de las variaciones de respuesta en la celda, los patrones de calibración deben ser analizados al mismo tiempo que las muestras bajo análisis.

11. Cálculos

11.1 Leer en la curva patrón, la concentración en ppm correspondiente a cada área pico.

11.2 Otra manera de expresar la concentración es mg/m^3, corregida a condiciones normales de 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg).

$$\frac{mg}{m^3} = (ppm)\left(\frac{PM}{24.45}\right)\left(\frac{60}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en mmHg.

T es al temperatura del aire muestreado en °C.

24.45 es el volumen molar a 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg) en litros/mol.

PM es el peso molecular del monóxido de carbono.

760 es la presión normal en mmHg.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 Method S340 NIOSH, Manual of Analytical Methods. U.S.: Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 1974.

12.2 Method No: P&CAM 112. Op. Cit.

12.3 Draft proposal ISO/DP 8519. Work Place Atmospheres. Determination of the Concentration of Carbon Monoxide, by Electrochemical measurement. International Standarization Organization.

PROCEDIMIENTO 006: DETERMINACION DE FORMALDEHIDO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: formaldehído;

b) medio: aire;

c) procedimiento: espectrofotométrico;

d) intervalo: de 0.1 a 2 ppm.

2. Principio del método

2.1 El formaldehído reacciona con la solución ácida cromotrópica de ácido sulfúrico para formar un cromógeno monocatiónico color púrpura. La absorbancia de la solución coloreada se lee en un espectrofotómetro a 580 nm y es proporcional a la cantidad de formaldehído presente en la solución.

2.2 No se conoce con certeza el mecanismo de esta reacción.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 De 0.1 a 2.0 μg/ml de formaldehído puede ser medido en el color desarrollado por la solución.

3.2 Una concentración de 0.1 ppm de formaldehído puede ser determinada en una muestra de 25 litros de aire basados en una alícuota de 4 ml, de una solución absorbente de 20 ml y una diferencia de 0.05 unidades de absorbancia respecto de la referencia.

4. Precisión y exactitud

El método fue verificado por reproducibilidad por 3 diferentes analistas, en 3 diferentes laboratorios, que analizaron las muestras patrón de formaldehído.

Tabla 1

Comparación de los resultados de formaldehído de 3 laboratorios.

µg de Formaldehído	Absorbancia		
	Lab 1	Lab 2	Lab 3
1	0.057	0.063	0.061
3	0.183	0.175	0.189
5	0.269	0.279	0.262
7	0.398	0.381	0.392
10	0.566	0.547	0.537
20	1.02	0.980	1.07

5. Interferencias

5.1 El procedimiento con ácido cromotrópico tiene una pequeña interferencia para otros aldehídos. Los aldehídos saturados producen menos de 0.01% de interferencia positiva y el aldehído acroleínico insaturado produce un porcentaje muy bajo de interferencia positiva. El etanol, alcoholes de alto peso molecular y olefinas en mezclas con formaldehído dan interferencias negativas; sin embargo, las concentraciones de alcohol en aire son usualmente mucho más bajas que las concentraciones de formaldehído y por lo tanto no son una interferencia importante.

5.2 Los fenoles resultan ser una interferencia negativa de 10 a 20 por ciento cuando se presentan en un exceso de 8:1 sobre el formaldehído. Sin embargo, ellos están presentes ordinariamente en la atmósfera a concentraciones menores que el formaldehído y por lo tanto no son una interferencia importante.

5.3 El etileno y el propileno en un exceso de 10 a 1 sobre el formaldehído, producen una interferencia negativa del 5 al 10 por ciento y el 2-metil-1,3 butadieno en un exceso de 15 a 1 sobre el formaldehído, mostró un 15 por ciento de interferencia negativa. Los hidrocarburos aromáticos también constituyen una interferencia negativa. Ha sido recientemente encontrado que la ciclohexanona causa un desteñido del color final.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. La precisión de los resultados verificó la reproductibilidad dentro de ± 5 por ciento.

6.2 Desventajas:

a) efectos de almacenaje: no está disponible información sobre los efectos de almacenaje, en la muestra de aire recolectado;

b) la absorbancia de los productos de reacción se incrementa lentamente con base en la permanencia. Un incremento de 3 por ciento fue notado después de un día de permanencia y un incremento de 10 por ciento después de 8 días de permanencia.

7. Instrumentación y equipo

Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para el método de recolección por burbujeo consiste de los siguientes componentes:

a) un burbujeador enano graduado conteniendo la solución absorbente o reactivo;

b) una bomba capaz de mantener un flujo de un litro por minuto, durante 24 horas. La bomba de muestreo se debe proteger de salpicaduras o condensación de agua por un tubo de absorción

(empaque flojo con un tapón de fibra de vidrio) insertado entre el brazo de salida del burbujeador y la bomba;

c) un medidor de flujo;

d) termómetro;

e) manómetro;

f) cronómetro.

7.2 Espectrofotómetro o colorímetro. Un instrumento capaz de medir la absorbancia del color desarrollado en la solución a 580 nm.

7.3 Instrumental de vidrio de laboratorio.

8. Reactivos

8.1 Acido cromotrópico grado reactivo. Disolver 0.10 g de la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-2,7 naftalendisulfónico en agua y diluirlo a 10 ml. Filtrar si es necesario y almacenar en botella ámbar. Preparar solución nueva semanalmente.

8.2 Acido sulfúrico concentrado.

8.3 Solución "A", normalizada de formaldehído (1 mg/ml). Diluir 2.7 ml de solución formalina al 37% a un litro con agua destilada. Esta solución debe ser normalizada como se describe en el apartado 10.1. La solución es estable al menos un periodo de 3 meses. Alternativamente el bisulfito sódico de formaldehído puede ser usado como un patrón primario. Disolver 4.4703 g en agua destilada y diluir a un litro.

8.4 Solución "B", normalizada de formaldehído (10 mg/ml). Diluir 1 ml de solución "A" normalizada a 100 ml con agua destilada. Preparar diariamente solución nueva.

8.5 Solución de yodo 0.1 N (aproximado). Disolver 25 g de yoduro de potasio en 25 ml, de agua, agregar 12.7 g de yodo y diluirlo a un litro.

8.6 Solución de yodo 0.01 N. Diluir 100 ml de la solución de yodo 0.1 N a un litro. Normalizar esta solución con tiosulfato de sodio.

8.7 Solución de almidón al uno por ciento. Hacer una pasta de 1 g de almidón soluble y 2 ml de agua y agregar lentamente la pasta en 100 ml de agua hirviendo. Enfriar y agregar unos ml de cloroformo como preservativo y almacenar en botellas tapadas. Desechar cuando el moho crezca notablemente.

8.8 Solución amortiguadora de carbonato de sodio. Disolver 80 g de carbonato de sodio anhidro en 500 ml de agua, agregar lentamente 20 ml de ácido acético glacial y diluir a un litro.

8.9 Bisulfito de sodio al uno por ciento. Disolver 1 g de bisulfito de sodio en 100 ml de agua. Se recomienda preparar una solución nueva semanalmente.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Debe realizarse con precaución para garantizar la ausencia de probables contaminantes como materiales orgánicos, que pueden ser carbonizados por ácido sulfúrico concentrado. Empapar el material de vidrio por una hora en una mezcla 1:1 de ácido nítrico y sulfúrico y en seguida hacer un lavado completo con agua doblemente ionizada que removerá todos los posibles contaminantes orgánicos.

9.2 Colección y manejo de muestras:

a) verter 20 ml de la solución absorbente (agua destilada) en cada burbujeador enano graduado;

b) conectar dos burbujeadores en serie a la bomba de vacío (vía el tubo de absorción) y ensamblar el prefiltro (si se necesita) con piezas cortas de tubo flexible. Deberá usarse una longitud mínima de tubo para hacer la unión entre el prefiltro y el burbujeador. El aire muestreado no deberá pasar a través de cualquier otra tubería o equipo antes de entrar a los burbujeadores;

c) se recomienda que dos burbujeadores sean usados en serie, porque bajo condiciones de muestreo, la eficiencia de recolección de solamente un burbujeador es aproximadamente de 80%. Con dos burbujeadores en serie el total de la eficiencia de recolección es aproximadamente de 95%.
El contenido de cada burbujeador debe ser analizado separadamente;

d) al encender la bomba e iniciar la recolección de la muestra se debe tener cuidado de medir, el rango de flujo y el tiempo y/o volumen tan exactamente como sea posible. La muestra debe ser tomada a un rango de flujo de 1 litro por minuto para una hora. Estas condiciones dan un total de 60 litros de aire que es succionado a través del sistema. Sin embargo, un muestreo de tiempo corto puede ser usado si la concentración de formaldehído recolectado está por encima del límite inferior de sensibilidad del método;

e) después del muestreo el tallo del burbujeador debe ser removido y limpiado. Dar un golpe suavemente en el tallo frente al lado de la pared en la botella del burbujeador para recobrar tanta solución muestreada como sea posible. Lavar el tallo con una pequeña cantidad (1 o 2 ml) de solución absorbente sin usar y agregar el enjuague al burbujeador. Entonces el burbujeador es sellado con un tapón rígido, no reactivo (preferiblemente de teflón). No sellar con hule. El tapón debe sellar ajustadamente con el burbujeador para prevenir escapes durante la transportación. Si prefiere, empacar y transportar el burbujeador con el tallo dentro, las salidas del tallo deben sellarse con una cubierta de parafina u otra que no sea hule y, la base de la junta de vidrio será sellada (por ejemplo, con cinta adhesiva) para asegurar el ajuste superior;

f) se deben tomar precauciones para minimizar derrames o pérdidas por evaporación en todo momento; refrigerar las muestras si no se puede realizar el análisis el mismo día;

g) siempre que sea posible, transporte las muestras manualmente;

h) un burbujeador de referencia será manipulado como las otras muestras (llenado, sellado y transportado) excepto que no se hace pasar aire contaminado a través de él.

9.3 Análisis de las muestras:

a) transferir la muestra de cada burbujeador a recipientes graduados de 25 ml o 50 ml. Anotar el volumen de cada solución;

b) pipetear alícuotas de 4 ml de cada una de las muestras en tubos de ensayo con tapón de vidrio. Un tubo de referencia conteniendo 4 ml de agua destilada, debe también correrse junto con las muestras. Si el contenido de formaldehído en la alícuota excede el límite del método, se debe utilizar una alícuota más pequeña diluida a 4 ml con agua destilada;

c) agregar 0.1 ml del reactivo ácido cromotrópico al 1% a la solución y a la mezcla;

d) para la solución pipetear lenta y cuidadosamente 6 ml de ácido sulfúrico concentrado. La solución se vuelve extremadamente caliente durante la adición del ácido sulfúrico. Si el ácido no es agregado lentamente, algunas pérdidas de la muestra pueden ocurrir debido al salpicado;

e) permitir enfriar a la temperatura ambiente. Leer a 580 nm en un espectrofotómetro adecuado usando una celda de 1 cm. No existe cambio en la absorbancia por un periodo de 3 horas después del desarrollo del color. Determinar el contenido de formaldehído de la solución muestra en una curva preparada previamente de solución normalizada de formaldehído;

f) durante el procedimiento de análisis, se sugiere analizar conjuntamente el grupo de los dos burbujeadores de cada toma muestreada, etiquetándolos como "A" y "B", respectivamente. El contenido de formaldehído calculado en "A" es sumado al calculado en "B" para obtener la concentración total muestreada por los dos burbujeadores en serie.

10. Calibración y patrones

10.1 Normalización de la solución de formaldehído:

a) pipetear 1 ml de solución "A" normalizada de formaldehído en un frasco con yodo. En otro frasco pipetear 1 ml de agua destilada. Esta solución sirve como referencia;

b) agregar 10 ml de solución de bisulfito de sodio al 1% y 1 ml de solución de almidón;

c) titular con solución de yodo 0.1 N a un color azul oscuro;

d) destruir el exceso de yodo con tiosulfato de sodio 0.5 N;

e) agregar solución de yodo 0.01 N hasta un azul débil, la gota final es rechazada;

f) el exceso de bisulfito inorgánico es ahora completamente oxidado a sulfato y la solución está lista para el análisis del bisulfito de formaldehído formado;

g) enfríe el frasco en un baño de hielo y agregue 25 ml de carbonato de sodio frío como amortiguador. Titular el sulfito liberado con solución de yodo 0.01 N usando una microbureta, para un azul débil como punto final. La cantidad de yodo agregada para esta etapa debe ser medida con precisión y registrada;

h) un ml de solución de yodo 0.01 N es equivalente a 0.15 mg de formaldehído. Por lo tanto, puesto que 1 ml de solución normalizada de formaldehído fue tratada, los ml de yodo 0.01 N usados en el final de la titulación multiplicados por el factor 0.15 da la concentración de formaldehído de la solución normalizada en mg/ml;

i) el factor 0.1 5 debe se ajustado o determinado sobre la base de la normalidad exacta de la solución de yodo.

10.2 Preparación de la curva normalizada:

a) pipetear 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 2.0 ml de solución normalizada "B" en tubos de ensayo con tapón de vidrio;

b) diluir cada patrón a 4 ml con agua destilada;

c) desarrollar el color como describe en el capítulo 10 en el procedimiento del análisis;

d) obtener la gráfica de absorbancia contra microgramos de formaldehído en el color desarrollado por la solución. Observe que la concentración en microgramos de formaldehído es determinada sobre la base de la Normalización de los valores de la solución "A".

11. Cálculos

11.1 Convertir el volumen de la muestra de aire a volumen de aire en condiciones normales de 298 K y 101.3 08 kPa (760 mmHg y 25°C) usando la fórmula de corrección siguiente:

$$Vn = V\left(\frac{P}{760}\right)\left(\frac{298}{T+273}\right)$$

donde:

Vn es el volumen del aire en litros en condiciones normales.

V es el volumen del aire muestreado en litros.

P es la presión barométrica en mmHg.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

11.2 Determinar la concentración total del formaldehído presente en los dos burbujeadores en serie etiquetados A y B.

$$CT = (C_A)(F_A) + (C_B)(F_B)$$

donde:

CT es el total de mg de formaldehído en la muestra.

C_A y C_B son las concentraciones de formaldehído respectivamente en mg de la muestra alícuota tomada en los burbujeadores A y B como se determinó de la curva de calibración.

F_A y F_B on los factores de alícuotas, respectivos.

$$\text{Factor de Alícuota} = \frac{\text{Volumen de solución muestreada en m}}{\text{Alícuota usada en ml}}$$

11.3 La concentración de formaldehído en la atmósfera muestreada puede ser calculada usando la siguiente ecuación, asumiendo como condiciones normales 298 K y 101.308 kPa (760 mmHg y 25°C).

$$\text{ppm (volumen)} = \frac{C_T \cdot 24.47}{V_n \cdot PM}$$

donde:

Vn son los litros de aire muestreado en condiciones normales.

PM es el peso molecular del formaldehído (30.03).

24.47 son los μl de gas formaldehído en un micromol a 760 mmHg y 25°C.

12. Bibliografía

12.1 NIOSH Manual of Analytical Methods. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service. Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health,1974.

12.2 Altshuller, a.p., L.J. Leng; and A.F. Wartburg "Source and Atmospheric Analysis for Formaldehyde by Chromatropic Acid, Procedure" Int. J. Air Wat. Poll, 6, 381 819629.

12.3 Eegriwe, E., " Reaktionen And Reagenzien Zum Nachweis. Organischer Verbindungen IV", Z Anal Chem, 110,22(1973).

12.4 Feigi, F, Spot Test in Organic Analysis Seventh Ed. American Elsevier Publishing Company, New York 434(1966).

12.5 Feldstein, M.(Bay Area Air Pollution Control District) Personal Comunication. March. 1968.

PROCEDIMIENTO 007: DETERMINACION DE TETRACLORURO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: tetracloruro de carbono;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 65 a 299 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.092;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un flujo conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo pequeño, con tapón y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta a un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 65 a 299 mg/m^3 a una temperatura de 300.2 K (27.2°C) y una presión atmosférica de 101.308 kPa (761 mmHg), usando 17 litros de muestra. Por debajo de las condiciones recomendadas de tamaño de muestra (15 litros) el intervalo probable de uso de este método es de 16 a 480 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 7.5 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de la desadsorción es la adecuada.

3.2 La eficiencia de la desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

3.3 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, retenía un mínimo de 15 mg de tetracloruro de carbono, cuando la atmósfera de prueba contenía 322 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire, y era muestreada a razón de 0.187 litros por minuto durante 240 minutos; por ejemplo en ese tiempo, la concentración del tetracloruro de carbono en el efluente era menor del 5% presente en el eufluente.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total analítico y de muestreo en el intervalo de 65 a 299 mg/m^3 fue 0.092. Este valor corresponde a 15 mg/m^3 de desviación estándar al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en el LMPE, usando el muestreo global y el método analítico, fueron 7.9% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y las "reales", puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí, una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final (véase 11.5).

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy alta, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se absorben eficientemente. Experimentos preliminares que utilizaron tolueno indicaron que una alta humedad hace que decrezca severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta, que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse según el caso (véase 11.5).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos, las interferencias son mínimas, y la mayoría de ellas pueden eliminarse, modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan por medio de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones de cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo retendrá antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra retenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede en 25% a lo retenido en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causará que el volumen sea impreciso, ya que la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

a) una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad del flujo recomendado;

b) tubos de carbón activado: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con un diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones

de carbón activado de 20/40 mallas separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C). La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado y la posterior 50 mg colocar una porción de espuma de poliuretano de 3 mm entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de una pulgada de mercurio a una velocidad de flujo de un litro por minuto.

c) cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama;

d) columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior empacada con nitroterftalato de polietilenglicol al 10% sobre tierra silícea para cromatografía de gases malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silanolsia de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos;

e) un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos;

f) contenedores de muestra de 2 milímetros con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben utilizarse los frascos asociados;

g) microjeringas de 10 microlitros, y otros tamaños convenientes para hacer patrones;

h) pipetas de 1.0 ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml;

i) matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones estándar.

8. Reactivos

a) disulfuro de carbono de calidad cromatográfica;

b) tetracloruro de carbono, grado reactivo;

c) decano, u otro estándar interno apropiado;

d) nitrógeno de alta pureza;

e) hidrógeno prepurificado;

f) aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio se debe lavar con detergente y enjuagar con agua corriente y luego con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón vegetal representativo en la línea. Esto deberá minimizar errores asociados con la incertidumbre en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras:

a) inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para hacer una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm);

b) la sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo;

c) el tubo con carbón activado se debe colocar en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado;

d) el aire que está siendo muestreado no se debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado;

e) para determinar las concentraciones máximas y pico, se recomienda un tamaño de muestra de 5 litros, muestrear por 5 min a un flujo de un litro por minuto, para determinar intervalos de concentración en LMPE se recomienda un tamaño de muestra de 15 litros. Muestrear con flujo de 0.2 litros por minuto o menos. La velocidad de flujo se debe conocer con una presión de al menos ± 5%;

f) la temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse, si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud;

g) los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después de muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de goma;

h) un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo se etiqueta como blanco y será la referencia;

i) los tubos de carbón activado tapados se empacan adecuadamente con acolchonamientos antes de ser transportados, para minimizar roturas de ellos durante el traslado;

j) una muestra del material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) debe presentarse al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapón recubierto de teflón, esta muestra no debe transportarse en el mismo contenedor de los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras para el análisis: A cada tubo con carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras de 2 ml, con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se remueve y desecha. La segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones se analizan por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras: Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 30 min, las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra se agita ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el solvente es añadido para minimizar la volatilización. Para aplicar el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas de gases. Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 30 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 300 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 428 K (155°C) temperatura del inyector;

e) 473 K (200°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 333 K (60°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 microlitros primero es lavada con solvente varias veces, para mojar el cilindro y el émbolo. Tres microlitros de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente, y el émbolo es jalado unos 0.2 microlitros, para separar la cantidad de solventes de la muestra mediante una capa de aire, para usarse como marcador, se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra debe inyectarse completamente. Después de que la aguja se quita del frasco de la muestra y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja, observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede usarse siempre y cuando

demuestre que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área, y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación: La eficiencia de desadsorcion de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. Es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que es recuperado en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción:

a) el carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestra (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Una cantidad conocida del compuesto a analizar, se inyecta directamente al carbón activado con una jeringa, y se tapa el tubo con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra, tapado con septa teflon-faced, se usa en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de 25 ppm, 160 mg/m^3) por adición de una cantidad del compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros en el nivel seleccionado;

b) dejar los tubos en posición vertical durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4;

c) dos o tres estándares se preparan por inyección del mismo volumen de compuesto en 1.0 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método estándar interno es usado, preparar estándar de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono, con un contenido conocido del estándar interno;

d) la eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo, dividido entre el peso en mg añadido al tubo:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio (mg) recuperado}}{\text{peso (mg) añadido}}$$

e) la eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Es conveniente expresar la concentración de estándar en términos de mg por 1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de estándar, variando su concentración en un intervalo de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida, se establecen las curvas graficando concentración en mg por 1 ml contra área de pico.

10.2 Para el método estándar interno, usar disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% del LMPE.

10.3 La concentración del compuesto a analizar en mg por ml es graficada contra la relación área del compuesto a analizar y el área del estándar interno.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones estándar deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 1 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en la sección anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar el peso total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción en la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir el peso total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg/muestra corregidos:

$$\text{mg de muestra corregida} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{(\text{mg corregidos}) \; 1000 \; (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones estándar de 25°C y 760 mm Hg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de tetracloruro de carbono.

760 es la presión estandar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K)

12. Bibliografía

NIOSH- Manual Of Analytical Methods, Second Edition. Vol. 1, 2 And 3.

PROCEDIMIENTO 008: DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN AIRE-METODO DE MUESTREO PERSONAL

1. Especificaciones

a) sustancia: cloruro de vinilo (cloroetano, cloroetileno);

b) intervalo: de 0.008 a 5.2 mg/m^3 en una muestra de 5 litros de aire;

c) procedimiento: adsorción en carbón activado. Desadsorción con disulfuro de carbono o N-N-dimetil acetamida. Cromatografía de gases;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.008 en niveles de 7 a 71 mg/m^3;

e) precaución: las operaciones del laboratorio involucran carcinógenos. El cloruro de vinilo ha sido identificado como carcinógeno potencial al ser humano y sus vapores son altamente inflamables. La dimetil acetamida es un tóxico moderado. Los vapores de disulfuro de carbono son tóxicos. "Deben de ser tomadas medidas de precaución en el manejo de estos materiales".

2. Principio del método

Un volumen conocido de aire fluye a través de una serie de dos pequeños tubos adsorbentes conteniendo carbón activado que adsorbe el cloruro de vinilo presente en el aire muestreado. El cloruro de vinilo recolectado es entonces desadsorbido con disulfuro de carbono y las soluciones resultantes son analizadas por cromatografía de gases con un detector de flama ionizada. Las áreas bajo los picos resultantes son comparadas con las áreas obtenidas de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 La cantidad mínima detectable de cloruro de vinilo es de 0.2 ng por inyección en un cromatógrafo de gases o una atenuación de 1 x 1, ésta corresponde a una concentración estimada de 0.008 mg/m^3 en una muestra de aire de 5 litros analizada por este método. Sin embargo, la eficiencia de desadsorción del cloruro de vinilo en el carbón activado en cantidades tan pequeñas como 40 ng (0.008 mg/5 litros) no ha sido determinada. Por lo tanto el límite de detección de la totalidad del método puede ser algo mayor que 0.008 mg/m^3.

3.2 A un intervalo de flujo de muestreo recomendado de 50 ml/min, el volumen total de muestreo no debe exceder 5 litros. Este valor se basa en datos que indican que más de 10 litros de aire conteniendo 2.6 mg/litro (1 ppm) de cloruro de vinilo puede ser muestreado en carbón activado antes de tener una pérdida de 5% a través del carbón. Esto indica que 5 litros de aire conteniendo no más de 5.2 mg/m^3, pueden ser muestreados sin una pérdida significativa. Los tubos adsorbentes constan de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si en una atmósfera en particular, se sospecha que contiene una alta concentración de contaminantes o una alta humedad, el volumen muestreado debe reducirse en 50%.

Un factor de seguridad se incluye en el volumen recomendado de 5 litros y la capacidad del primer tubo debe estar dentro de estos límites excepto bajo las condiciones más extremas.

4. Precisión y exactitud

La exactitud de este método es más o menos de 6% del valor en el intervalo de 7 a 71 mg/m^3, en un intervalo de confianza de 95% considerando tanto el muestreo, como el análisis de las muestras.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de agua en el aire es tan grande que se condensa en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos indican que la alta humedad disminuye severamente la capacidad del carbón activado para adsorber vapores orgánicos.

5.2 Cuando se conoce o se sospecha que dos o más sustancias están presentes en el aire, tal información, incluyendo su posible identidad, debe ser enviada con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención del cloruro de vinilo, en las condiciones de operación descritas por este método, es una interferencia, ya que el tiempo de retención en una sola columna, o aun en varias, no proporciona una prueba de la identidad química de un compuesto. A menudo, las condiciones de operación pueden ser modificadas para eliminar interferencias. Las muestras deben ser analizadas por un método independiente cuando los picos traslapados en el cromatograma del gas no pueden ser resueltos.

6. Ventajas y desventajas del método

6.1 Ventajas. El dispositivo de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas pueden ser eliminadas modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de 2 o más compuestos que se sospeche que están en la misma muestra, cambiando las condiciones de la de isotérmicas a un modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada se limita por la cantidad de cloruro de vinilo que el tubo podrá contener antes de que se sature. Cuando el valor obtenido en la muestra de la sección posterior del tubo adsorbente exceda el 20% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra. Durante el almacenamiento, los compuestos volátiles tales como el cloruro de vinilo, migrarán a través del tubo hasta que el equilibrio sea alcanzado. En este momento el 33% de estos compuestos se encontrará en la sección posterior. Esto puede conducir a alguna confusión considerando que la pérdida de muestra ha ocurrido. Este efecto de la pérdida puede ser considerablemente disminuido, empacando y almacenando los tubos a 20°C (véase 9.2.10);

b) la precisión de este método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión y, por lo tanto, por el intervalo de flujo a través de los tubos. Puesto que la bomba es generalmente calibrada para un tubo en particular, las diferencias en el intervalo de flujo pueden presentarse durante el muestreo a través de otros tubos y provocar que el volumen de muestra varíe.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba personal de muestreo calibrada para las muestras personales y de área, se debe calibrar con un tubo adsorbente representativo en la línea de muestreo. Para realizar la calibración se debe utilizar un medidor de prueba húmedo o seco o un rotámetro de vidrio para determinar el intervalo de flujo (50 ml/min) con una exactitud ± 5%.

7.2 Tubos adsorbentes. Los tubos de vidrio tienen ambos extremos sellados a la flama. Cada uno tiene
7 cm de longitud, 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior y contiene dos secciones de malla 20/40, de carbón activado, separadas por una pared de espuma de poliuretano de 2 mm de espesor.
El carbón activado es preparado a partir de cáscara de coco incinerada a 875 K (600°C) previo al empaque para eliminar los materiales adsorbidos. La sección primaria de adsorción contiene 100 mg de adsorbente y la sección posterior contiene 50 mg. Una pared de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre la salida del tubo y la sección posterior. Se coloca un tapón de fibra de vidrio silanizada en el frente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 2 pulgadas de agua con un intervalo de flujo de 0.2 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de flama de ionización.

7.4 Los tipos de columna que se recomienda son:

a) columna de acero inoxidable de 8.839 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con goma de dimetilpolisiloxano (G2 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos);

b) columna de acero inoxidable de 2.743 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con polietilenglicol con masa molecular promedio de 1500 al 0.2% sobre carbón grafitado con área nominal de 12m/g (S7 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 80/100 o 60/80;

c) otras columnas capaces de realizar la separación requerida.

7.5 Un integrador mecánico o electrónico, o un registrador, y algún método para determinar el área pico.

7.6 Frascos de 2 ml que pueden ser sellados con tapón de hule de silicón y orilla de teflón.

7.7 Jeringa de 10 microlitros y medidas convenientes para preparar los patrones.

7.8 Jeringas herméticas de gas de un mililitro con válvula hermética para gas.

7.9 Pipetas de 0.5 ml o de 1 ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.10 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para las soluciones. Es conveniente tener tapones de plástico para los matraces volumétricos.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de espectrocalidad o de mayor grado.

8.2 Cloruro de vinilo, con una pureza mínima del 99.9%.

8.3 Tolueno de calidad cromatográfica.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno previamente purificado.

8.6 Filtro de aire para el compresor.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo el material de vidrio para el análisis de laboratorio debe ser lavado con solución detergente y enjuagado totalmente con agua destilada.

9.2 Colección y manejo de muestras.

9.2.1 Inmediatamente antes del muestreo, las puntas de los dos tubos se rompen para proporcionar una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.2.2 El segundo tubo adsorbente es utilizado como una sección posterior y colocado en seguida de la bomba de muestreo en serie con el primer tubo.

9.2.3 Los tubos adsorbentes son colocados verticalmente con la sección más grande del adsorbente apuntando hacia arriba durante el muestreo para evitar que se formen canales de flujo de cloruro de vinilo a través del adsorbente.

9.2.4 El aire que empieza a ser muestreado no debe fluir a través de cualquier manguera o tubo antes de ingresar a los tubos adsorbentes.

9.2.5 El intervalo de flujo, tiempo y/o volumen deben ser medidos tan exactamente como sea posible. La muestra debe ser tomada a un flujo de 50 ml/min. El volumen máximo de muestreo no debe exceder de 5 litros (véase 3.2).

9.2.6 También se deben muestrear volúmenes de aire relativamente grandes (de 10 a 20 litros) a través de otros tubos adsorbentes, al mismo tiempo que las muestras personales son tomadas. Estos volúmenes de aire muestreados serán utilizados para el análisis de la identidad de posibles interferencias antes de analizar las muestras personales.

9.2.7 Si la temperatura y la presión de la atmósfera muestreada son significativamente diferentes a 298 K y 101.308 kPa (25°C y 760 mmHg), entonces deben ser medidas y registradas.

9.2.8 Los tubos adsorbentes son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se deben utilizar tapones de hule.

9.2.9 Un tubo es manipulado de igual forma que un tubo de muestreo (apertura, sellado y transportación), excepto que el aire muestreado no debe fluir a través de este tubo. Este tubo es etiquetado como de referencia.

9.2.10 Los tubos tapados son empacados herméticamente antes de ser enviados al laboratorio para minimizar la pérdida durante su transporte. El uso de dos tubos en serie ha eliminado la necesidad de su enfriamiento durante su envío. Sin embargo, si no se utilizan los dos tubos y el envío de las muestras tarda más de un día en tránsito, entonces es necesario enfriar (por ejemplo con hielo seco) para minimizar la migración del cloruro de vinilo a la sección posterior.

9.2.11 Las muestras recibidas en el laboratorio son desempacadas e inmediatamente almacenadas en un congelador a 253 K (-20°C) hasta el momento de su análisis. Las muestras pueden ser almacenadas de esta manera durante largos periodos de tiempo (hasta dos meses) sin pérdida apreciable de cloruro de vinilo. Alrededor de los 253 K (-20°C), el cloruro de vinilo tenderá a equilibrarse entre las dos secciones de carbón activado, a través de su migración a la sección posterior. Este fenómeno se observa después de dos semanas y puede confundirse con una pérdida de muestra después de uno o dos meses.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Preparación y desadsorción de las muestras. Los dos tubos utilizados en la recolección de una muestra de aire son analizados por separado, cada tubo es muescado en la punta y abierto mediante rotura. La fibra de vidrio se desecha. Ambas secciones de cada tubo son transferidas a un pequeño frasco que contenga 1 ml de disulfuro de carbono. Es importante adicionar el adsorbente al disulfuro de carbono y no el disulfuro de carbono al adsorbente. El frasco se tapa con un tapón hermético, la sección separadora en cada tubo es desechada. Las pruebas indican que la desadsorción es completa en 30 min si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Las muestras deben ser analizadas dentro de los 60 min después de la adición al disulfuro de carbono.

Si se utilizó solamente un tubo de muestreo, cada sección de carbón activado debe ser analizada por separado.

9.3.2 Condiciones de cromatografía de gases.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) flujo de helio de 40 ml/min (80 psig);

b) flujo de hidrógeno al detector 65 ml/min (20 psig);

c) flujo de aire al detector 500 ml/min (50 psig);

d) temperatura del inyector 503 K (230°C);

e) temperatura del detector 503 K (230°C);

f) temperatura de la columna 333 K (60°C).

9.3.3 Inyección:

a) la primera etapa en el análisis es la inyección de la muestra dentro del cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades de flujo de aire o destilación dentro de la aguja de la jeringa se debe emplear la técnica de inyección de flujo de solvente a presión. La jeringa de 10 μl es irrigada varias veces con solvente para humedecer el cilindro y el émbolo, 2 μl de solvente son introducidos en la jeringa para incrementar la exactitud y reproductibilidad del volumen inyectado de muestra;

b) la aguja es removida del solvente y el émbolo es retirado cerca de 0.4 μl para separar el flujo de solvente de la muestra con una cavidad de aire para ser usada como una marca, la aguja es sumergida en la muestra y una alícuota de 5 μl es separada por la marca de 7.4 μl (2 μl solvente + 0.4 μl aire + 5 μl muestra = 7.4 μl). Después la jeringa es removida de la muestra y, previo a la inyección, el émbolo es retirado a una corta distancia para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja;

c) se deben hacer inyecciones duplicadas en cada muestra y patrones. Una diferencia no mayor de 3% en área debe ser esperada.

También se pueden utilizar dispositivos automáticos de muestreo.

9.3.4 Medición del área. El área de la muestra es medida por un integrador electrónico o por algún otro medio disponible de cuantificación del área y los resultados preliminares son leídos en la curva normalizada como se indica posteriormente.

9.4 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón a otro. Por lo tanto, es necesario determinar al menos el porcentaje de cloruro de vinilo que es removido en el proceso de desadsorción. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada en el mismo lote de tubos de carbón usado en el muestreo. Los resultados indican que la eficiencia de desadsorción varía con la carga (total de cloruro de vinilo en el tubo) particularmente a valores bajos, por ejemplo a 2.5 μg.

9.4.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

Los tubos de carbón del mismo lote que son usados en la obtención de las muestras, son usados en esta determinación. Un volumen conocido de gas de cloruro de vinilo es inyectado en una bolsa conteniendo un volumen de aire conocido. La bolsa plástica está hecha de un material que retenga el cloruro de vinilo y no lo adsorba (cloruro de polivinilideno o fluoruro de polivinilo o poliéster laminado con aluminio), que deberá tener una válvula de muestreo de gas y una puerta de inyección. La concentración de la bolsa puede ser calculada a la presión y temperatura ambiente. Un volumen conocido es entonces muestreado a través de un tubo de carbón con una bomba calibrada de muestreo. Al menos cinco tubos son preparados de esta manera. Estos tubos son desadsorbidos y analizados de la misma manera que las muestras anteriores (véase 9.3).

Las muestras de gas que se tomen con una jeringa hermética de la bolsa son también inyectadas en el cromatógrafo de gases. La concentración de la bolsa es comparada con la concentración obtenida de los tubos.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la cantidad de cloruro de vinilo desadsorbido del adsorbente, divido por la cantidad de cloruro de vinilo obtenido en el volumen de la atmósfera sintética muestreada, o sea:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{cantidad de cloruro de vinilo del adsorbente}}{\text{concentración de cloruro de vinilo volumen de la atmósfera en la bolsa muestreada}}$$

10. Calibración y patrones

10.1 Precauciones:

a) las operaciones del laboratorio involucran carcinógenos. El cloruro de vinilo ha sido identificado como carcinógeno potencial al ser humano y sus vapores son altamente inflamables;

b) los vapores de disulfuro de carbono son tóxicos. “Deben de ser tomadas medidas de precaución en el manejo de estos materiales";

c) una serie de patrones, variando en concentración en la totalidad del intervalo de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de la cromatografía de gases y durante el mismo tiempo como las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando concentración en μg/ml contra área pico. Existen dos métodos para la preparación de los patrones, ambos emplean cloruro de vinilo altamente purificado y son comparables;

d) si ningún patrón interno es usado en el método, las soluciones patrón deben ser analizadas en el mismo tiempo en que el análisis de la muestra es efectuado. Esto minimizará el efecto de las variaciones día a día de la respuesta de la flama de ionización.

10.2 Preparación de los patrones.

10.2.1 Método gravimétrico.

Se pesa un matraz volumétrico de 10 ml conteniendo aproximadamente 5 ml de tolueno, lentamente se le burbujea el cloruro de vinilo. Después de tres minutos, el matraz es de nuevo pesado. Un cambio en el peso, usualmente de 100 a 300 mg, es observado. La solución es diluida a exactamente 10 ml con disulfuro de carbono y es usada para preparar otros patrones por remoción de alícuotas con jeringas de diferentes tamaños. Diluciones subsecuentes de estas alícuotas con disulfuro de carbono dan como resultado una serie de valores que son lineales desde el intervalo de 0.2 ng por inyección (cantidad mínima detectable de cloruro de vinilo), hasta 1.5 μg por inyección.

10.2.2 Método volumétrico.

Una muestra de gas de 1 ml de cloruro de vinilo puro se introduce en una jeringa hermética para gas y la válvula es cerrada. La punta de la aguja se inserta dentro de un matraz volumétrico de 10 ml conteniendo aproximadamente 5 ml de CS_2. La válvula es abierta y lentamente se succiona el CS_2 para permitir su entrada a la jeringa. La acción del cloruro de vinilo disuelto en el CS_2 crea un vacío y la jeringa se llena con el solvente. Una burbuja de aire (2%) se presenta y está determinada por el volumen vacío en la aguja de la jeringa. La solución se regresa al matraz y la jeringa es enjuagada con CS_2 limpio y los líquidos del lavado se retornan al matraz volumétrico. El matraz volumétrico es aforado con CS_2. Otros patrones son preparados de esta solución de reserva.

Los patrones son almacenados en un congelador a 253 K (-20°C), ya que se ha determinado que son estables a esta temperatura. Los tapones herméticos de plástico en el matraz volumétrico retienen mejor el cloruro de vinilo que los tapones de vidrio.

11. Cálculos

11.1 El peso en microgramos correspondiente al área bajo cada pico es leído de la curva normalizada para cloruro de vinilo. Ninguna corrección por volumen líquido se requiere, puesto que la curva normalizada está basada en el número de microgramos en 1 ml de CS_2 y el volumen de la muestra inyectada es idéntico al volumen del patrón inyectado.

11.2 Deben hacerse correcciones por la referencia para cada muestra.

$$\mu g = \mu g_s - \mu g_b$$

donde:

μg_s son los mg encontrados en el tubo muestreado.

μg_b son los mg encontrados en el tubo de referencia.

Un procedimiento similar se realiza para las secciones posteriores.

11.3 Las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo muestreador son sumadas para determinar la cantidad total de cloruro de vinilo en la muestra.

11.4 La cantidad total es corregida por la eficiencia de desadsorción al nivel de cloruro de vinilo medido.

$$\text{Cantidad corregida (en } \mu g) = \frac{\text{cantidad (en } \mu g)}{\text{eficiencia de desadsorción}}$$

11.5 La concentración de cloruro de vinilo en el aire puede ser expresada en mg/m^3:

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{peso corregido } (\mu g)}{\text{volumen de aire muestreado(litros)}}$$

11.6 La concentración puede ser también expresada en términos de partes por millón (ppm):

$$ppm = \left(mg/m^3\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 250°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular.

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura en (ºC) del aire muestreado.

12. Bibliografía

Method No. P& CAM 178, NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, april 1977, vol. 1 U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Public Health Service. Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health.

PROCEDIMIENTO 009: DETERMINACION DE ACETONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: acetona;

b) medio: aire;

c) procedimiento: absorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

d) intervalo: de 1200 a 4500 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.082;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un pequeño recipiente de muestreo con tapón y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 1200 a 4500 mg/m^3 a una temperatura ambiente y una presión de 297 K y 101.808 kPa (24°C y 762 mmHg) respectivamente, usando 2 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (2 litros), el intervalo probable para usar este método es de 350 a 5000 mg/m^3 a una sensibilidad del detector tal que la deflección sea casi total en el graficador de resultado para una muestra de 10 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo empacado con carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de acetona y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía no más de 18 mg de acetona, cuando se muestreó una atmósfera de prueba con 4300 mg/m^3 a un flujo de 0.2 litros por minuto. Bajo estas condiciones experimentales, después de 22 minutos, se observó un decremento en la concentración; la concentración de acetona en el efluente fue menor del 5% de la concentración en el afluente.

El tubo con carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2).

Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene gran cantidad de contaminante, debe ser tomada una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 1200 a 4500 mg/m^3 es 0.082. La desviación estándar relativa del método es 4.1%.

4.2 En promedio, los vapores obtenidos usando el muestreo global y método analítico fueron 2% más bajos que los valores reales.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan alta que llega a presentarse condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares que utilizaron tolueno, indicaron que una alta humedad hace que disminuya considerablemente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra ya que con las diferencias en polaridad, una puede desplazar el carbón activado a la otra.

5.3 Se debe tener en cuenta, que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple o aun en varias columnas, no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse convenientemente (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren se pueden eliminar modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados para efectos de rapidez, por métodos instrumentales;

b) el método también puede utilizarse para análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo pueda retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida de la sección posterior de la trampa de carbón activado excede el 25% de la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendado.

7.2 Tubos de carbón activado: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de largo con 6 mm de diámetro externo y de 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado es preparado de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La acción adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado y la sección posterior tiene 50 mg, colocar una porción de 3 mm de espuma de poliuretano entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca frente a la sección adsorbente. La caída de presión del tubo debe ser inferior a una pulgada de mercurio de una velocidad de flujo de 1 litro por minuto.

a) cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama;

b) columna de acero inoxidable de 1.2 m de log y 0.6 35 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con una área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 m (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

c) un integrador electrónico o algún otro método apropiado para las mediciones de áreas de pico;

d) contenedores de muestra de 1 mililitro con tapas de vidrio o recubiertos de teflón;

e) microjeringas de 10 microlitros y otros tamaños convenientes para hacer patrones;

f) pipetas volumétricas de 0.5 ml o del tipo graduado de 1.0 ml, con incrementos de 0.1 ml;

g) matraces volumétricos de 10 ml o de tamaños convenientes para preparar soluciones estándar.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Acetona, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno de alta pureza.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y posteriormente enjuagada con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados de las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras:

a) inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm);

b) la sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo;

c) el tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado;

d) el aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado;

e) se recomienda un tamaño de muestra de 2 litros. Lo anterior se puede obtener muestreando 20 min a un flujo de 0.10 litros/minuto. La velocidad de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos
± 5%;

f) se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestra. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud;

g) los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben utilizarse tapones de hule;

h) un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia;

i) los tubos de carbón activado tapados deben empacarse adecuadamente (con acolchonamiento), antes de que sean transportados, para minimizar roturas de ellos durante el traslado;

j) se debe enviar al laboratorio una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis, a cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de

muestra de 1 ml con tapón recubierto de teflón. La sección separadora de espuma es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado (la más pequeña) se transfiere a otro contenedor. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras. (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe hacerse durante 30 minutos agitando ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gas acarreador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 175°C temperatura del inyector;

e) 200°C temperatura del colector de escape (detector);

f) 125°C temperatura de columna.

9.4.4 Inyección:

a) el primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se emplea la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 microlitros, primero es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Tres microlitros de solvente se pasan dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 microlitros, para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire, para ser usada como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa.

b) duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área. El área del pico muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área, y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.4.8).

9.4.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.7 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción alcanzado en el mismo lote de carbón activado usado.

9.4.8 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción el carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm,
4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama, este carbón activado se usa del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras, y debe ser obtenido de la sección mayor de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y tapar el tubo con más parafina. Para este estudio de valoración, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en 2 litros de muestra al nivel seleccionado.

Se prepara seis tubos a cada uno de los niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) y se dejan reposar durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Paralelamente se debe utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma

manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Dos o tres sustancias patrones son preparadas por inyección del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado de tubo, dividido entre el peso en mg añadido al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperada (mg)}}{\text{peso añadido (mg)}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 9.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono porque las muestras son desadsorbidas a la cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares, variando su concentración en un intervalo de interés, bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

Nota: Cuando no se usa el patrón interno en el método, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones conocidas día a día y de las variaciones durante el mismo día de la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso en mg, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo blanco de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en la sección anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.4.9) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir el peso total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg de muestra corregidos.

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{mg corregidos (1000)} \left(\frac{\text{litros}}{\text{m}^3}\right)}{\text{volumen de aire muestreado}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales 25°C y 760 mmHg)

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 769 mmHg).

PM es el peso molecular de la acetona.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 010: DETERMINACION DE CLOROFORMO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: cloroformo (CH Cl);

b) medio: aire;

c) intervalo: de 99.9 a 416 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.057;

e) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Intervalo. El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, retenía más de 22 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 485 mg/m^3 en un flujo de 0.19 l/min durante 240 minutos; en ese tiempo, la concentración de componente a analizar en el efluente era menor del 5% de la del afluente.

3.2 Sensibilidad. Este método se estableció para un intervalo de 99.8 a 416 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 300 K y 101.30 kPa (27°C y 760 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 15 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (15 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 25 a 750 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 11 mg. Este método es capaz de cuantificar

cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 99.8 a 416 mg/m^3 es 0.057. Este valor corresponde a una desviación estándar de 5 veces el LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas 5 veces el LMPE, fueron 1.5% mayores que las concentraciones "reales" para un número límite de experimentos de laboratorio, cuando se usa la totalidad del método de muestreo y el método analítico. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y "reales" puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separados por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indicaron que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componente están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc), deben cambiarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número del miligramos que el tubo retiene antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede más del 25% de la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra.

b) además, la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5%, de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón vegetal activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y activa a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio

sinalizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La salida de presión a través del tubo debe ser menor de una pulgada de mercurio a una velocidad de flujo de un litro por minuto.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasiva con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 milímetros con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 microlitros y otros tamaños convenientes para preparar patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Cloroformo, para espectrógrafos.

8.3 Un decano u otro estándar interno apropiado.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en el laboratorio debe ser lavada con detergente y posteriormente enjuagada con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los dos extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en dirección vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo del carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 15 litros que deben muestrearse en 15 minutos a una velocidad de 1 l/min. La velocidad de flujo debe conocerse con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben empacarse adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo contenedor de los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis de cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a una contenedor de muestras tapado,
de 2 ml. La sección de espuma separadora es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones se analizan por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante
30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida de estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 30 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 300 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 428 K (155°C) temperatura del inyector;

e) 473 K (200°C) temperatura de colector de escape (detector);

f) 348 K (75°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 microlitros se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Tres microlitros de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 microlitros para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire, para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede usarse, si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también en un lote de carbón activado a otro. De este modo es

necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm (2.5 pulgadas) de longitud y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Una cantidad conocida del compuesto a analizar es inyectado directamente al carbón activado con una microjeringa, y el tubo se tapa con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, un frasco inyector de muestra tapado con septa teflón-faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración, (2.5, 5 y 10 veces el LMPE) se prepararán por adición de una cantidad de compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros al nivel seleccionado. Dejar los tubos en posición vertical al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Considerar estos tubos como muestras.

Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto en que no se añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuestos en 1 ml. de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos se analizan junto con las muestras.

Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo, dividido entre el peso en mg añadido al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio (mg) recuperado}}{\text{peso (mg) añadido}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se usa en 9.5.2 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones variando su concentración en un intervalo de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 1 ml contra área de pico.

Para el método de estándar interno, se usa disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% de 10 veces el LMPE.

La concentración del compuesto a analizar en mg por ml es graficada contra la relación del área del compuesto a analizar y la del estándar interno.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el extremo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg correspondiente a toda área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 1 ml de disulfuro de carbono; y el volumen de muestra inyectado es idéntica al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido por las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar el peso total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg de muestra corregidos:

$$\frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{mg corregidos (1000)} \left(\frac{l}{m^3}\right)}{\text{volumen de aire muestreado}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del cloroformo.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual Of Analytical Methods Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 011: DETERMINACION DE DIOXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: dioxano;

b) Medio: aire;

c) procedimiento: absorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases (C.G.);

d) intervalo: de 155 a 651 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.54;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo pequeño con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. El límite superior del intervalo de método depende de la capacidad absorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, retenía 26 mg del componente a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de pruebas de 651 mg/m^3 de componente a analizar en el aire a 0.19 litros por minuto durante 210 minutos; fue observado un decremento en la concentración en ese tiempo; por ejemplo, la concentración de compuestos a analizar en el derrame era el 5% en el afluente. El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

3.2 Intervalo. De 155 a 651 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 294.5 K y 100.525 kPa (21.5 °C y 754 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (10 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 36 a 1050 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados
para una muestra de 11 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 155 a 651 mg/m^3 fue 0.054. Este valor corresponde a una desviación estándar de 19 mg/m^3 al LMPE (véase apéndice I).

4.2 En promedio, los valores obtenidos usando el muestreo global y método analítico fueron 7.4% más altos que el valor "real" en el LMPE.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares, utilizando tolueno, indicaron que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente que tenga el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple, o aun en varias columnas, no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc), deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventaja. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones

cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) Una desventaja del método es que la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede en 25% a la retenida en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra.

b) Además, la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendado.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado la sección posterior 50 mg, una porción de espuma de poliuretano
de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca en frente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de una pulgada de mercurio a una velocidad de flujo de 1 litro por minuto.

7.3 Cromatógrafo de gas equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con Nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Recipientes de muestra de 2 milímetros con tapones de vidrio o recubiertos de telón. Si es usado un inyector automático de muestra deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 microlitros, y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1.0 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Dioxano, grado reactivo.

8.3 Decano, u otro patrón interno apropiado.

8.4 Helio de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón vegetal representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en dirección vertical durante el muestreo para minimizar acaparamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería, antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 10 litros. Lo anterior se puede obtener muestreando 50 minutos a un flujo de 0.2 litros por minuto. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de al menos ± 5 %.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo se debe etiquetarse como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas de ellos durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo) a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis, a cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección se transfiere a un contenedor de muestras de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor. Ambas secciones se analizan por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se ponen alícuotas de 1.0 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras. (Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción a vapores, debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado, si la muestra se agita ocasionalmente durante este periodo. Si se emplea un inyector automático de muestra, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización.

Para el método estándar interno, desadsorber usando 1.0 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas (C.G.). Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) Flujo de helio gaseoso acarreador;

b) 35 ml/min (25 psig) Flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 400 ml/min (60 psig) Flujo de aire al detector;

d) 498 K (225°C) Temperatura del inyector;

e) 493 K (220°C) Temperatura del colector de escape (detector);

f) 348 K (75°C) Temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado con solvente. La jeringa de 19 microlitros, primero se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Tres microlitros de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 microlitros, para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire, para ser usada como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe 4.9 a 5.0 microlitros en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperar más 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede utilizarse siempre y cuando se demuestre que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área. El área del pico de muestra se mide por medio de un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de áreas, y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de tubos de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

Carbón activado equivalente a la cantidad presente en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg); se mide en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y 4 mm diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras, y puede obtenerse de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente a carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa, y el tubo se tapa con más parafina. Cuando se usa un inyector automático de muestra, un frasco inyector de muestra, tapado con septa teflón-faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio.

Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), por adición de una cantidad del compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 10 litros, al nivel seleccionado. Dejar reposar los tubos al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Considerar a estos tubos como muestras. Paralelamente, se debe utilizar un tubo de referencia, para ser tratado de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en el inciso 9.4. Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo, dividida entre la masa en mg añadida al tubo.

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de estándares en términos de mg por 1.0 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares, variando su concentración en un intervalo de interés, y analizarla bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases (C.G.) durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg por 1 ml contra área de pico.

Para el método de estándar interno se usa disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% del doble de concentración establecida LMPE.

La concentración del compuesto a analizar en mg por ml se grafica contra la relación del área del compuesto a analizar y la del estándar interno.

Nota: Cuando se usa el método de estándar interno o el externo, las soluciones patrones se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a mg por 1.0 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = \text{mg corregidos de muestra}$$

donde:

E.D es la eficiencia de desadsorción.

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\left(\frac{l}{m^3}\right)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones estándar de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{MM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 769 mmHg.

PM es el peso molecular del dioxano.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 012: DETERMINACION DE 2-BUTANONA (METIL ETIL CETONA) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: 2-butanona;

b) medio ambiente: aire;

c) intervalo: de 380 a 1240 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.072;

e) procedimiento: adsorción en carbón vegetal, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 380 a 1240 mg/m^3 a una temperatura y una presión atmosférica de 298 K y 101.458 kPa (25°C y 761 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra, el intervalo probable de uso de este método es de 70 a 1500 mg/m^3, a una sensibilidad de detector que dé una deflección casi completa para una muestra de 15 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de 2-butanona y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía no más de 19 mg de 2-butanona en una atmósfera de prueba con 1260 mg/m^3 2-butanona en aire, era muestreada a 0.1 7 l/min. Bajo estas condiciones experimentales, después de 86 minutos, un decremento de la concentración del 5% fue observado; la concentración de 2-butanona en el derrame fue menor de 5% (63 mg/m^3) de la que había en el afluente (1260 mg/m^3). El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 380 a 1240 mg/m^3 es 0.072.

4.2 En promedio los valores obtenidos usando el muestreo global y el método analítico fueron 9% más altos que los valores "reales" en el LMPE.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el componente que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple, o de varias columnas, no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas del método

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en el cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% a la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3 175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 4 ml con tapa de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si se usa inyector automático de muestras, los contenedores deben ser los adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 0.5 o de 1ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, calidad cromatográfica.

8.2 2-butanona, grado cromatográfico.

8.3 Nitrógeno y helio como gases acarreadores.

8.4 Hidrógeno de alta pureza.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagada con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón vegetal representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos de tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Esto debe realizarse con un muestreo de 8 h máximo, dividido en 2 muestras, cada una con una duración de 4 h, con una velocidad de flujo de 0.05 l/min. El flujo se debe conocer con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo) se presenta al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapa de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis de cada tubo de carbón activado se hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección se transfiere a un contenedor de muestras

de 1 ml con tapón. La espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). Las pruebas indican que la desadsorción es completa en 30 minutos si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se emplea un inyector automático de muestra, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (60 psig), flujo de nitrógeno y/o helio como gases acarreadores;

b) 65 ml/min (24 psig), flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 ml/min (50 psig), flujo de aire al detector;

d) 100°C, temperatura del inyector;

e) 200°C, temperatura del colector de escape (detector);

f) 50°C, temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl, primero se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se introducen a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede utilizarse si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se presenta adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de 4 mm de diámetro interno y con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del

mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar, con una microjeringa, y el tubo se tapa con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestras automático, un frasco inyector de muestra, tapado con septa teflón faced, puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces lo establecido en el LMPE) y se dejan reposar al menos una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras.
Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calidad usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en miligramos recuperada del tubo dividida entre la masa en miligramos añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Gráficar la eficiencia de desadsorción usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares, variando su concentración en un intervalo de interés, y analizarla bajo las mismas condiciones cromatográfica de gases durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Establecer las curvas graficando concentración en mg/0.5 ml contra área de pico.

NOTA: Cuando no es usado el estándar interno en el método, las soluciones estándar se analizan al mismo tiempo que es hecho el análisis de la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones conocidas día a día y de las variaciones durante el mismo día de la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a mg/0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de la muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2), para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\ (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.325 kPa (760 mmHg).

$$\text{ppm} = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de la 2-butanona.

760 es la presión estandar (mmHg).

298 es la temperatura estandar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 013: DETERMINACION DE DICLORURO DE ETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: dicloruro de etileno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 195 a 819 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.079;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbón.

2.3 Se toma una alícuota de muestra desadsorbida y se inyecta a un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área de pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 195 a 819 mg/m^3, a temperatura y presión atmosférica de 299 K y 101.378 kPa (26ºC y 760.4 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 3 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (3 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 41 a 1215 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 3.6 mg. Este método es capaz de

cuantificar cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente por analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía 23.7 mg del componente a analizar, cuando una atmósfera de prueba con 821 mg/m^3 de dicloruro de etileno en aire, a un flujo de 0.1 87 l/min durante 155 min; en este tiempo fue observado un decremento en la concentración y la concentración de componente a analizar en el derrame era menor del 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano. Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante se debe tomar una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el rango de 195 a 819 mg/m^3 fue 0.079. Este valor corresponde a una desviación estándar de 32 mg/m^3 al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en el nivel máximo establecido en el LMPE usando muestreo global y el método analítico, fueron 2.2% más bajos que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y las reales, puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada. Por lo tanto, no se debe aplicar ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan alta que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra, ya que con diferencias en polaridad una puede desplazar del carbón activado a la otra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente, con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de temperatura de operación isotérmica a temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas: la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado, excede más del 25% a lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra. La precisión del método está limitada por la reproductibilidad en la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es calcinado a 873 K (600ºC) antes de empacarlo. La sección

adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3 175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, mallas 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, los contenedores deben ser los adecuados para este tipo.

7.7 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para preparar patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 1ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones estándar.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, calidad cromatográfica.

8.2 2-Dicloroetano, grado reactivo.

8.3 Octano, u otro patrón interno apropiado.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo: toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagada con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bomba personal: se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la sección de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería, antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 A las concentraciones de 100 ppm, se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros. Esto debe realizarse con un muestreo de 15 min a un flujo de 0.2 l/min.

9.3.6 Al nivel máximo de concentración se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Muestrear a un flujo de 0.2 l/min o menos. La velocidad de flujo se debe conocer con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.7 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo, si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.8 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de goma.

9.3.9 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.10 Los tubos de carbón activado tapados deben empacarse adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar las roturas de ellos durante el traslado.

9.3.11 Una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) debe presentarse al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo contenedor que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por rotura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección se transfiere a un contenedor de muestras de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra se agita ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra se deben tapar tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 35 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 400 ml/min. (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 498 K (225°C) temperatura del inyector;

e) 523 K (250°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 343 K (70°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 µl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para usarse como marcador, se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede usarse, siempre y cuando se demuestre que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de aire.

El área de pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y tapar el tubo con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra, tapado con septa teflón-faced, puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración establecida en el LMPE), por adición de una cantidad de compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros en el nivel seleccionado, dejar los tubos en posición vertical, al menos durante doce horas, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados junto con las muestras. Si el método estándar interno no es usado, preparar estándares de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo, dividida entre la masa en miligramos añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada}\left(\text{miligramos}\right)}{\text{masa añadida}\left(\text{miligramos}\right)}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad de compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un rango de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

10.2 Para el método estándar interno, usar una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% de la concentración, a 2 veces la concentración máxima permisible establecida en el LMPE.

10.3 La concentración del compuesto a analizar en mg/ml es graficada contra la relación del área del compuesto a analizar y la del estándar interno.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón; no se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ referencia$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 11.9) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg / m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos } (100)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es en ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K, 101.325 kPa (25ºC y 760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (C) del aire muestreado.

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25ºC y 760 mmHg.

MM es la masa molecular del dicloruro de etileno.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 014: DETERMINACION DE TRICLOROETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: tricloroetileno;

b) medio: aire;

c) procedimiento: cromatografía de gases;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.082;

e) intervalo: de 519 a 2176 mg/m^3;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 519 a 2176 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 297.5 K y 101.245 kPa (24.5ºC y 759.4 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 3 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (3 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 108 a 3225 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una defección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 9.7 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo empacado con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía 42 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2266 mg/m^3 de componente a analizar en el aire, a un flujo de 0.187 l/min durante 99 min; la concentración de componente a analizar en el derrame era menor al 5% de la del afluente.

3.3 El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón vegetal activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 8.b). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 519 a 2176 mg/m^3 fue de 0.082. Este valor corresponde a una variación estándar de 88.2 mg/m^3 del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en el LMPE, usando muestreo global y método analítico fueron 6.4% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y "reales" puede no representar un error en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar en las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 8 y 9).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificándose las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche estén presentes en

la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo de carbón activado sea más del 25% que el encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5%, de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es calcinado a 873 K (699ºC) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón vegetal; la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1p/g de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 ml u otros tamaños convenientes para preparar patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Tricloroetileno, grado reactivo.

8.3 Octano y otro patrón interno apropiado.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno purificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbono activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 A las concentraciones de 200 ppm se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros. Muestrear por 15 min a un flujo de 0.2 l/min o menos, es recomendado un tamaño de muestra de 10 litros. La velocidad de flujo debe conocerse con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión de la atmósfera del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar), debe ser presentada al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapón recubierto de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Para el análisis de cada tubo de carbón activado, se le hace una muesca con una lima de la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección se transfiere a un contenedor de muestras de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones se analizan por separado.

9.4.2 Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se emplea un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 35 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 400 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 498 K (225°C) temperatura del inyector;

e) 523 K (250°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 343 K (70ºC) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede usarse si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción alcanzado en el mismo lote de carbón activado utilizado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestra (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y tapar el tubo con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra, tapado con septa teflón-faced, puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio; preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), añadiendo una cantidad de compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros al nivel seleccionado. Dejar los tubos en posición vertical al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 11.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos se analizan junto con las muestras. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio, en miligramos recuperado del tubo, dividido entre la masa en miligramos añadida al tubo, esto es:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada (mg)}}{\text{masa añadida (mg)}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Establecer las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico. Para el método estándar interno, usar disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% de la concentración de 2 veces el LMPE.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono; el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ referencia$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg corregidos (1000) (l/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25ºC) y 101.325 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (ºC) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25ºC y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del tricloro etileno.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3

PROCEDIMIENTO 015: DETERMINACION DE BENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: benceno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 13 a 51.8 ppm;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.059;

e) procedimiento: adsorción en carbón vegetal, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principios del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo pequeño con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

Este método se estableció para un intervalo de 13 a 51.8 ppm, a una presión y temperatura atmosférica de 101.592 kPa y 297 K (762 mmHg y 24°C) usando 2 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (2 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 2.5 a 100 ppm. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de benceno y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía al menos 6.8 mg de benceno, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 149.1 mg/m^3 de benceno en aire, a un flujo de 0.19 litros/min durante 240 min; no se observó decremento en la concentración ya que no se detectó benceno en la parte posterior del tubo de carbón activado.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 13 a 51.8 ppm fue 0.059. Este valor corresponde a 1.5 ppm de desviación estándar, a una concentración de 25 ppm.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en un nivel de 25 ppm, usando muestreo global y método analítico, fueron 0.8% más altas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "real" y "encontrada", puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de las concentraciones "reales" experimentalmente encontradas. Por lo tanto, no se aplica ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a presentarse condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente; experimentos preliminares que utilizaron tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche estén presentes en la misma muestra.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada, está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% a lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra.

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg), a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-civinilbenceno con un área nominal de 500 a 700 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, los contenedores deben ser los adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer estándares.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml graduado en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, calidad cromatográfica.

8.2 Benceno, grado reactivo.

8.3 Hexano, grado reactivo.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo.Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio, se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de, al menos, la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería, antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Para una concentración de 25 ppm, se recomienda una muestra de 2 litros. Muestrear durante 10 min a un flujo de 0.2 l/min.

9.3.6 Para una concentración promedio ponderada para 8 horas, se recomienda tomar un tamaño de muestra de 12 litros, muestreando a una velocidad de flujo de 0.2 l/min.

9.3.7 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.8 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se deben usar tapones de hule.

9.3.9 De cada lote de 10 muestras, someter un tubo del mismo lote de tubos que haya sido usado para la colección de muestras, exactamente al mismo manejo que las muestras, excepto que no se haya pasado aire a través de él. Etiquetar este tubo como blanco y será la referencia.

9.3.10 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.11 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar (aire de la atmósfera de trabajo) en un contenedor de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la primera sección (mayor) es transferido a un contenedor de muestra de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se remueve y se desecha, la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo.

Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (69 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 mg/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 473 K (200°C) temperatura del inyector;

e) 538 K (265°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 388 K (115°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl, primero es lavada con solvente varias veces, para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl, para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar la inyección de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestra puede utilizarse, si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se indica adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la

flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente en el carbón activado una solución conocida de hexano y benceno conteniendo 43.9 mg/ml, con una microjeringa, y el tubo es tapado con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestras automático, el frasco del inyector de muestra, tapado con septa-teflón-faced, puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en 2 litros de aire muestreado en un nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los LMPE y se dejan reposar, al menos durante una noche, para asegurar una adsorción completa del benceno en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección del mismo volumen de compuestos, en 1 ml de disulfuro de carbono con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Estos patrones son usados para confirmar la calibración del cromatógrafo de gases.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio, en mg recuperada del tubo, dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones variando su concentración en un intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentraciones en mg/1 ml contra área de pico.

Nota: Cuando no se usa el estándar interno en el método, las soluciones estándar son analizadas al mismo tiempo que es hecho el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones conocidas día a día y de las variaciones durante el mismo día de la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono, el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos
de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/_{m}{}^{3} = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\,(\text{litros}/_{m}{}^{3})}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.325 kPa (760 mmHg).

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.45}{\text{pm}}\right)\left(\frac{760}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T}+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado

T es la temperatura (°C) del aire muestreado

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

pm es el peso molecular.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods Second Edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 016: DETERMINACION DE TETRACLOROETILENO (PERCLOROETILENO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: tetracloroetileno;

b) medio ambiente: aire;

c) intervalo: de 655 a 2749 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.052;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido en aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

Este método se estableció para un intervalo de 655 a 2749 mg/m^3 a una temperatura de 298 K (25°C) y una presión atmosférica de 101.738 kPa (763.1 mmHg) usando una muestra de 3 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (3 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 136 a 4056 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 12 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 58 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2749 mg/m^3 de componente a analizar en el aire, a un flujo de 0.187 l/min durante 113 min; la concentración de componente a analizar en el derrame era menor del 5% de la que había en el afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 655 y 2749 mg/m^3 fue 0.052. Este valor corresponde a una desviación estándar de 70.5 mg/m^3 del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en el LMPE usando muestreo global y el método analítico, fueron 8.8% más bajos que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y las "reales" puede no representar un error en el muestreo y el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no se aplica ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio de las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada, está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede de 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud de diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado y la sección posterior contiene 50 mg. Colocar una porción de espuma de poliuretano de 3 mm entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, los contenedores deben ser los adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringa de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer estándares.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Tetracloroetileno, grado reactivo.

8.3 Nonano, u otro estándar interno.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestras.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y se coloca hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 A concentración de 200 ppm se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros. Muestrear durante
15 min a un flujo de 0.2 litros/min. A la concentración de 100 ppm es recomendado un tamaño de muestra de 10 litros muestrear a un flujo de 0.2 l/min o menos. El flujo se debe conocer con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo.

Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo se etiqueta como blanco y será de referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados se empacan adecuadamente con acolchonamientos antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar (aire de la atmósfera de trabajo) en un contenedor de vidrio con tapa recubierta de teflón.

Esta muestra no se transporta en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras para el análisis.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha.

El carbón activado de la primera sección (mayor) se transfiere a un contenedor de muestra de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe llevarse a cabo durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas de gases. Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 35 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 400 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 498 K (225 °C) temperatura del inyector;

e) 523 K (250 °C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 363 K (90 °C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl es lavada con solvente varias

veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 µl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra debe inyectarse completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestra puede utilizarse siempre y cuando se demuestre que dá una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se indica más adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar con una microjeringa directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar y tapar el tubo con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra, tapado con septa teflon-faced, se usa en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), añadiéndose cantidad del compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 l al nivel seleccionado. Dejar reposar los tubos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 1 ml de disulfuro de carbono porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares, variando su concentración en un intervalo de

interés, bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Para el método estándar interno, usar disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% del doble del LPME.

La concentración del compuesto a analizar en mg/ml es graficada contra la relación del área del compuesto a analizar y la del estándar interno.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones estándar se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones en la respuesta FID.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono, y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentración es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.3 25 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{760}{P} \frac{T + 273}{298}$$

donde:

P es la presión mmHg del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular.

760 es la presión estándar (mmHg).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 017: DETERMINACION DE XILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: xileno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 218 a 870 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.060;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un flujo conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método es establecido para un intervalo de 218 a 870 mg/m^3 a una temperatura y presión atmosféricas de 298 K y 101.458 kPa (25°C y 761 mmHg), usando una muestra de 12 litros. Bajo las condiciones de tamaño de muestra (12 litros), el rango probable de uso de este método es de 45 a 1300 mg/m^3. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de xileno y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, no retenía más de 30 mg de xileno, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 870 mg/m^3 de xileno, a un flujo de 0.2 litros/min durante 172.6 min; se observó un decremento en la concentración durante este tiempo. La concentración de xileno en el derrame fue menor del 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas, por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total analítico y de muestreo en el rango de 218 a 870 mg/m^3 fue 0.060. Este valor corresponde a 26 mg/m^3 de desviación estándar en el LMPE.

4.2 En promedio las concentraciones obtenidas en el LMPE usando el muestreo global y el método analítico, fueron 2.1% más bajas que las concentraciones "reales" para un número límite de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "reales" y "encontradas" puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero si una variación al azar (random) de las concentraciones "reales" encontradas experimentalmente. Por lo tanto, no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llegue a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componente están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, se debe transmitir con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan por medio de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas.

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de la presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado, la posterior contiene 50 mg. Colocar una porción de espuma de poliuretano de 3 mm entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2 /g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores muestra de 2 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados. Si se usa un inyector automático de muestra, los contenedores deben ser los adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Xileno (mezcla de isómeros) grado reactivo.

8.3 Nitrógeno y helio de alta pureza.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda una muestra de 10 litros, la cual debe ser obtenida durante un muestreo de 8 h máximo, dividido en dos muestras, cada una con una duración máxima de 4 h, con una velocidad de flujo de 0.50 litros/min. El flujo se debe conocer con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo, si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de 10 muestras, someter un tubo del mismo lote de tubos que haya sido usado para la colección de muestras, exactamente al mismo manejo que las muestras, excepto que no es muestreado aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será de referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados se deben empacar adecuadamente con acolchonamiento antes de ser transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar (aire de la atmósfera de trabajo) en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestra de 2 ml, con tapón recubierto de teflón. La sección separadora de espuma de poliuretano se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestras deben taparse tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización.

Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de helio y nitrógeno como gases acarreadores;

b) 65 ml/min (50 psig) flujo de gas hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 488 K (215°C) temperatura del inyector;

e) 453 K (180°C) temperatura de la columna;

f) 548 K (275°C) temperatura del detector;

Nota: Estas condiciones pueden variar dependiendo de la columna a usar.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl es lavada con solvente varias

veces para mojar el cilindro y el émbolo; 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para usarse como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra debe inyectarse completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Un inyector automático de muestras puede utilizarse siempre y cuando se demuestre que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares se leen en la curva estándar preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de tubos de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad presente en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), se mide en un tubo de vidrio de 64 mm de longitud y de 4 mm de diámetro interno con el extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente el carbón activado con una microjeringa una cantidad conocida del compuesto a analizar y el tubo se tapa con más parafina. La cantidad inyectada debe ser equivalente al LMPE. Cuando se usa un inyector de muestras automático, el frasco inyector de muestra, tapado con película de teflón, puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Preparar seis tubos de cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) y se dejan reposar por lo menos toda la noche para asegurar la adsorción completa del xileno en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo, dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de patrones, variando su concentración en un rango de interés bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Nota: Cuando no se usa el estándar interno en el método, las soluciones patrón se deben analizar al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones conocidas día a día y de las variaciones durante el mismo día de la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.325 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{760}{P} \frac{T+273}{298}$$

donde:

P es la presión en mmHg del aire muestreado;

T es la temperatura (°C) del aire muestreado;

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg;

PM es el peso molecular del xileno;

760 es la presión normal (mmHg);

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 018: DETERMINACION DE FIBRAS DE ASBESTO EN AIRE-METODO DE MICROSCOPIA.

1. Especificaciones

a) sustancia: fibras de asbesto;

b) medio: aire;

c) fibra: toda partícula suspendida en el aire que presente las características geométricas definidas en 5.7.5, en ausencia de otra información son consideradas como fibras de asbesto.

Nota: Cuando están presentes partículas fibrosas o aciculares de otros materiales como fibras de vidrio, textiles, yeso, cuarzo y otros y se trate de realizar estudios epidemiológicos, el uso de los métodos aquí descritos debe ser complementado por otros como la microscopía electrónica y análisis gravimétricos y químicos para comprender totalmente la exposición ocupacional.

2. Principio del método

Las muestras se obtienen por aspiración de un volumen conocido de aire a través de una membrana (filtro) que retiene las partículas sólidas suspendidas en el aire.

La membrana se transforma de opaca en un espécimen transparente ópticamente homogéneo mediante la acción de acetona-triacetina y, observando en un microscopio de contraste de fases, se miden y cuentan las fibras de asbesto. El resultado se expresa en fibras por centímetro cúbico de aire a partir del número de fibras retenido por el filtro y el volumen medido de aire muestreado.

3. Instrumentación y equipo

3.1 Portaobjetos.

3.2 Cubreobjetos.

3.3 Pinzas de acero inoxidable.

3.4 Jeringa hipodérmica o cuenta-gotas.

3.5 Papel limpia lentes (seda).

3.6 Bomba portátil para muestreo persona, con capacidad de 0.5 a 2 litros/min con baterías de larga duración con capacidad suficiente para operar continuamente durante el tiempo de muestreo. El caudal debe estar libre de pulsaciones, las conexiones de la bomba deben ser flexibles de tal tipo que no se contraigan.

3.7 Microscopio.

3.7.1 Microscopio binocular equipado de contraste de fases con las siguientes características:

a) fuente integral de iluminación tipo Koehler;

b) el microscopio debe tener bajo la platina un condensador abbe o de contraste de fases acromático, provisto de un mecanismo para centrar cada anillo de fase con respecto a la placa de fases en el objetivo correspondiente y para enfocar el condensador;

c) platina provista de sujetadores de portaobjetos y mecanismos de movimiento en dos sentidos, vertical y horizontal, con escala y reglillas vernier cada una;

d) revolver portaobjetivos con objetivos 10x y 40x parfocales de contraste de fases y acromáticos. El objetivo 40x, será de apertura numérica (NA); 0.65 acromático con un anillo de fase de una absorción mayor de 65% y menor de 85%. Son adecuados tanto el contraste de fases positivo como el contraste de fases negativo;

e) oculares. Se recomiendan los binoculares del tipo compensable y de distancia interpupilar ajustable. El aumento puede ser de 400x, 500x, o 600x, de preferencia 500x (10x, 12.5x y 15x ya que el objetivo es siempre 40x). Por lo menos uno de los oculares debe permitir la inserción de la retícula en su interior;

f) retícula ocular. Se podrán utilizar las retículas Walton Becket, Porton Globe Paterson u otras semejantes, cuyas dimensiones se deben verificar con un micrómetro objetivo;

g) lente de Bertrand o telescopio centrador. Este aditamento del microscopio es esencial para verificar la alineación correcta de los anillos de fase del condensador con los del objetivo correspondiente (parfocal).

3.7.2 Accesorios del microscopio:

a) micrómetro objetivo o de platina. La escala patrón del micrómetro objetivo estará subdividida en intervalos de 10 micras;

b) filtro verde. Se recomienda el uso de un filtro verde sobre la fuente de iluminación que asegure la óptima operación del sistema de contraste de fases.

3.7.3 Condiciones de trabajo en el entorno del microscopio. Se debe mantener todo el equipo y accesorios siempre muy limpios y al abrigo de toda clase de agentes físicos o químicos que puedan dañar las delicadas partes del microscopio.

3.8 Sistema de aspiración (cuando se requiera).

3.9 Fluxómetro de campo, utilizado para medir el gasto de la bomba antes y después del muestreo.

3.10 Bureta de 300 a 2000 ml o fluxómetro que sirva como calibrador primario.

3.11 Equipo para vaporizar acetona.

3.12 Cronómetro con subdivisiones de por lo menos décimas de segundo.

3.13 Filtro de membrana de éster de celulosa o nitrato de celulosa con tamaño de poro de 0.9 a 1.2 l/m, cuadriculado y de 25 mm de diámetro.

3.14 Prefiltro de 25 mm de diámetro.

3.15 Monitores.

5. Procedimiento

5.1 Calibración del gasto de la bomba y rotámetro externo:

a) la bureta o pipeta se coloca en posición vertical, sujetándola a un soporte fijo;

b) se conecta la parte superior de la bureta o pipeta por medio de una manguera a una bomba de aspiración;

c) se instala un portafiltro con su correspondiente filtro (similar a los utilizados en los muestreos), ya sea entre bomba y tubo de vidrio graduado o en la aspiración de este último; también se puede instalar un filtro protector de humedad directamente conectado a la aspiración de la bomba;

d) un recipiente con solución de detergentes se coloca bajo el tubo de vidrio para formar burbujas en el interior del mismo;

e) antes de iniciar la calibración, se recomienda humedecer con solución detergente la superficie interior del tubo de vidrio (ejemplo: introducir una pequeña cantidad de solución detergente al interior del tubo de vidrio, inclinar éste y girarlo lentamente hasta haber humedecido toda su superficie interior) para facilitar el deslizamiento de las burbujas;

f) se pone a trabajar la bomba y se regula el volumen en litros por minuto según el gasto que se vaya a utilizar durante cada muestreo;

g) se suministra por la parte inferior del tubo de vidrio suficiente cantidad de solución detergente para que se forme una burbuja y se repite esta operación hasta haber formado burbujas completas que no se rompan antes de haber llegado a la marca superior;

h) se mide el tiempo de desplazamiento de cada burbuja por medio de un cronómetro, el cual se pone a funcionar en el momento en que la burbuja recién formada llega a la marca inferior y se detiene cuando la burbuja llega a la marca superior.

Por ejemplo: si la bureta es de 1 litro tardará 60 o 30s, si se está calibrando a 1 o 2 l/min, respectivamente;

i) se deben de tomar por lo menos 2 mediciones y el tiempo entre una y otra no debe diferir en ± 0.5 s (se recomienda verificar frecuentemente el gasto real, sobre todo si se cambia de lugar, altura, presión, temperatura, etc.).

5.2 Análisis de las muestras.

5.2.1 Se denomina muestreo personal o individual a toda toma de muestras efectuada en la zona respiratoria del trabajador ocupado en un sitio o puesto de trabajo determinado. Mientras que se llama muestreo estático o toma de muestras del ambiente a todo muestreo de un sitio susceptible de estar sujeto a la influencia de varias fuentes emisoras de polvo o en todo punto donde se puede controlar el estado de empolvamiento de la atmósfera.

5.2.2 El muestreo debe realizarse de modo que los resultados representen la exposición de fibras de asbesto a que puede estar sujeto el trabajador, bajo las condiciones típicas de operación durante un turno completo. Los procedimientos de muestreo no deben interferir con las actividades normales del trabajador.

5.2.3 Zona de respiración del trabajador. Para estimar la exposición del trabajador en la atmósfera ocupacional, las muestras deben tomarse en su zona de respiración. Dicha zona consiste en un hemisferio de 300 mm de diámetro extendido al frente de su cara y medido sobre una línea bisectriz a sus orejas.

5.2.4 Duración del muestreo simple. Es el tiempo real durante el cual es tomada una sola muestra.

5.2.5 Duración total de muestreo. La duración total de muestreo es la suma de los muestreos simples tomados durante un día.

5.2.6 Periodo de referencia. El principal propósito de este método es que las estimaciones de exposición sean reportadas sobre la base de un periodo de referencia de 8 horas y se calcula la exposición como si hubiera sido tomada en las 8 horas. En caso de que un trabajador esté expuesto durante más o menos tiempo de las 8 horas, la concentración medida durante su periodo de trabajo debe ser balanceada a un periodo equivalente a la exposición de 8 horas.

5.2.7 Muestras de corta duración. La duración de la muestra simple para una muestra de periodo corto es menos de 1 h.

5.2.8 Muestras representativas de 8 h. Para este efecto se pueden considerar muestras de por lo menos 90 minutos cada una.

5.3 Preparación y acondicionamiento de la muestra de prueba.

Esta operación consiste en preparar el filtro que sirvió para tomar la muestra con el fin de permitir su observación en el microscopio. Debe efectuarse en un lugar donde se esté seguro de que no puede haber polvos de asbesto suspendidos en el aire; por eso los filtros se colocan con la toma abierta a la atmósfera hacia abajo tal como las ventanas de la nariz humana.

5.3.1 Método de preparación con acetona y triacetina (alternativa 1).

Este método se basa en la clarificación (transparentación óptica) de un filtro de éster de celulosa o nitrato de celulosa por medio de vapores de acetona.

Procedimiento:

a) instalar un vaporizador de acetona como se indica en la figura 1 consistente en un matraz de boca esmerilada y un refrigerante; se agrega acetona al matraz y puede calentarse con una placa caliente, baño maría o manta calefactora; un método efectivo es una lámpara infrarroja. La lámpara puede aproximarse o alejarse del matraz para que la ebullición sea lenta;

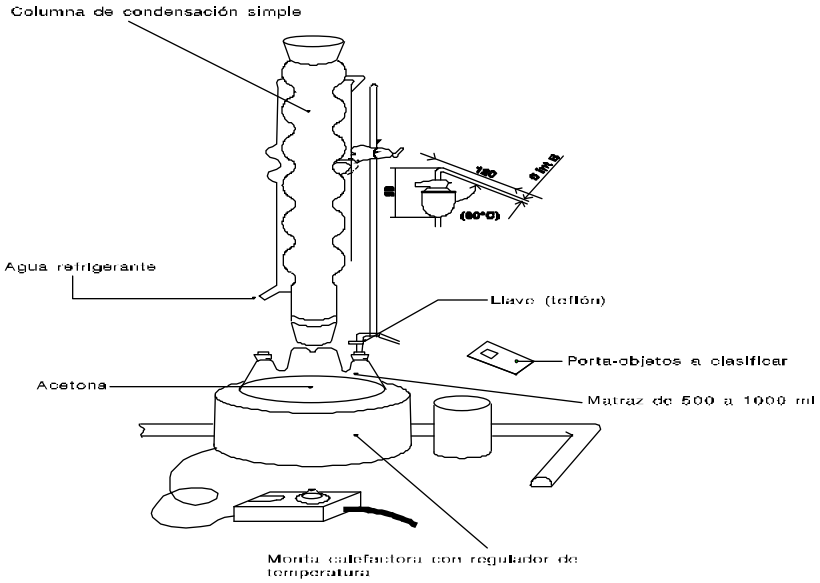


Figura 1

b) la evaporación de la acetona sólo debe hacerse dentro de una campana de extracción de vapores y jamás sobre una llama abierta. Calentar la acetona hasta el punto de ebullición y esperar a que salga por la boquilla una cantidad moderada de vapor de acetona;

c) otra forma de obtener vapor de acetona es con un vaporizador especial para este fin, el cual tiene un orificio por donde se introduce la acetona con una aguja hipodérmica sobre una placa caliente conectada a una boquilla metálica. La ventaja de este método es que no requiere campana de extracción y es seguro;

d) poner el filtro hacia arriba en un portaobjetos a temperatura ambiente. Normalmente la carga electrostática mantiene el filtro en el portaobjetos;

e) cerciorarse de que no caigan gotas de acetona sobre el filtro (secando de vez en cuando la boquilla con un papel de seda) sostenerlo en el portafiltros con unas pinzas limpias y aproximarlo a unos 15 o 25 mm de la boquilla, durante 3 a 4 segundos. Al mismo tiempo mover despacio el filtro frente a la boquilla para asegurar que se transparente por igual. Si el vapor es escaso no transportará el filtro, mientras que si es excesivo (especialmente en gotas) destruirá el filtro disolviendolo o encogiéndolo e inutilizándolo. El portaobjetos no debe precalentarse, puesto que el vapor de acetona debe condensarse sobre el portaobjetos para un correcto transparentado;

f) usando una jeringa con una aguja del calibre 22 poner de una a tres gotas de acetato de glicerol (triacetina) sobre el filtro transparentado con acetona. Para evitar que se forme una "película" sobre la triacetina, ponerle encima inmediatamente un cubreobjetos limpio, dejándolo caer en forma de ángulo. El cubreobjetos no debe ser presionado sobre el filtro;

g) excesiva triacetina (al salirse por los bordes del cubreobjetos) puede causar que el contorno del filtro a la postre se desintegre un poco. Insuficiente triacetina producirá un transparentado desigual de granulado remanente del clarificado con vapor de acetona. Además el índice de refracción de la muestra tomada no será el apropiado para la óptima visibilidad de las finísimas fibras de crisotilo;

h) calentando el filtro transparentado (después de agregar la triacetina) a unos 50°C durante 15 minutos, se acelera su clarificación y hace posible analizarlo casi inmediatamente, de lo contrario, es necesario demorar el conteo 24 horas hasta que todo el filtro se haya disuelto por la acción de la triacetina. El producto final es estable, inmutable y no está sujeto a migración de partículas.

5.3.2 Método de preparación con triacetina (alternativa 2).

Este método se basa en la clarificación de un filtro de éster de celulosa o nitrato de celulosa, por medio de triacetina.

Procedimiento (deberán utilizarse materiales completamente limpios): utilizando un escalpelo se corta un sector del filtro que se va a analizar, el corte debe hacerse con un movimiento de giro del escalpelo (el tamaño del sector deberá ser tal que pueda colocarse sobre el portaobjetos);

a) sobre un portaobjetos se coloca una delgada capa de triacetina con un agitador de vidrio (el área humedecida deberá ser similar el área del sector cortado), posteriormente se coloca la parte cortada del filtro y sobre éste se pone en un cubreobjetos, cuyo espesor dependerá de las características del microscopio a utilizar. Se recomienda presionar ligeramente el cubreobjetos (por ejemplo con una goma de un lápiz) para desalojar las burbujas de aire.

b) minutos después de haber preparado una muestra el filtro estará completamente transparente y podrá contarse al microscopio.

5.4 Limpieza del equipo. Todo el equipo utilizado para muestreo y análisis, así como el ambiente del laboratorio deben ser mantenidos en condiciones óptimas de limpieza todo el tiempo, ya que un equipo de muestreo que esté en contacto con el filtro o un área de preparación y análisis de muestra sucios, puede dar resultados erróneos.

5.5 Evaluación al microscopio. El conteo y medición de las fibras se realiza después de limpiar, y ajustar el microscopio y calibrar la retícula ocular.

5.6 Ajuste del microscopio. Se deben seguir las instrucciones del fabricante o bien las siguientes.

5.6.1 Enfoques. Se enfoca la imagen de la fuente de iluminación y se centra con el iris del condensador o con el diafragma anular para lograr una efectiva iluminación koehler. Se enfoca el iris de la fuente de iluminación y se centra en la muestra, para iluminar únicamente el campo visual enfóquese también el objetivo.

5.6.2 Los anillos de fase, diafragma anular y todos los elementos del equipo deberán estar alineados y concéntricos.

5.6.3 Ajuste de la distancia interpupilar. Se deberá ajustar la distancia interpupilar de modo que se observe un solo círculo con ambos ojos y asegurar que el objetivo de fase 40x esté en su sitio.

5.6.4 Calibración del objetivo. Colocar el micrómetro objetivo sobre la platina; enfocar el microscopio de manera que se observen nítidamente tanto la retícula ocular como las líneas del micrómetro objetivo y se mide la longitud o diámetro de la retícula, también se puede utilizar un micrómetro filar.

5.6.5 Calibración de la retícula. La calibración de la retícula se hace mediante el micrómetro ocular o bien con el micrómetro filar.

5.6.6 Ajustes de la iluminación. El iluminador del microscopio normalmente está equipado con un interruptor de encendido apagado y con un control de intensidad de iluminación graduada en algunos casos de 1 a 12; accionando dicho control a los números más altos se obtendrá mayor intensidad de iluminación.

5.6.7 Para obtener una máxima duración de la lámpara se recomienda utilizar una iluminación de baja intensidad, lo cual también proporcionará mayor comodidad de visión.

5.6.8 Para la colocación y alineamiento de la lámpara se deben seguir las instrucciones proporcionadas por el manual del fabricante del microscopio que se esté utilizando.

5.7 Criterios para el conteo. Considérese como fibras todas las partículas con las características siguientes:

5.7.1 Longitud mayor de 5 micrómetros.

5.7.2 Longitud mayor de 3 micrómetros.

5.7.3 Relación longitud a diámetro, igual o mayor que 3:1.

5.7.4 Se estimará la longitud real de las fibras curvas.

5.7.5 Clasificación de las fibras (véanse figs. 2, 3 y 4):

a) fibras simples: clasificarlas de acuerdo con sus dimensiones;

b) fibras partidas: se cuentan como una sola fibra, se mide su diámetro a través de la parte compactada de la fibra (no a través de la sección partida);

c) fibras agrupadas: se cuentan individualmente si pueden distinguirse de esta forma. Se distinguen en forma de haz y éste tiene un diámetro total menor de 3 micrómetros, contar el haz como una sola fibra; contar como fibra únicamente aquellas agregadas a partículas, si el diámetro de éstas es menor de 3 micrómetros;

d) fibras agregadas a partículas de materia: se cuentan como fibras si el diámetro de la partícula es menor a 3 micrómetros. Si es mayor no se cuentan.

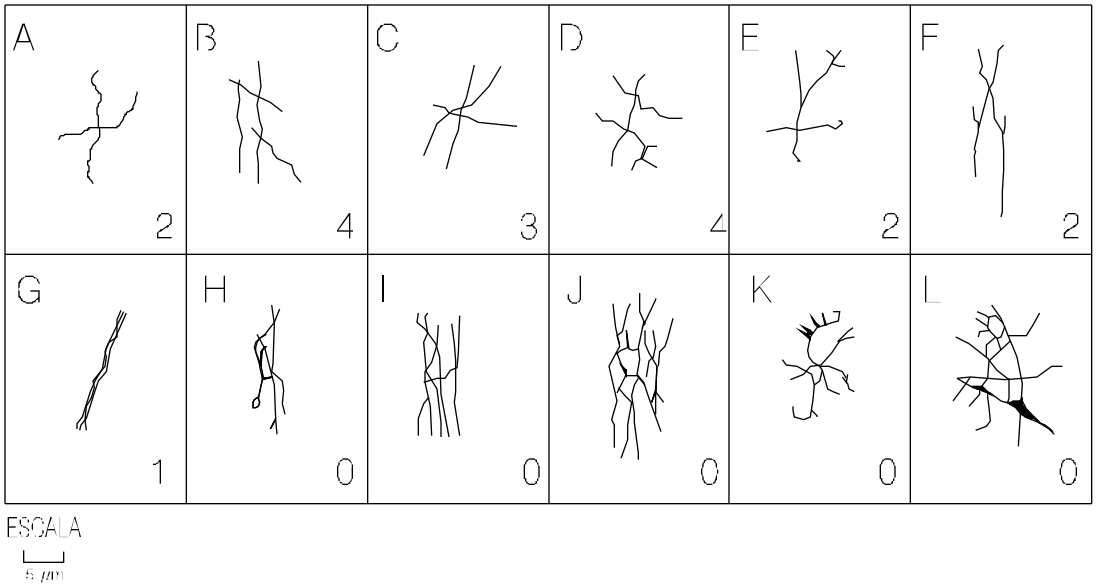


Figura 2

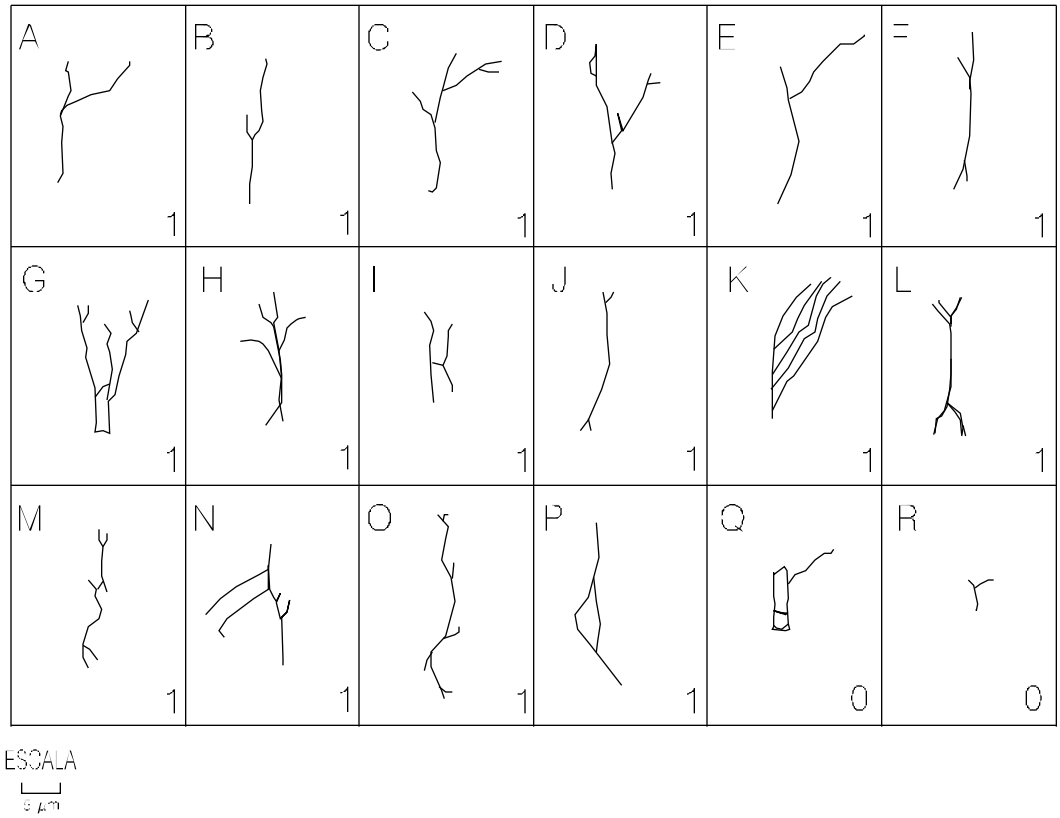


Figura 3

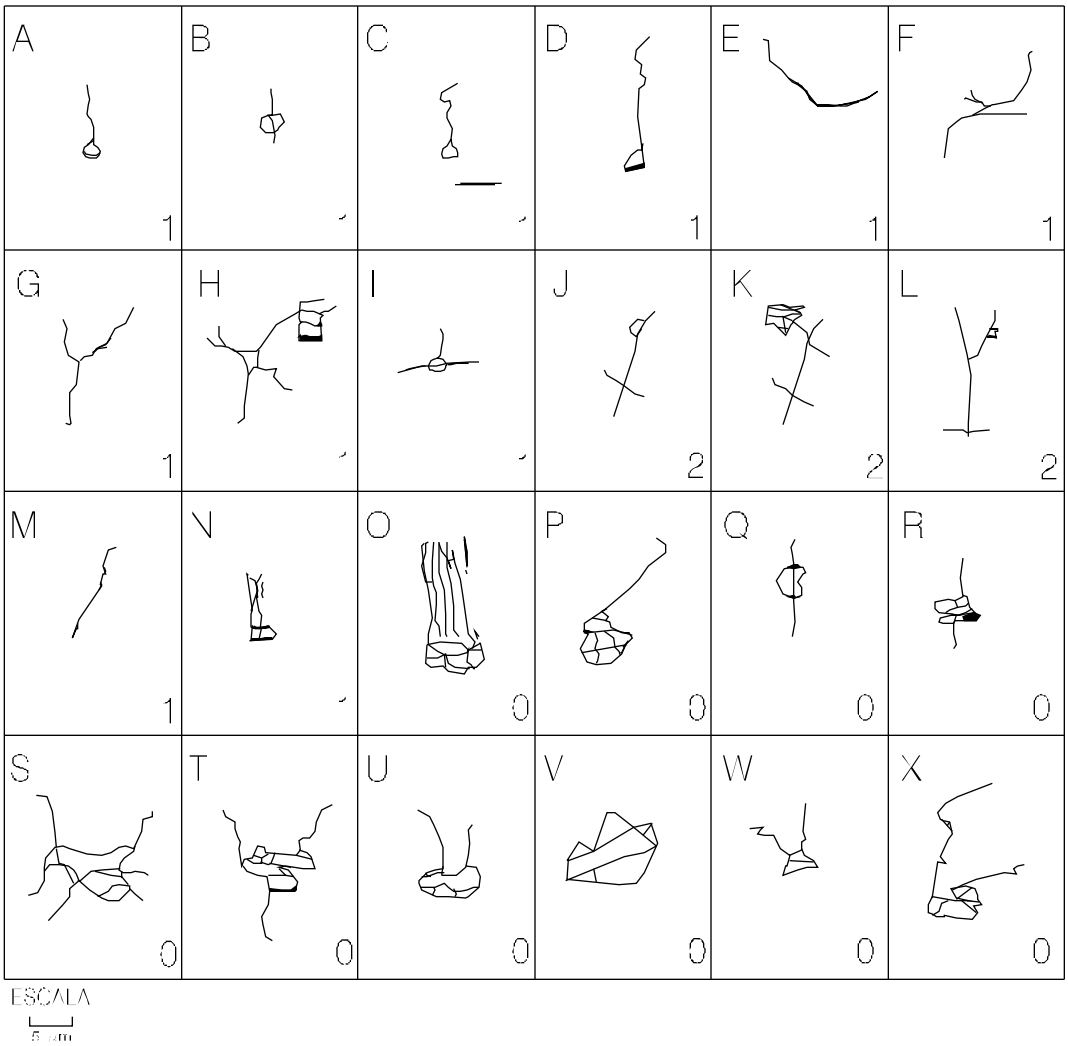


Figura 4

5.7.6 Se debe contar toda fibra localizada totalmente dentro del área de conteo.

5.7.7 Se cuenta como media fibra aquella que tenga únicamente un extremo dentro del área de conteo.

5.7.8 Se cuenta cada extremo de una fibra como media, si ambos se encuentran dentro del área de conteo, aunque parte de la fibra quede fuera de esa área.

5.7.9 Se rechaza un campo de conteo si un aglomerado de fibras y/o de polvo ocupa más de una octava parte del campo, selecciónese en su lugar otro campo.

5.8 Conteo y medición. Esta operación se realiza contando el número de fibras contenidas en cada campo, entendiéndose como tal a la superficie limitada por el área de conteo en la retícula ocular.

5.8.1 El área completa del filtro puede ser explorada con una amplificación total de 100x a 150x.

5.8.2 Todos los campos a examinar deben tener similar apariencia con respecto a la carga total de polvo. Si los campos observados muestran marcadas diferencias de carga, conjunto grueso de fibras o polvo, el filtro debe ser rechazado.

5.8.3 Después de una exploración satisfactoria a baja potencia cambiar el objetivo del microscopio a la fase 40x y enfocar en el plano de polvo.

5.8.4 Asegurar que los anillos de fase permanezcan concéntricos. Aunque la mayor parte de las fibras del polvo sean encontradas sobre la superficie superior del filtro, es necesario enfocar más abajo (hasta 10 micrómetros) y ligeramente arriba de la superficie.

5.8.5 Debido a la pequeña profundidad de enfoque del objetivo 40x (2 o 3 micras) es necesario usar constantemente el enfoque fino cuando se hacen calibraciones y conteos.

5.8.6 Los campos de conteo deben ser escogidos al azar a lo largo del área completa del filtro o segmento del filtro.

5.8.7 Si el rayado de la cuadrícula del filtro obstruye la vista, se mueve la platina a otro campo.

5.8.8 Se cuentan 100 campos. Si hay muchas fibras se deberán contar 20 campos por lo menos. La selección de los campos microscópicos debe ser representativa de toda la superficie del filtro.

El número de fibras por campo o carga debe ajustarse a lo siguiente: carga máxima. La experiencia muestra que no debe excederse de 5 fibras por campo (si excede de 10 fibras por campo, éste se debe rechazar.)

6. Cálculos

Evaluación de la exposición ocupacional mediante el cálculo de la concentración de fibras en la atmósfera ocupacional.

6.1 Para una muestra simple la concentración de fibras en volumen unitario se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$C = \left(\frac{A}{a}\right)\left(\frac{N}{n}\right)\left(\frac{1}{G}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$

donde:

A es la superficie efectiva de filtración. Area útil que es el área total del filtro menos área de sujeción ocupada por el portafiltros en mm^2.

a es la superficie del círculo de la retícula en mm^2.

N es el número total de fibras contadas.

n es el número de campos reticulares observados.

G es el gasto de la bomba, en milímetros por minuto.

T es el tiempo del muestreo simple, en minutos.

Volumen es el gasto por el tiempo

C es la concentración en fibras por mililitros, por lo que la ecuación quedará:

$$C = \left(\frac{A}{a}\right)\left(\frac{N}{n}\right)\left(\frac{1}{V}\right)$$

6.2 Cuando se toman numerosas muestras de diferente duración, se calcula el valor promedio de tiempo ponderado a partir de los valores simples como sigue:

$$C_{tW} = \frac{\sum(Ci)(ti)}{\sum ti} = \frac{C_1t_1 + C_2t_2 ... + Cntn}{t_1 + t_2 + ... + tn}$$

donde:

C_{tw} es la concentración promedio de tiempo ponderado en fibras/mililitro.

Ci es el valor simple (singular) de concentración fibras/mililitro.

ti es la duración de un muestreo (muestra simple) en minutos.

i es el número total de muestras.

Cuando los tiempos de duración son iguales, esta ecuación se simplifica:

$$C_{TW} = \frac{\sum Ci}{n} = \frac{C_1 + C_2 + ... + Cn}{n} \quad (3)$$

6.3 Valor equivalente a una exposición de 8 horas.

Cuando el turno de trabajo es diferente de 8 horas, la concentración media se multiplica por un factor (f) obtenido de dividir la duración en horas de la jornada entre 8 horas que se toma como unidad.

Ejemplo:

concentración media 1.2 f/ml.

jornada: 10 horas.

concentración equivalente (Ceq):

$$Ceq = C\,\frac{t_{10}}{t_8} = 1.2x\,\frac{10}{8} = 1.5 \text{ f/ml}$$

Ceq = 1.5 f/ml.

si la jornada fuera de 5 horas.

$$Ceq = C\,\frac{t_5}{t_8} = 1.2x\,\frac{5}{8} = 0.75\text{f/ml}$$

7. Bibliografía

7.1 Determination of Airborne Inorganic Fibre Concentrations in Workplaces by Light Microscopy (membrane filter method) I.S.O.

7.2 Reference Method for the Determination of Airborne Asbestos Fibre Concentrations at Workplaces by Light Microscopy (membrane filter method) A.I.A.

7.3 Determination of airborne fibre number concentrations. World Health Organization.

PROCEDIMIENTO 19: DETERMINACION DE ESTIRENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia; estireno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 420 a 1710 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.057;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y tapado, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida, se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 420 a 1710 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 296 K y 100.5 25 kPa (23°C y 754 mm Hg), usando una muestra de 5 litros bajo las condiciones del tamaño de muestra (5 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 85 a 2560 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 13 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada.

La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, no tenía más de 36 mg de estireno cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 1719 mg/m^3 de estireno en el aire, a un flujo de 0.19 litros/min durante 111 min; en este tiempo la concentración del componente a analizar en el derrame fue menor del 5% de la del afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 8.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 420 a 1710 mg/m^3 es 0.057. Este valor corresponde a una desviación estándar de 3 mg/m^3 del LMPE.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes estén presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, se debe transmitir con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en el método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600 °C) antes de empacarlo. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contienen 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y de 0.3 175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 1 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si se usa inyector automático de muestra los contenedores deben ser los adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringas de 10 ml y otros tamaños convenientes para hacer estándares.

7.8 Pipetas volumétricas de 0.5 ml o 1 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Estireno, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado y helio.

8.4 Hidrógeno de alta pureza.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbre en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo del carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 10 litros, la cual debe ser obtenida con un muestreo de 8 horas máximo dividido en dos muestras, cada una con una duración máxima de 4 horas con una velocidad de flujo de 0.50 litros/min, el flujo se debe conocer con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio del muestreo. Si la lectura de presión se desconoce, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben taparse con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se deben usar tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados se deben empacar adecuadamente con acolchonamiento antes de ser transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra (aire de la atmósfera de trabajo) del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestra de 1 ml con tapón recubierto de teflón. La sección separadora de espuma de poliuretano se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). Las pruebas indican que esta desadsorción es completa en 30 min si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se emplea un inyector automático de muestra, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el solvente es añadido para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 cm^3/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 65 cm^3/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 cm^3/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 465 K (195 °C) temperatura del inyector;

e) 528 K (255 °C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 382 K (109 °C) temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl es lavada con solvente varias

veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para usarse como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una a alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente después de que la aguja se retira de la muestra y previo a la inyección el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas.

9.4.5 Medición de área.

El área del pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares se leen de una curva estándar preparada como se indica más adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg); es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado con una microjeringa una cantidad conocida del compuesto a analizar y el tubo se tapa con más parafina. Para la validez de este estudio la cantidad inyectada es equivalente a la presente en 5 litros de muestra al nivel seleccionado. Preparar la presente en 5 litros muestra al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE).

Se dejan reposar los tubos al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Paralelamente se debe utilizar un tubo de referencia de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en miligramos recuperada del tubo dividida entre la masa en miligramos añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

Un procedimiento similar se sigue para las secciones posteriores.

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorbido contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva se usa en 12.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno, las soluciones se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones conocidas día a día y de las variaciones durante el mismo día de la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono; el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.325 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{60}{P} \frac{T + 273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del estireno.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition. vol. 1, 2 and 3.

(Continúa en la Tercera Sección)

TERCERA SECCION

SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL

(Viene de la Segunda Sección)

PROCEDIMIENTO 020: DETERMINACION DE TOLUENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: tolueno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 145.5 a 582 ppm;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.052;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas adsorbidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 145.5 a 582 ppm a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 102.1 25 kPa (22 °C y 766 mmHg respectivamente), usando una muestra de 2 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (2 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 30 a 1000 ppm. El método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 27.3 mg de tolueno cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2294 mg/m^3 de tolueno en el aire, a un flujo de 0.19 litros/min durante 62.6 min; en este tiempo la concentración del componente a analizar en el derrame fue menor del 5% de la del afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 145.5 a 582 ppm fue 0.052. Este valor corresponde a una desviación estándar de 15.6 al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas al LMPE, usando muestreo global y método analítico fueron 3.8% más altas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y "reales" puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero si una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final en 11.5.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de nuestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado exceda del 25% de la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud de diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600 °C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m de longitud y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 4 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los contenedores adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringa de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer estándares.

7.8 Pipetas volumétricas de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Tolueno, grado reactivo.

8.3 Hexano, grado reactivo.

8.4 Nitrógeno y helio purificados.

8.5 Hidrógeno de alta pureza.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para evitar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería, antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 10 litros, la cual debe ser obtenida con un muestreo de 8 h máximo dividido en dos muestras, cada una con una duración de 4 h con una velocidad de flujo de 0.05 litros/min. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de diez muestras tomar un tubo del mismo lote de tubos que fue usado en la colección de muestras y que ha sido sujeto exactamente al mismo manejo que las muestras, excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra (aire de la atmósfera de trabajo) del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestra de 4 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 3 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores

debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas de gases.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno y helio como gases acarreadores;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de gas hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 473 K (200 °C) temperatura del inyector;

e) 538k (265 °C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 428 K (155 °C) temperatura de columna;

Estas condiciones pueden variar dependiendo de la columna a utilizar.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede utilizarse si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se menciona adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto especifico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 64 mm, de 4 mm diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida de solución de tolueno en hexano de 563.6

mg/ml con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad inyectada debe ser al LMPE. Preparar seis tubos para cada uno de los 3 niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), añadiendo una cantidad de compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 2 litros, al nivel seleccionado. Se dejan reposar los tubos al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Paralelamente, se debe utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 3 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 3 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio, en mg, recuperada del tubo dividida entre la masa, en mg, añadida al tubo:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/3 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares.

Variando su concentración en un intervalo de interés, bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones estándar se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta FID.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón en base a mg por 3 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones estándar de 298 K (25 °C) y 101.3 25 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del tolueno.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 021: DETERMINACION DE SILICE LIBRE EN AIRE-METODO COLORIMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: sílice libre (cuarzo);

b) medio: tejidos biológicos, contaminantes ambientales, polvos;

c) procedimiento: digestión ácida, filtración, desarrollo de color cuantificación espectrofotométrica;

d) intervalo: de 0.1 mg a 2.5 mg;

e) precisión: desviación estándar relativa 9.2 5%.

2. Principio del método

2.1 La muestra se digiere con ácido fosfórico para eliminar los silicatos.

2.2 El material cristalino remanente se disuelve en ácido fluorhídrico.

2.3 La sílice es determinada colorimétricamente como sílico molibdato a 420 nm o como azul de molibdeno a 820 nm.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Como sílico molibdeno, pueden ser cuantificadas cantidades de 0.1 a 2.5 mg.

3.2 Como azul de molibdeno, pueden ser cuantificadas cantidades desde 5 μg a 140 μg.

3.3 El intervalo puede ser ampliado variando la cantidad de muestra que usualmente es de 0.5 g.

4. Precisión y exactitud

4.1 La desviación estándar relativa de una muestra dividida en diez partes y analizada fue de 9.25%. La mayor desviación es debida al error que se produce por disolución de parte del cuarzo en ácido fosfórico o bien a la resistencia de algunos silicatos para disolverse. Las mismas diez muestras contuvieron una medida de sílice libre de 3.36% de una muestra con concentración de 3.33% determinada gravimétricamente, lo cual indica que existió un error de menos 1%.

5. Interferencias

5.1 El ión fosfato reacciona con el ácido molíbdico para formar el complejo amarillo de fosfo molibdato, esto puede ser evitado ajustando el pH entre 1.2 y 1.3 con ácido sulfúrico 10 N.

5.2 El ión férrico puede consumir el agente reductor y generar resultados bajos. Un miligramo de ión férrico no interfiere. Más de un miligramo de ión férrico debe ser eliminado a través de un tratamiento preliminar con solución de HCl-HNO_3, en proporción 1 a 10.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. La mayor ventaja del método es su versatilidad y amplio intervalo. A través de un pretratamiento sencillo, los polvos, partículas contaminantes del aire y los tejidos pueden ser analizados

por este método. Si la concentración de SiO_2 se ubica por debajo del límite de detección como sílico-molibdato, la simple adición de otro reactivo incrementa la sensibilidad 20 veces.

6.2 Desventajas. La mayor desventaja del procedimiento es la pérdida de sílice libre por su solución durante la digestión con ácido fosfórico. La solubilidad del cuarzo es una función del tamaño de partícula, de tal manera que cuanto mayores son las partículas de la muestra, más vulnerable es el método por esta fuente de error. Algunos silicatos pueden ser resistentes al ácido fosfórico.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección a través de filtro tiene los siguientes componentes.

7.1.1 Unidad filtrante consistente de un portafiltros y un filtro adecuado.

7.1.2 Una bomba de muestreo personal que proporcione un flujo que pueda ser determinado y medido con la unidad filtrante incorporada.

7.1.3 Termómetro.

7.1.4 Manómetro.

7.1.5 Cronómetro.

7.2 Filtros tipo membrana de 37 mm de diámetro, de tamaño de poro de 0.45 mm.

7.3 Termostato de precisión de 550 watts y 115 volts.

7.4 Transformador variable de 750 watts con voltímetro.

7.5 Agitador serológico.

7.6 Matraces Phillips de vidrio boro-silicato de 250 ml.

7.7 Embudos de vidrio de tallo corto curvo.

7.8 Pinzas para crisol con punta recubierta de hule o taygón.

7.9 Espectrofotómetro con capacidad para leer a 420 y 820 nm.

7.10 Matraces de 125 ml de polietileno, vidrios de reloj, varillas de vidrio.

7.11 Frascos de polietileno para almacenar los reactivos.

7.12 Bureta de 10 ml de nalgene o baquelita.

8. Reactivos

Todos los reactivos usados deben ser grado analítico.

8.1 Agua libre de sílice para todas las soluciones y diluciones. Usar agua destilada desionizada y almacenarla en frasco de polietileno.

8.2 Acido fluorhídrico 48%.

8.3 Acido ortofosfórico 85%.

8.4 Solución de ácido clorhídrico 1 a 10.

8.5 Solución de ácido bórico al 5%. Disolver 500 g de cristales de ácido bórico en 4 litros de agua tibia libre de sílice. Dejar enfriar. Filtrar con vacío a través de un filtro de tamaño de poro igual a 0.45 μm y se almacena en un frasco de polietileno.

8.6 Reactivo de molibdato. Disolver 50 g de molibdato de amonio tetrahidratado cerca de 400 ml de agua libre de sílice. Acidificar con 40 ml de ácido sulfúrico concentrado. Dejar enfriar. Diluir a 500 ml. Se almacena en un frasco color ámbar.

8.7 Acido sulfúrico 10 N. Agregar cuidadosamente 555 ml de ácido sulfúrico concentrado a aproximadamente 1.3 litros de agua. Dejar enfriar. Diluir a 2 litros.

8.8 Solución reductora:

a) disolver 9 g de bisulfito de sodio en 80 ml de agua;

b) en 10 ml de agua disolver 0.7 g de sulfito de sodio anhidro y 0.15 g de ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfónico en ese orden.

Combinar las soluciones "a" y "b" y diluirse a 100 ml. Este reactivo se debe almacenar en el refrigerador y es estable por aproximadamente un mes.

8.9 Cuarzo, finamente molido y con lavado ácido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo el material de vidrio y polietileno usado, debe ser cuidadosamente lavado y enjuagado al final con agua libre de sílice.

9.2 Recolección y empaque de las muestras.

9.2.1 Muestras de aire. Las muestras de aire deben ser recolectadas en membranas filtrantes de celulosa de 37 mm de la siguiente manera:

a) ensamblar la unidad filtrante colocando el filtro en el portafiltros;

b) conectar la salida de la unidad filtrante a la bomba con un tubo flexible;

c) encender la bomba para iniciar el muestreo. La relación de flujo, el tiempo y/o el volumen deben ser medidos con precisión. La muestra debe ser tomada a una relación de flujo de 2 litros/min. Por lo menos deben muestrearse 100 litros de aire;

d) los portafiltros deben ser empacados de manera adecuada para minimizar la contaminación y prevenir su daño en tránsito. Debe tenerse cuidado para que durante el almacenamiento y empaque no se desprenda material del filtro. Pérdidas de muestra por depósitos abundantes en el filtro, pueden ser prevenidos montando un filtro limpio encima del usado, en el interior del portafiltros;

e) cada grupo de muestras se debe acompañar de un filtro etiquetado como blanco. En este filtro no se debe haber tomado ninguna muestra.

9.2.2 Muestras de materias primas o material depositado se deben enviar en cantidades mayores a 0.5 g.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Se determina la masa de una muestra que no contenga más de 2.5 mg de sílice o una membrana filtrante en la que se colectó material suspendido en el ambiente; se colocan en un matraz Phillips de 250 ml; se le agregan de 3 a 4 ml de ácido nítrico redestilado y se calienta hasta la ausencia de humos cafés y a sequedad. El proceso es repetido hasta que se obtiene un residuo blanco. Un matraz marcado como blanco debe ser procesado de manera semejante a través de todas las etapas de análisis. Si la muestra corresponde a material captado en membrana filtrante, una membrana nueva del mismo tipo, debe ser procesada en el blanco.

9.3.2 Cuando se han empleado membranas de cloruro de polivinilo, el tratamiento con ácido nítrico es inadecuado; agregar entonces 2 ml de ácido perclórico y calentar lentamente a sequedad. Con ello se consigue llevar a cenizas al filtro, de no ser así debe repetirse la adición de ácido perclórico y el calentamiento.

9.3.3 Agregar 25 ml de ácido fosfórico al 85% al matraz y cubrirlo con un embudo de tallo curvo.

9.3.4 Precalentar el termostato de precisión. Calentarlo por lo menos 45 minutos a 70 volts (cerca de 240°C). Calentar la muestra durante 8 minutos agitándola con el agitador serológico.

9.3.5 Quitar el matraz del calentador usando las pinzas de crisol y agitar vigorosamente durante 1 minuto.

9.3.6 Permitir que el matraz se enfríe y agregar aproximadamente 125 ml de agua entre 60 y 70°C. Agitar para mezclar el ácido fosfórico con el agua.

9.3.7 Filtrar la muestra con succión a través de la membrana filtrante de tamaño de poro de 0.45 μm; lavar totalmente con la solución de ácido clorhídrico 1 a 10.

9.3.8 Colocar la membrana plana en el fondo de un matraz de polietileno de 150 ml y agregar 0.5 ml de ácido fluorhídrico al 48% en la superficie de la membrana. Colocar un disco de polietileno de cerca de 50 mm de diámetro sobre la membrana y cubrir el matraz dejándolo reposar durante 30 min.

9.3.9 Agregar 25 ml de agua y 50 ml de solución de ácido bórico; agitar perfectamente y cubrir.

9.3.10 Calentar la solución en un baño de agua a 40ºC, por lo menos durante 10 min.

9.3.11 Agregar 4 ml de reactivo de ácido molíbdico, agitando durante esta operación. Tomar el tiempo con un cronómetro desde el inicio de la adición a la primera muestra, considerando que las subsecuentes les será adicionando el reactivo a intervalos de 2 min.

9.3.12 20 min después de la primera adición, agregar 20 ml de ácido sulfúrico 10 N y agitar perfectamente.

9.3.13 Si cualquier color amarillo persiste, leer dentro de los 2 minutos, después de la acidificación en un espectrofotómetro a 420 nm contra agua destilada. Restar el blanco.

9.3.14 Si se obtiene una solución incolora, se deja reposar de 2 a 5 minutos y se agrega 1 ml de reactivo ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfónico.

9.3.15 Mezclar y leer después de 20 minutos a 820 nm contra agua destilada. Restar el blanco. Este color es estable por varias horas.

10. Calibración y patrones

10.1 Una solución patrón de 0.5 mg/ml de sílice puede hacerse disolviendo 250 mg de sílice finamente molida y con lavado ácido, en 10 ml de ácido fluorhídrico al 48%. La dilución es lenta y es posible que se requiera toda la noche. Diluir a 500 ml. Este patrón es indefinidamente estable si se almacena en un frasco de polietileno.

10.2 Debe hacerse una curva de calibración con el reactivo de sílico molibdato, diluyendo 1, 2, 3, 4, 5, y 6 ml de solución patrón en matraces de polietileno de 25 ml y procediendo desde el paso 9.3.9 la absorbancia obtenida debe graficarse contra mg de sílice.

10.3 Un estándar útil para el método azul de molibdeno se hace preparando una dilución de 1 a 25 del patrón descrito en 10.1 este patrón contendrá 20 μg de sílice por ml.

10.4 Diluir los patrones de manera semejante a como se describe en 10.2 y hacer una curva graficando la absorbancia contra microgramos de sílice. El límite superior de esta curva es de 140.

11. Cálculos

11.1 Los miligramos de sílice presentes en muestra, se obtienen de la curva de calibración.

$$\text{mg } SiO_2 \text{ / g de muestra} = \frac{\text{mg } SiO_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de la muestra en g}}$$

$$\%SiO_2 = \frac{\text{mg } SiO_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de muestra en g}}$$

$$\text{g } SiO_2 / \text{g} = \frac{\text{g } SiO_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de muestra en g}}$$

$$\%SiO_2 = \frac{\text{g } SiO_2}{\text{g de muestra}} X0.0001$$

11.2 Los microgramos de SiO_2 por muestra son leídos de la curva de calibración.

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Publicado por U.S. Departement of Health, Education, and Welfare, Cincinatti, Ohio, 1977.

PROCEDIMIENTO 022: DETERMINACION DE CLORURO DE METILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: cloruro de metileno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 1700 a 7100 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$):0.073;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un recipiente de muestreo, más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció en el intervalo de 1700 a 7100 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 101.458 kPa (25ºC y 763 mm de Hg) respectivamente, usando una muestra de 1 litro. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado 1 l, el intervalo probable de uso de este método es de 350 a 10,400 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 10.4 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias presentes en el aire.

Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía más de 23.3 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 6726 mg/m^3 en un flujo de 0.187 l/min durante 18.5 min; en este tiempo, la concentración de componente a analizar en el derrame fue menor del 5% de la concentración en el afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 1700 a 7097 mg/m^3 es 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 254 mg/m^3 de 5 veces el LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas fueron 2.9% menores que las concentraciones "reales" para un número límite de experimentos de laboratorio, cuando se usa la totalidad del método de muestreo y analítico. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y "reales" pueden no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad del aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones

cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y se calcina a 873 K (600ºC) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior 50 mg. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Cloro de metileno grado reactivo.

8.3 Decano u otro estándar interno apropiado.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Para determinar la máxima concentración, se recomienda un tamaño de muestra de 1 litro. Esto debe ser realizado con muestreo durante 5 min a una velocidad de 0.2 litros/min para determinar la concentración establecida en el LMPE, se recomienda una muestra de 2.2 litros, muestreando a un flujo de 0.05 litros/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser tratado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) en un recipiente de vidrio con tapa cubierta de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestra.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 2 ml. La sección de espuma separadora se retira y desecha, la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones se analizan por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe llevarse a cabo durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;

b) 35 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 400 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;

d) 498 K (225ºC) temperatura del inyector;

e) 523 K (250ºC) temperatura del detector;

f) 333 K (60ºC) temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado 0.2 μl, para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para usarse como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede usarse si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 11).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg); es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y de 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra tapado con septa teflón-faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (2.5, 5 y 10 veces el LMPE), son preparados por adición en una cantidad de compuestos analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros, al nivel seleccionado. Se dejan los tubos reposar en forma vertical, al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método patrón interno es usado, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividido entre la masa en mg añadida al tubo:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en la sección 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disilfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición de una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Para el método estándar interno, usar disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% de 10 veces el LMPE.

La concentración del compuesto a analizar en mg/ml es graficada contra la relación del área del compuesto a analizar y la del patrón interno.

Nota: cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón esta en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono, y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25ºC) y 101.3 25 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{760}{P} \frac{T+273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (ºC) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25ºC y 760 mmHg.

Pm es el peso molecular del cloruro de metileno.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, vol.1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 023: DETERMINACION DE ACIDO SULFURICO EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.

1. Especificación

a) sustancia: ácido sulfúrico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.561 a 2.577 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.082;

e) procedimiento: recolección por filtro, titulación con perclorato de bario.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un filtro de membrana de celulosa para atrapar la substancia particular.

2.2 El filtro es transferido a una botella con tapa roscada y tratado con agua destilada y alcohol isopropílico.

2.3 El pH de la muestra se ajusta con ácido perclórico diluido.

2.4 La solución resultante se titula con perclorato de bario 0.005 molar usando "thorin" como indicador. Hay un pequeño cambio de color amarillo a color albaricoque al llegar al punto final.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en rango de 0.561 a 2.577 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.958 kPa (22 °C y 764 mmHg), usando una muestra de 180 litros. El intervalo probable de uso de este método es de 0.1 a 3 mg/m^3 para una muestra de 180 litros.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la eficiencia de recolección del filtro de membrana de celulosa. Si se muestrean concentraciones mayores que éstas, debe usarse un volumen de muestra menor. La eficiencia de recolección para el ácido sulfúrico fue determinada con 0.967 ± 0.03 cuando se muestreó durante 120 min a una velocidad de 1.5 litros/min en una atmósfera de prueba que contenía
2.577 mg/m^3.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el rango de 0.561 a 2.5 77 mg/m^3 es de 0.082 mg/m^3 del nivel de concentración establecido en el LMPE.

4.2 La eficiencia de recolección de 0.967 ± 0.030 (esencialmente 1) está determinada por medio de recolección. No es necesario aplicar un factor de corrección a la eficiencia de recolección y esto se asume si no hay interferencia en el transcurso de la toma de muestras. No había desviación aparente en el método analítico y de muestreo, para el cual fue hecha una corrección al método analítico R.M.A (véase 9.5.2).
El valor del ($\overline{CV_T}$) es satisfactorio para la precisión y exactitud del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sospeche que están presentes en el aire cualquier tipo de sulfatos, aparte del ácido sulfúrico, se debe informar acerca de las sospechas de las identidades de estos, junto con la muestra.

5.2 Se pueden eliminar las interferencias de iones metálicos haciendo pasar la solución a través de una resina intercambiadora de cationes.

5.3 Si existen concentraciones mayores de iones fosfato que de iones sulfato, causan una interferencia apreciable. Los fosfatos pueden ser removidos por precipitación con carbonato de magnesio.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las muestras recolectadas en los filtros son rápidamente analizadas por medio del método de titulación.

6.2 Desventajas:

a) este método no distingue entre ácido sulfúrico y otros sulfatos recolectados en el filtro;

b) se puede determinar la cantidad total de sulfato; la acidez de la muestra puede ser usada para determinar la fracción de sulfato que está en forma de ácido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad de muestreo personal para determinar vapores orgánicos compuesta por:

a) unidad de filtro consistente en un medio filtrante (sección 4.2) y un portafiltros para 3 piezas de poliestireno de 37 mm;

b) bomba de muestreo personal: una bomba de muestreo personal calibrada, con la cual se pueda conocer el flujo con una exactitud de ± 5% de la velocidad recomendada. La bomba debe ser calibrada con el portafiltro puesto;

c) termómetro;

d) manómetro;

e) cronómetro.

7.2 Membrana filtrante de mezcla de éster de celulosa, tamaño de poro de 0.8 μm y de 37 mm de diámetro. El filtro es colocado en el porta filtros de 3 piezas soportado por un cojín de celulosa.

7.3 Botellas de tapón de rosca. Una hora después de que la muestra haya sido tomada, el filtro se transfiere a una botella limpia con tapón de rosca, para transportarla.

7.4 Matraz Erlenmeyer de 125 ml.

7.5 Pipetas de 2 ml o de tamaño conveniente.

7.6 Bureta de 10 ml, graduada en 0.05 ml.

7.7 Una lámpara fluorescente de luz de día para identificación del punto final.

7.8 Resina intercambiadora de iones Dowex 50w- x 8, mallas 20/50, las columnas intercambiadoras de iones en forma de hidrógeno se deben constituir usando buretas o tubos de vidrio. Una columna con diámetro interno de 8 mm a 17.78 cm, de resina con una capacidad de aproximadamente 25 miliequivalentes. Esto es usado para purificar la solución patrón de sulfatos y para muestras que puedan contener posibles interferencias de iones metálicos. Cuando dos terceras partes de la capacidad de la resina se han saturado se puede regenerar la resina pasando 30 ml de ácido clorhídrico.

Después de cargar y lavar cuidadosamente con agua destilada, la columna está lista para usarse.

7.9 Matraces volumétricos de un litro o de tamaño conveniente para preparar las soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Agua bidestilada.

8.2 Isopropanol, grado reactivo.

8.3 Sulfato de sodio anhidro, grado reactivo. Preparar una solución de sulfato de sodio 0.005 M, disolviendo 0.739 g de sulfato de sodio anhidro en 100 ml de agua destilada. Se hace pasar lentamente esta solución a través de la resina intercambiadora de iones y se colecta la solución en un matraz volumétrico de un litro. Enjuagar la columna con agua destilada (aproximadamente 300 ml) y colectar también el agua en el matraz. Completar el volumen con agua destilada y mezclar agitando.

8.4 Perclorato de bario 0.005 M. Disolver 2 g de perclorato de bario trihidrato en un matraz volumétrico de un litro en agua destilada hasta completar el volumen. Normalizar la solución contra el patrón de sulfato de sodio. En un matraz Erlenmeyer de 125 ml, se ponen alícuotas de 5 ml de sulfato de sodio patrón y 40 ml de isopropanol. Ajustar el pH a 3.5 con ácido perclórico. Añadir 3 gotas de "thorin" y titular contra el perclorato de bario hasta el punto final.

8.5 Acido clorhídrico 4 M. Añadir 300 ml de ácido clorhídrico concentrado a 600 ml de agua destilada. El ácido clorhídrico se usa para regenerar la columna intercambiadora de iones.

8.6 Acido perclórico 1.8%. Diluir 25 ml de ácido perclórico grado reactivo de (70 a 72%) en un litro de agua destilada.

8.7 Thorin. Preparar una solución de 0.1 a 0.2% en agua destilada.

8.8 Acido nítrico concentrado.

8.9 Acido sulfúrico concentrado.

8.10 Papel pH.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio, así como las botellas con tapa de rosca se deben lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con su respectivo portafiltros en la linea. Esto minimizará los errores asociados a las incentidumbres en la recolección de volumen de muestra.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro en las 3 piezas del portafiltros y cerrar firmemente y asegurarse que el centro del anillo selle el filo del filtro. El filtro de membrana de celulosa se coloca en su lugar, sostenido por una pared de celulosa.

9.3.2 Remover la tapa del portafiltros y conectar la bomba de muestreo por el tubo y sujetar el portafiltros a la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 180 litros muestreando a un flujo de 1.5 litros/min. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.5 Se enciende la bomba y se comienza a muestrear. En cuanto sea posible se debe revisar el taponamiento por la presencia de alguna partícula pesada o por neblinas de aceites u otros líquidos en el aire; el rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y en caso de cualquier problema se debe terminar con el muestreo.

9.3.6 Terminar el muestreo a un tiempo establecido y anotar la velocidad de flujo en el muestreo, el tiempo de muestreo y la presión y temperatura ambientales. Si no se dispone de la presión, anotar la altitud.

9.3.7 El filtro de celulosa se debe remover del portafiltro así como la celulosa, dentro de la hora siguiente al muestreo y colocarlos en una botella de tapa roscada limpia. Maneje el filtro con pinzas limpias.

9.3.8 Anotar cuidadosamente la identidad de la muestra así como todas las relevancias dentro del muestreo.

9.3.9 Con cada lote de diez muestras, incluir un filtro del mismo lote de filtros que haya sido usado para recolección de muestras y que sea sometido exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar éste como blanco.

9.3.10 Las botellas de tapa roscada en las cuales se guardaron las muestras, deben ser empacadas en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir daños en el tránsito.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Abrir la botella de tapa roscada que contiene el filtro y poner con pipeta 2 ml de agua destilada en la botella. Dejar reposar de 5 a 10 minutos.

9.4.2 Transferir el enjuague a un matraz Erlenmeyer de 125 ml.

9.4.3 Añadir 3 ml de alcohol isopropílico a la botella de tapa roscada y dejar reposar de 5 a 10 minutos.

9.4.4 Transferir el enjuague de alcohol isopropílico al matraz Erlenmeyer, repetir los pasos 9.4.3 y 9.4.4 una vez más.

9.4.5 Añadir 10 ml adicionales de alcohol isopropílico al matraz Erlenmeyer.

9.4.6 Ajustar el pH de la solución en el matraz con ácido perclórico al 1.8% a un valor de entre 2.5 y 4, una o dos gotas de ácido perclórico son necesarias para ajustar el pH.

9.4.7 Añadir 3 gotas de "thorin" al matraz Erlenmeyer.

9.4.8 Titular la muestra con perclorato de bario 0.005 M hasta el punto final.

9.5 Determinación del restablecimiento del método analítico.

9.5.1 Necesidad de la determinación. Se puede anticipar que el procedimiento de extracción depende de la habilidad del operador y tal vez de la manipulación usada para la dispersión del producto a analizar. Es necesario determinar el restablecimiento de la sustancia a analizar.

9.5.2 Procedimiento para la determinación del restablecimiento del método analítico. Disolver 1 ml de ácido sulfúrico concentrado en 50 ml de agua destilada en un matraz volumétrico. Titular una alícuota de 100 ml de esta solución con patrón de perclorato de bario para determinar la molaridad del ácido sulfúrico. Para la titulación, colocar 100 µl de la alícuota de ácido sulfúrico en un matraz Erlenmeyer de 125 ml y añadir 5 ml de agua destilada, 40 µl de isopropanol y ajustar el pH de 4 agregando ácido perclórico 1.8% gota a gota. Añadir 3 gotas de "thorin" y titular hasta el punto final.

La molaridad del ácido sulfúrico normalizada debe ser aproximadamente 0.37 M. Una cantidad conocida de la solución normalizada de ácido sulfúrico que equivalga preferentemente a la concentración esperada de la muestra, es añadida a la membrana de celulosa respectiva. El compuesto a analizar es extraído del filtro y analizado como se describe en 9.4. Una cantidad del compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 180 litros del nivel seleccionado se usa para los estudios de restablecimiento. Seis filtros de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) se preparan. Un filtro en blanco debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le debe de añadir la muestra. La recuperación del método analítico (R.M.A.) equivalente a la masa en mg encontrada dividida entre la masa en mg añadida al filtro:

$$\text{R.M.A.} = \frac{\text{masa encontrada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

10. Calibración y patrones

La solución de perclorato de bario es normalizada titulando el ion de sulfato de sodio intercambiado, hasta el punto final con thorin como indicador. La molaridad del Ba $(ClO_4)_2$ es calculada como sigue:

$$M_{Ba}(ClO_4)_2 = \frac{(\text{ml } Na_2SO_4)\ (\text{M } Na_2SO_4)}{\text{ml } B_a(ClO_4)_2}$$

donde:

$MB_a(ClO_4)_2$ es la molaridad de perclorato de bario

ml Na_2SO_4 son los ml de solución Na_2SO_4 necesarios para titular con Ba $(ClO_4)_2$

M Na_2SO_4 es la molaridad del Na_2SO_4

ml $Ba(ClO_4)_2$ son los ml de $Ba(ClO_4)_2$ usados

La molaridad del Ba $(ClO_4)_2$ debe ser medida periódicamente.

11. Cálculos

11.1 La siguiente reacción es la base para este método analítico.

$$H_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_4$$

11.2 Los mg de H_2SO_4 pueden ser calculados de la siguiente manera:

$$\text{mg } H_2SO_4 = (\text{M } Ba(ClO_4)_2)\ (\text{ml } Ba(ClO_4)_2)\ (98)$$

donde:

98 es la masa molecular del H_2SO_4

11.3 Deben hacerse correcciones para cada muestra si se ve algún punto final para el filtro en blanco.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos de muestra encontrados en el filtro

mg blanco son los miligramos encontrados en el filtro blanco

11.4 Dividir la masa total entre el R.M.A. para obtener mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{R.M.A.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración de H_2SO_4 debe ser expresada en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 024: DETERMINACION DE CLORO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.

1. Especificaciones

a) sustancia: cloro;

b) medio: aire;

c) procedimiento: burbujeador para muestreo colorimétrico en anaranjado de metilo;

d) intervalo: de 0.05 a 1 ppm;

e) precisión: $\pm$ 5% (analítico).

2. Principio del método

2.1 El muestreo se lleva a cabo pasando un volumen conocido de aire a través de un burbujeador que contenga 100 ml de anaranjado de metilo diluido.

2.2 Cerca de un pH de 3, el color de la solución de anaranjado de metilo cesa para variar con la acidez. La intensidad del color disminuye cuantitativamente por la acción del cloro libre y esta variación puede ser determinada colorimétricamente (véanse 12.1 y 12.6). El intervalo óptimo de concentración es de 0.05 a 1 ppm en el aire del ambiente laboral (145 a 2900 μg por m^3 a 25 °C y 101.3 25 kPa (298 K y 760 mmHg).

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 El procedimiento dado es diseñado para cubrir el intervalo de 5 a 100 microgramos de cloro libre por cada 100 ml de solución muestreada. Para una muestra de 30 litros esto corresponde aproximadamente de 0.05 a 1 ppm en el aire, que es el intervalo óptimo.

3.2 Incrementando el volumen de aire muestreado se extenderá el límite inferior, pero sólo dentro de los límites, por ejemplo, 50 litros de cloro libre en el aire producen el mismo efecto que 0.01 ppm de cloro.

3.3 Usando una solución muestreada más diluida en anaranjado de metilo se puede medir una concentración de 1 mg/100 ml de solución. Pero más allá de esto, se podrían encontrar problemas por la absorción de amoniaco y otros gases en el aire y por la presencia de pequeñas cantidades de materiales que consume el cloro aun en agua destilada.

4. Precisión y exactitud

Los datos indican que 26 concentraciones de cloro producidas por dos métodos diferentes (medidor de flujo calibrado por absorción en Cl, y jeringa con gas dentro) fueron muestreadas por este procedimiento con un promedio de error de $\pm$ 5%.

5. Interferencias

El bromo libre, que tiene la misma reacción que el cloro, interfiere de forma positiva (véase 12.4). El manganeso (con valencias III y IV) en concentración de 0.1 ppm o mayor, también interfiere positivamente (véase 12.3). La interferencia del SO_2 en estado gaseoso es mínima, pero en solución, es significativa. Los nitritos dan un color transparente al reactivo anaranjado de metilo. El NO_2 interfiere positivamente, reaccionando un 20% de cloro. El SO_2 interfiere negativamente, decreciendo en el cloro aproximadamente un tercio de la concentración de SO_2. El ozono puede interferir positivamente (véase 12.2).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: El método es relativamente simple con el blanqueamiento directo del reactivo anaranjado de metilo.

6.2 Desventajas: Las substancias que producen interferencia en el aire muestreado pueden afectar la exactitud del método. La solución muestreada debe ser protegida de la luz directa del sol si se quiere preservar el color por 24 horas.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Espectrofotómetro. Que sirve para mediciones a 505 nm, preferentemente acomodando celdas de 5 cm.

7.2 Burbujeador de porosidad burda y de 250 a 350 ml de capacidad. Un pequeño burbujeador de 50 a 60 ml de capacidad puede ser muy conveniente para muestreos de higiene industrial; los volúmenes de reactivos son reducidos proporcionalmente.

8. Reactivos

Los reactivos deben ser de calidad grado analítico. El agua destilada debe cumplir con la calidad señalada por la Asociación Americana de Prueba de Materiales (ASTM).

8.1 Agua libre de cloro.

Agregar suficiente cloro al agua destilada para destruir el amoniaco. La cantidad de cloro requerida será aproximadamente 10 veces la cantidad de nitrógeno amoniacal presente. En ningún caso el residuo inicial debe ser menor a 1 mg/litro de cloro libre.

Permitir al agua destilada clorada reposar una noche o más, después exponerla a la luz directa del sol por un día o hasta que todo el cloro residual sea eliminado. Para la eliminación del cloro puede ser usada una lámpara ultravioleta.

8.2 Solución de patrón anaranjado de metilo, 0.05%. Disolver 0.5 g de anaranjado de metilo grado reactivo en agua destilada y diluir a 1 litro. Esta solución es estable indefinidamente si se usa agua recién destilada y fría.

8.3 Anaranjado de metilo grado reactivo, 0.005%. Diluir 100 ml de solución patrón en 1 litro de agua destilada. Preparar en el momento de su uso.

8.4 Solución muestreada. Seis mililitros de reactivo anaranjado de metilo 0.005% se diluyen a 100 ml con agua destilada y se añaden 3 gotas (de 0.15 a 0.20 ml) de HCl 5.0 N. Se puede añadir una gota de butanol para inducir la formación de espuma e incrementar la eficiencia de colección.

8.5 Agua acidulada. A 100 ml de agua destilada, añadir 3 gotas (de 0.15 a 0.20 ml) de HCl 5 N.

8.6 Solución de dicromato de potasio, 0.1000 N. Disolver 4.904 g de $K_2Cr_2O_7$ anhidro, en un litro de agua destilada.

8.7 Solución indicadora de almidón. Preparar una delgada pasta de 1 g de almidón soluble en unos mililitros de agua destilada. Poner a hervir 200 ml de agua destilada, remover del fuego y agregar agitando la pasta de almidón. Preparar antes de usarse.

8.8 Yoduro de potasio grado analítico.

8.9 Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Se disuelven 25 g de $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$ en agua destilada recién hervida y enfriada, diluir hasta 1 litro. Añadir 5 ml de cloroformo como preservador y dejarla por dos semanas antes de la normalización, que se hace como sigue: a 80 ml de agua destilada contenidos en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agitando constantemente se agrega 1 ml de H_2SO_4 concentrado, 10. ml de $K_2Cr_20_7$ 0.1 N y aproximadamente 1g de CI. Dejar reposar 6 min en la obscuridad, titular con solución de tiosulfato 0.1 N que se va a valorar. Al aproximarse al punto final (color café cambiando a verde amarillento), añadir 1 ml de la solución de almidón y continuar titulando hasta el punto final (de azul a verde claro).

$$\text{Normalidad } Na_2S_2O_3 = \frac{1000}{\text{ml de } Na_2\ S_2\ O_3 \text{ usado}}$$

8.10 Solución 0.01N de tiosulfato de sodio. Diluir 100 ml de la solución normalizada de $Na_2\ S_2\ O_3$ a 1 litro con agua destilada recién hervida y enfriada. Añadir 5 ml de cloroformo como preservador y almacenar en una botella de vidrio tapada. Normalizar frecuentemente con $K_2\ Cr_2\ O_7$ 0.01 N.

8.11 Solución clorada de aproximadamente 10 ppm. Preparar por diluciones sucesivas de un blanqueador casero (50,000 ppm), o haciendo burbujear cloro a través de agua destilada fría. La solución diluida debe contener aproximadamente 10 ppm de cloro libre. Preparar 1 litro.

9. Procedimiento

9.1 Colocar en el burbujeador 100 ml de solución para muestrear. Se hace pasar un volumen definido de aire a un flujo de 1 a 2 litros/min por un tiempo correspondiente para la concentración estimada de cloro. Transferir la solución a un matraz volumétrico 100 ml, y completar el volumen, si es necesario, con agua acidulada. Medir la absorbancia a 505 nm en celdas de 5 cm contra agua destilada como referencia.

9.2 El volumen de la solución para muestrear, la concentración de anaranjado de metilo en la solución para muestrear, la cantidad de aire a muestrear, el tamaño de los vasos de absorción, y la longitud de las celdas del fotómetro, pueden ser variados de acuerdo a la situación, tanto como se requiera, si se hacen los cambios necesarios en el procedimiento de calibración.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar una serie de 6 matraces volumétricos de 100 ml conteniendo 6 ml de anaranjado de metilo al 0.005%, 75 ml de agua destilada, y 3 gotas (de 0.1 5 a 0.2 ml) de HCl 5 N. Poner alícuotas cuidadosa y exactamente de 0.05, 1, 5 y 9 ml de solución de cloro (10 ppm aproximadamente) en los matraces respectivos, manteniendo la boquilla de la pipeta bajo la superficie. Mezclar rápidamente y agregar agua destilada hasta 100 ml.

10.2 Inmediatamente normalizar la solución de cloro de 10 ppm como sigue: en un matraz que contenga 1 g de CI y 5 ml de ácido acético glacial, añadir 400 ml de solución de cloro y mezclar agitando. Titular con $Na_2 S_2 O_3$ hasta que el color del yodo se torne amarillo tenue, añadir 1 ml de solución de almidón como indicador y continuar la titulación hasta el punto final (de azul a incoloro) 1 ml de $Na_2 S_2$ 0.01 N = 0.3546 mg de cloro libre. Calcular la cantidad de cloro libre añadido a cada matraz.

10.3 Transferir los patrones preparados en 10.1 a las celdas de absorción y gráficar absorbancia contra los microgramos de cloro, para hacer la curva patrón.

11. Cálculos

$$\text{ppm } Cl_2 = \frac{(\text{mg } Cl_2 \text{ encontrados }) \ (24.45)}{(\text{litros de aire corregidos }) \ (71)}$$

donde:

71 es el peso molecular del cloro.

Para diferentes presiones y temperaturas atmosféricas, hacer la corrección a condiciones normales de 25° C y 101.325 kPa (760 mmHg).

12. Bibliografía

12.1 Taras M., "Colorimetric Determination of Chorine with Methyl Orange", Snal Chen, 19:3-12.1947.

12.2 Boltz, D.F. Colorimetric Determination of Nonmetals, p 163, Interscience Publishers, York, 1958.

12.3 Standard Methods for the exmination of water and waste water, 12th ed., p.9 America Public Health Association, New York. 1965.

12.4 Traylor, P.A. and S.A Shrader, Determination of Small Amounts of Free Bromine in Dow Chemical Company, Main Laboratory Reference MR4N, Midland, Michigan.

12.5 Thomas, M.D. and R. Antower, Unpublished work.

12.6 Intersociety Committee, Methods of Air Sampling and Analysis, Analysis for Free Choru Content of the Atmosphere. (42215-01-7ct) pp. 282-284, American Public Health Association Aashington, D.C. 1972.

PROCEDIMIENTO 025: DETERMINACION DE AMONIACO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificación

a) sustancia: amoniaco;

b) medio: aire;

c) procedimiento: adsorción en sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, desadsorción con ácido sulfúrico 0.1 N, cuantificación potenciométrica con un electrodo específico para amoniaco;

d) intervalo: de 17 a 68 mg/m^3;

e) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.062.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de vidrio conteniendo sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, para atrapar vapores de amoniaco. El tubo de muestreo es conectado en serie a un prefiltro para atrapar sales de amonio.

2.2 El amoniaco es desadsorbido de la sílica-gel con ácido sulfúrico 0.1 N y la muestra es analizada usando un electrodo específico para amoniaco.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue válido en el rango de 16.9 a 67.6 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 297 K y 101.192 kPa (24° C y 759 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 30 litros. Este tamaño de muestra está basado en la capacidad de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, para atrapar vapores de amoniaco en el aire a alta humedad relativa.

Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el rango usado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico. Esta capacidad varía con las concentraciones del amoniaco y otras sustancias en el aire. El rompimiento es definido como el tiempo que la concentración del afluente del tubo colector (conteniendo 200 mg de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico) alcanza 5% de la concentración de la mezcla prueba. La prueba de rompimiento fue conducida a una concentración promedio de 68.6 mg/m^3.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el rango de 16.9 a 67.6 mg/m^3 es 0.062. Este valor corresponde a 2.2 mg/m^3 de la desviación estándar del valor del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en los estudios de laboratorio a 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, donde el 2.4% de las concentraciones de 18 muestras están abajo del real. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y las reales puede no representar una interferencia en el método analítico y de muestreo "real" determinada experimentalmente. El coeficiente de variación es un buen diagnóstico de la exactitud del método, tomando en cuenta que la estabilidad de almacenaje y recuperación eran buenos y no contribuían a un error en determinada concentración. Estudios de estabilidad en muestras almacenadas colectadas de una atmósfera de prueba a una concentración de 33.9 mg/m^3 indicaron que las muestras eran estables al menos por 7 días.

5. Interferencias

5.1 Cuando se conocen los compuestos que interfieren, o se sospecha que están presentes en el aire, esta información, incluyendo las identidades, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 La metilamina y la etilamina son interferencias conocidas del método analítico. Algunas otras aminas volátiles pueden interferir en el método analítico.

5.3 Contaminantes particulares tales como sales de amonio son removidos por el prefiltro.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Los tubos son analizados por métodos instrumentales rápidos.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de microgramos que el tubo puede retener antes de sobrecargarlo cuando la cantidad de amoniaco encontrado en la sección posterior del tubo sílica-gel, excede en 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la probabilidad de pérdida de muestra.

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Estas caídas afectan la velocidad de flujo y causan que el volumen sea impreciso, porque la bomba es calibrada usualmente para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad prefiltrante: es usada para remover materia en partículas que ocasionan interferencias; consiste de un filtro de membrana de tipo éster de celulosa de 37 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0.80 micras, contenido en un cassette portafiltros de 2 piezas y 37 mm. El filtro es soportado en el contenedor por una retícula de acero inoxidable.

7.2 Bomba de muestreo personal calibrada, cuya velocidad de flujo se puede determinar con 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.3 Tubos para muestreo de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico: tubos de vidrio con fondos abiertos y limados al fuego de 6 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de 20/40 mallas de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico (sección 2) separadas por una porción de fibra de vidrio de 2 mm. La sección adsorbente del tubo contiene 200 mg de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico y la sección posterior contiene 100 mg.

Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca en los extremos del tubo. La caída de presión a través del tubo no debe ser mayor de 13 pulgadas de agua a una velocidad de flujo de 0.2 litros/min. El tubo de vidrio debe ser enjuagado y secado con acetona antes de empacarlo. Los tubos son tapados con tapones de plástico.

7.4 Electrodo sensible a los gases de amoniaco.

7.5 Puede ser usado un medidor de pH común graduado en milivolts.

7.6 Frasco de cintilación de 20 ml.

7.7 Agitador magnético y agitadores.

7.8 Pipetas de tamaño conveniente.

7.9 Matraz volumétrico de 50 ml y otro tamaño conveniente para la preparación de soluciones patrón.

7.10 Vasos de precipitados de 250 ml.

7.11 Jeringas para gas de 2 y 5 ml para la preparación de muestras inyectadas.

7.12 Cronómetro.

7.13 Manómetro.

8. Reactivos

Usar materiales grado reactivo o mejor.

8.1 Botella graduada de amoniaco gaseoso.

8.2 Cloruro de amonio, grado reactivo.

8.3 Acido sulfúrico, grado reactivo en las siguientes concentraciones: 0.1 N y 0.4 N.

8.4 Preparar 1000 μg/ml de amoniaco patrón, pesando 3.1476 g de cloruro de amonio en un matraz volumétrico de 1 litro. Complete el volumen con agua desionizada.

8.5 Preparar 10,000 μg/ml de amoniaco patrón pasado 31.476 g de cloruro de amonio en un matraz volumétrico de 1 litro. Complete el volumen con agua desionizada.

8.6 Solución de hidróxido de sodio 10 N.

8.7 Sílica-gel 20/40 mallas.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Preparación de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico.

9.2.1 Ponga 6 g de sílica-gel de mallas 20/40 en un vaso de precipitado de 250 ml.

9.2.2 Añadir 15 ml de ácido sulfúrico 0.4 N al vaso de precipitado con un vidrio de reloj.

9.2.3 Calentar la mezcla gel-ácido en una campana con un mechero bunsen, hasta que hierva suavemente. Evaporar aproximadamente la mitad de líquido.

9.2.4 Colocar el vaso de precipitado cubierto en una mufla a 393 K (120 °C) hasta que el resto del agua se haya evaporado.

9.2.5 La preparación de sílica-gel tratada con ácido debe fluir libremente y no adherirse al vaso de precipitados. Almacenar la sílica-gel en un desecador hasta que esté lista para usarse.

9.3 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con su respectivo tubo de muestreo y unidad prefiltrante en la línea para minimizar errores asociados a las incertidumbres en el volumen muestreado.

9.4 Colección y manejo de muestras.

9.4.1 Ensamblar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente.

9.4.2 El filtro está soportado por una retícula de acero inoxidable antes de la pared del filtro. Asegurar la unidad con cinta adhesiva.

9.4.3 Inmediatamente antes del muestreo remover los tapones de los fondos del tubo de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico. Remover el tapón del portafiltros del filtro y sujetar la salida del contenedor del filtro a la entrada del tubo de muestreo con una pequeña pieza flexible de tubo.

9.4.4 La sección más pequeña de sílica-gel es usada para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.4.5 El tubo debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través de la sílica-gel tratada.

9.4.6 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar a la unidad prefiltrante.

9.4.7 Se recomienda un tamaño de muestra de 30 litros/min. Anotar el tiempo de muestreo, velocidad de flujo y tipo de bomba usada.

9.4.8 La temperatura, presión y humedad relativa de la atmósfera al empezar el muestreo debe ser anotada. Si la lectura de la presión no está disponible registrar la altitud.

9.4.9 Los tubos de muestreo deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se deben usar tapones de hule.

9.4.10 El filtro debe ser removido de la unidad filtrante y desechado. El portafiltros y la retícula de acero inoxidable debe ser limpiado y guardado para usos futuros.

9.4.11 Con cada lote de 10 muestras, remitir un tubo del mismo lote de tubos usados para la colección de muestras. Este tubo debe ser sometido exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco. Un mínimo de 18 tubos extra de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, deben ser provistos para la determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.12 Los tubos tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de ser transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.5 Análisis de muestras.

El medidor usado en el análisis de muestras debe ser calibrado antes de que se analicen las muestras. El procedimiento para la calibración del medidor específico de iones o medidor de pH graduado en milivolts se presenta en el punto 10.

9.5.1 Preparación de muestras. Remover la tapa de la entrada del tubo de muestreo. Remover el tapón de fibra de vidrio y transferir la primera sección de sílica-gel tratada a un vaso de cintilación de 20 ml. Remover la sección separadora de fibra de vidrio y transferir la sección posterior de sílica-gel tratada a otro vaso con luz. Analizar estas dos secciones por separado.

9.5.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se pipetean 10 ml de ácido sulfúrico 0.1 N en cada frasco, tapar y agitar la muestra vigorosamente. La desadsorción es completa en 45 min. El análisis debe realizarse un día después de que el amoniaco sea desadsorbido.

9.5.3 Pipetear 8 ml de alícuota de la muestra desadsorbida a un vaso de cintilación de 20 ml limpio. Añadir 6 ml de agua desionizada al frasco.

9.5.4 Añadir 1 litro de hidróxido de sodio 10 N al frasco para hacer la solución básica. El volumen total del frasco debe ser de 15 ml. Añadir un agitador magnético. Después de la adición de la base, las muestras deben ser analizadas de inmediato.

9.5.5 Introducir el electrodo específico para amoniaco en la solución teniendo cuidado de no capturar el aire bajo el electrodo. Si se usa un medidor específico de iones, anotar la lectura en la escala logarítmica. Esta lectura es la concentración de la muestra en mg/ml. Se usa un medidor de pH graduado en milivolts; anotar su lectura en milivolts y referir la curva de calibración (ver 10) para determinar la concentración de la muestra.

9.5.6 Si la muestra cae fuera del rango de análisis, recalibrar el medidor en el rango necesario.

9.6 Determinación de la eficiencia de la desadsorción.

9.6.1 La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro. De este modo es necesario determinar la fracción del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción.

9.6.2 Se usan tubos de muestreo extras para determinar la eficiencia de desadsorción.

Los tubos son preparados haciendo pasar aire a través de los tubos e inyectando la cantidad apropiada de amoniaco gaseoso. El amoniaco es inyectado usando una jeringa. Volúmenes de 0.755, 1.51 y 3.02 ml de amoniaco representan la cantidad presente en 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, respectivamente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 30 l al nivel seleccionado. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces lo establecido en el LMPE), son preparados de esta manera y se dejan los tubos en posición vertical al menos por toda la noche para asegurar la adsorción completa del amoniaco en la sílica-gel. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y los tubos en blanco, deben ser desadsorbidos y analizados de la misma manera (ver 9.5).
La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en microgramos recuperada del tubo dividida entre la masa en microgramos añadida al tubo o:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en mg}}{\text{masa añadida en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de amoniaco colectado por la sílica-gel tratada. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de amoniaco encontrada. Esta curva es usada en 11.5 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar soluciones estándar conteniendo 10, 100 y 1000 μg/ml como se describe enseguida.

10.1.1 10 mg/ml: usando la solución de 1000 mg/ml (ver 8.4) pipetear 5 ml de la alícuota en un matraz volumétrico de 50 ml y completar el volumen con agua desionizada. Para esta solución, pipetear otros 5 ml de la alícuota en un matraz volumétrico de 50 ml, limpio, y añadir 20 ml de ácido sulfúrico 0.1 N, 2 ml de hidróxido de sodio 10 N y completar el volumen con agua desionizada. Esta solución final es el patrón de 10 μg/ml. Tapar la solución después de prepararla.

10.1.2 100 μg/ml: pipetear 5 ml de la alícuota de 1 000 μg/ml de la solución en un matraz volumétrico de 50 ml. Añadir 20 ml de ácido sulfúrico 0.1 N, 2 ml de hidróxido de sodio 10 N, y completar el volumen con agua desionizada. Tapar la solución después de la preparación.

10.1.3 1000 μg/ml: pipetear 5 ml de la alícuota de 10,000 μg/ml (ver 8.5) en un matraz volumétrico limpio de 50 ml y completar el volumen con agua desionizada. Tapar la solución después de prepararla.

Nota: Estos patrones son buenos aproximadamente durante 2 horas, si se mantienen tapados.

Se debe preparar un estándar adicional en orden al acomodo del rango de muestras a analizar. Preparar estándares adicionales sobre el rango de interés usando la solución estándar de 1000 μg/ml.

10.2 El medidor específico de iones debe ser calibrado sobre el rango de interés usando soluciones patrón preparadas como se describió anteriormente. El medidor es calibrado 10 líneas arriba del rango de concentración. Para la calibración del medidor específico de iones en el rango de 10 a 100 mg/ml, usar el siguiente procedimiento:

a) colocar el electrodo en el patrón de 10 μg/ml; colocar el switch en función x y ajuste el medidor a "10" en la escala logarítmica con el control de calibración. Usar agitador magnético durante el procedimiento;

b) enjuagar el electrodo y colocar en el estándar de 100 μg/ml y agitar continuamente. Mover el botón del compensador de temperatura, hasta que la aguja del medidor marque "100" en la escala logarítmica. El medidor queda calibrado en el rango de 10 a 100 μg/ml;

c) la recalibración del medidor es necesaria en el orden de analizar muestras fuera de este rango. Repetir el procedimiento de calibración para el rango de 100 a 1000 μg/ ml;

d) si se usa el medidor de pH graduado en milivolts, los patrones descritos arriba pueden ser usados para una curva de calibración estándar. La curva se prepara en papel semi-log, graficando milivolts contra concentración en μg/ml.

La concentración puede ser graficada en escala logarítmica.

11. Cálculos

11.1 Leer la concentración en mg/ml correspondiente a cada medición.

11.2 Se deben hacer correcciones para cada muestra en blanco.

$$\frac{g}{ml} = \frac{g}{ml}\ \text{muestreado}\ s\left(\frac{g}{ml}\ \text{blanco}\right.$$

donde:

μg/ml muestreados son los μg/ml encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

μg/ml blanco son los μg/ml encontrados en la sección frontal del tubo en blanco.

Se sigue un procedimiento similar para las secciones posteriores.

11.3 Determinar los μg muestra haciendo las siguientes correcciones por volumen.

11.4 Sumar las masas encontradas en las secciones frontal y posterior para determinar la masa total de la muestra.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{mg corregidos}\ (1000)\ \frac{\text{litros}}{m^3}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.5 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.6.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción par obtener los microgramos corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{g corregidos de muestra}$$

11.6 Solamente para bombas de muestreo personal con rotámetros, deben hacerse las siguientes correcciones.

$$\text{volumen corregido} = (F)\ (T)\left(\frac{P1}{P2}\right)\left(\frac{T2}{T1}\right.$$

donde:

F es la velocidad de flujo de muestreo.

T es el tiempo de muestreo.

P1 es la presión durante la calibración de la bomba de muestreo (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mm Hg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba de muestreo (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

11.7 La concentración del amoniaco en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{g \text{ corregidos}}{\text{volumen de aire corregido (l)}}$$

11.8 Otro método para expresar concentraciones es ppm.

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{760}{P} \frac{T+273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litros/ml) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del amoniaco.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual Of Analytical Methods. Second Edition. Vol. 1, 2 And 3.

PROCEDIMIENTO 026: DETERMINACION DE ALCOHOL ETILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: alcohol etílico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 900 a 3300 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.065;

e) procedimiento: adsorción sobre carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono. Cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono conteniendo 1% de 2-butanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 900 a 3300 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25°C y 742 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 1 litro. Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (1 litro) el intervalo probable del método es de 180 a 3500 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 3 mg. El método es capaz de cuantificar cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de la sustancia a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 5.2 mg de la sustancia a analizar, se muestreó una atmósfera de prueba de 3275 mg/m^3 de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 l/min durante 8 min, el rompimiento ocurrió en este tiempo; esto es, la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón vegetal activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2), Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo, en el intervalo de 900 a 3300 mg/m^3 fue 0.065. Este valor corresponde a una desviación estándar de 126 mg/m^3 del LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fueron 2.2% menores que el valor "real" del LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares con tolueno indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, se debe transmitir con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, se deben cambiar las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) debe modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificándose las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también se puede usar para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar, está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;

b) cuando el valor de la muestra obtenida por la sección posterior del tubo de carbón activado sea más del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente es calibrada sólo para un tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una sola tolerancia de ± 5%.

7.2 Tubos de carbón activado: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, con diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es calcinado a 873 K (600 °C) antes de ser empacado. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón vegetal. La sección posterior contiene 50 mg.

7.3 Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm, se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 litro por minuto.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10%

sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases malla 80/100 lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Columna de 3.048 m por 3.175 mm de acero inoxidable, empacada con 10% FFAP sobre Chromosorb W-AW malla 80/100.

7.6 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.7 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestra automático, se pueden usar los tubos para inyector.

7.8 Jeringas de 10 ml u otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.9 Pipetas de 1 μl u otros tamaños.

7.10 Matraces volumétricos de 10 ml y otros apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico), contenido 1% de 2- butanol (grado reactivo).

8.2 Etanol (grado reactivo).

8.3 Estándar interno: n-undecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis del laboratorio se lava con detergente y se enjuaga completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 1 litro. Tomar la muestra durante 20 min a un flujo de 0.05 litros/min. La razón de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar, transportar), excepto que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente con acolchonamiento y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el traslado.

9.3.10 Una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo que se va analizar), debe ser enviada al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapón recubierto con teflón. Esta muestra de líquido no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos con carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Cada tubo de carbón es marcado con una línea en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida. El carbón de la primera sección (la mayor) se transfiere a un recipiente de muestra tapado, o a un recipiente de inyección automática de muestra. La sección separadora de espuma se remueve y desecha; la segunda sección es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml del eluyente (disulfuro de carbono) en cada recipiente de muestra. Para el método de patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno en el eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para la cromatografía de gases, son:

a) flujo de nitrógeno como gas portador 30 ml/min (80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (50 psig);

c) flujo de aire al detector; 300 ml/min (50 psig);

d) temperatura del inyector 473 K (200°C);

e) temperatura del detector variable: 573 K (300°C);

f) temperatura de la columna: 343 K (70°C).

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, usar la técnica de lavado con solventes, por inyección. Mojar la jeringa de 10 μl con solventes varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introducir 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala hacia atrás hasta aproximadamente 0.2 μl para separar el solvente de lavado, de la muestra con una bolsa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 μl tomado en cuenta el volumen de la aguja, ya que este será completamente inyectado. Después que la aguja se remueve de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el barril de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más del 3% en el área.

Se puede usar un inyector si demuestra que dé una reproductibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solventes. En este caso las inyecciones de 2 ml son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área.

Se realiza por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se menciona adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de muestreo de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 ml, y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 1 litro al nivel seleccionado.

Al menos seis tubos de cada uno de los 3 niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) son preparados de esta manera y se dejan permanecer al menos por una noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son comparados con la muestra. En paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo, de muestreo descrito en 9.4.

La masa del componente analizado hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (ver 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto encontrada. Esta curva se usa en la 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml de eluyente (disulfuro de carbono). Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, se puede agregar 10 veces el peso de 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno usar eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en mg/ml contra el área de los picos. En el caso del método de patrón interno, graficar las concentraciones contra el cociente del área del pico del compuesto entre el área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno). De la curva patrón no se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones para el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire mencionado se puede expresar en mg/m^3 lo cual es numéricamente igual a microgramos/litros de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método de expresar la concentración es:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \frac{24.45}{\text{PM}} \frac{60}{\text{P}} \frac{+273}{298}$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado (°C).

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso masa molecular de la sustancia analizada (g/mol).

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

12. Bibliografía

12.1 A Convenient Optimized Method for the Acalysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31.225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, Contract Num. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No.HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, september 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 027: DETERMINACION DE ACIDO CLORHIDRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificaciones

a) sustancia: ácido clorhídrico;

b) medio: aire;

c) coeficiente de variación $(\overline{CV_T})$: 0.064;

d) procedimiento: recolección por burbujeo en acetato de sodio 0.5 M. Utilizar un electrodo específico para la detección de iones.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un burbujeador pequeño que contiene 10 ml de una solución de acetato de sodio.

2.2 La solución resultante es diluida hasta 25 ml con agua destilada.

2.3 Las muestras diluidas son analizadas utilizando un electrodo específico para iones de cloruro.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en un intervalo de 3.5 a 14 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.956 kPa (22 °C y 764 mmHg) usando una muestra de 15 litros. El intervalo probable y usual de este método es de 1 a 20 mg/m^3 para una muestra de 15 litros.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad del burbujeador. Si se van a muestrear concentraciones mayores que las probadas, deben usarse volúmenes de muestra menores. La eficiencia y la recolección para el ácido clorhídrico se determinó y se obtuvo un valor de 0.981, para una desviación estándar de 0.005, cuando se muestreó durante un tiempo de 15 min y con un flujo de 0.94 l/min para una atmósfera de prueba conteniendo 70 mg/m^3. Debido a esto, no es necesario introducir un factor de corrección para la eficiencia de colección.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación $(\overline{CV_T})$ para el total de los métodos analíticos y de muestreo en el intervalo de 3.5 a 14 mg/m^3 fue de 0.064. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.45 mg/m^3 del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 0.981 fue determinada para el medio recolector. En promedio, las concentraciones obtenidas de acuerdo al LMPE utilizando el método total analítico y de muestreo fueron 2.7% mayores que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Si alguna diferencia se encuentra entre las concentraciones "encontradas" y "reales" puede no representar una desviación en el método total analítico y de muestreo, pero sí una variación al azar (random) para una concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, no se debe introducir ningún factor de corrección para el resultado final en la sección 11.

5. Interferencias

5.1 Este método no es específico para el ácido clorhídrico; algún ión cloruro que sea atrapado por el burbujeador será medido y dará una interferencia de tipo positiva.

5.2 Iones sulfuro. No deberán encontrarse en la muestra porque envenenan el electrodo de iones cloruro; tomar una gota de la muestra y colocarla sobre un pedazo de lámina de acetato de plomo para checar la presencia de iones sulfuro. Si se encuentra la presencia de iones sulfuro, éstos se podrán remover agregando a la muestra una pequeña cantidad de carbonato de cadmio en polvo. Agitar para dispensar el sólido y volver a verificar con una gota de muestra en la lámina de acetato de plomo mencionada anteriormente. Tratar de no agregar una cantidad de carbonato de cadmio en exceso y evitar un largo tiempo de contacto con la solución. Filtrar la muestra a través de una pequeña cantidad de fibra de vidrio y proseguir con el análisis.

5.3 Otra interferencia común es la de iones cromo, iones yodo y iones cianuro. Para operaciones libres de interferencia, el nivel del ion cloruro debe ser de por lo menos 3×10^2 veces el nivel del ion cromo, de 2×10^6 del ion yodo y de 5×10^6 el nivel del ion cianuro.

5.4 Para concentraciones lo suficientemente elevadas para especies que formen un complejo que sea extremadamente estable con iones plata (tales como amoniaco y tiosulfatos) éstos también producirán interferencias y por lo tanto obtendremos una lectura de una alta actividad de iones cloruro. Para errores menores del 1% la máxima razón para el amoniaco con relación a la concentración de cloro debe ser de 0.12 y la máxima razón para los iones tiosulfato en relación de la concentración de iones cloruro, debe ser de 0.01.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. Las muestras recolectadas son analizadas y medidas por rápidos métodos instrumentales.

6.2 Desventajas. Se utiliza un burbujeador muy pequeño. Si la actividad de los trabajadores requiere de muchos movimientos del cuerpo, habrá pérdidas de la solución colectada durante el muestreo, lo cual invalidaría la prueba. Si más del 5% del volumen de la muestra se pierde, la muestra debe ser descartada.

7. Instrumentación y equipo

7.1 El equipo de muestreo, consiste en los siguientes componentes:

a) un burbujeador pequeño de vidrio que contiene al medio recolector (sección 8.2).

b) una bomba adecuada para distribuir por lo menos 1litros/min para 15 min. La bomba de muestreo es protegida de salpicaduras o por la condensación del solvente por un tubo de vidrio empacado en forma no compacta con dimensiones de 5 cm de longitud por 6 mm de diámetro interno utilizando como tapón fibra de vidrio e insertándolo entre el brazo de salida del burbujeador y la bomba.

c) un medidor integrador de volumen, tal como un medidor de gas seco o un medidor de prueba húmeda.

d) termómetro.

e) manómetro.

f) cronómetro.

7.2 Pipetas de 1, 2, 3, 5 y 10 ml.

7.3 Electrodos específicos para los iones cloruro, puede ser el modelo Orión 94-17A o un equivalente.

7.4 Electrodo de referencia, Orión 90-02 de doble unión o un equivalente.

7.5 Un medidor con escala expandida en milivolts-pH, capaz de medir hasta 0.5 milivolts.

7.6 Vasos de precipitado de polietileno de 50 ml de capacidad. Premarcar los vasos de precipitados; pipetear 25 ml de agua destilada y agregar la misma cantidad en cada vaso de precipitado y marcar el nivel del líquido. Si se puede utilizar vasos de precipitado de polietileno pregraduados. Descartar el agua y secar los vasos de precipitado.

7.7 Agitador magnético y barras agitadoras para vasos de precipitado de 50 ml.

7.8 Recipientes de polietileno. Estos recipientes deben usarse para almacenar patrones de cloruro de sodio diluido y también para el transporte de muestras de aire.

7.9 Matraces volumétricos de 100 ml.

8. Reactivos

Todos los productos químicos deben ser grado reactivo ACS o equivalente.

8.1 Agua doblemente destilada.

8.2 Medio de recolección. Solución de acetato de sodio 0.5 M. Disolver 82 g de acetato de sodio con agua doblemente destilada y diluir hasta 2 litros.

8.3 Cloruro de sodio para la preparación de patrones.

8.4 Solución patrón de cloro.

8.4.1 Disolver 0.584 g de cloruro de sodio en agua doblemente destilada y diluir a un litro, para 10^{-2} M (Cl^-) o 354 microgramos Cl^-/ml ajustar el pH a 5 con ácido acético glacial. Esta solución es estable por lo menos durante 2 meses. Los demás patrones diluidos se deben preparar semanalmente y guardarse en recipientes de polietileno.

8.4.2 Diluir 10 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 10^{-3} M (Cl^-) o 35.4 ml Cl^-/ml.

8.4.3 Diluir 5 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml, con acetato de sodio 0.5 M para 5 x 10^{-4} M (Cl^-) o 17.7 ml Cl^-/ml.

8.4.4 Diluir 3 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 3 x 10^{-4} M (Cl^-) o 10.6 ml Cl^-/ml

8.4.5 Diluir 2 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 2 x 10^{-4} M (Cl^-) o 7.1 ml Cl^-/ml.

8.4.6 Diluir 1 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 10^{-4} M (Cl^-) o 3.5 ml Cl^-/ml.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo material de plástico o vidrio se lava en una solución detergente; se enjuaga con agua corriente y después volver a enjuagar con agua doblemente destilada.

9.2 Calibración de las bombas de muestreo personal. Cada bomba debe calibrarse usando un integrador medidor de volumen u otros instrumentos.

9.3 Colección y manejo de las muestras.

9.3.1 Agregar 10 ml del medio de recolección (vease 8.2) en el burbujeador pequeño, usando un cilindro graduado para medir la cantidad de volumen.

9.3.2 Conectar el burbujeador en la succión de la bomba (en la vía del tubo que cubre las salpicaduras) con una pequeña pieza de tubo flexible. El aire existente en la muestra no debe pasar por ninguna otra tubería u otro equipo antes de entrar al burbujeador.

9.3.3 Encender la bomba y empezar la recolección de las muestras.

Se debe tener mucho cuidado para medir la relación de flujo, el tiempo y/o el volumen lo más exacto posible. Tomar datos de presión atmosférica y de temperatura. Si no se dispone de una lectura de la presión, registrar la altitud. La muestra se debe tomar a una relación de flujo de 1 l/min durante 15 min. La relación de flujo se debe conocer con una exactitud de ± 5%.

9.3.4 El rotámetro de la bomba se debe observar frecuentemente y el muestreo debe terminarse en evidencia de algún problema.

9.3.5 Terminar el muestreo al tiempo predeterminado y anotar la relación de flujo de la muestra y el tiempo de recolección.

9.3.6 Después del muestreo remover el burbujeador, retener y transferir el contenido del burbujeador a un recipiente de polietileno. Enjuagar el burbujeador y el residuo del burbujeador de 3 a 5 ml del medio de recolección, adicionando la cantidad que se utilizó como enjuague del recipiente de polietileno. Sellar el recipiente de polietileno.

9.3.7 Se debe tener mucho cuidado para minimizar las pérdidas por derrame o por evaporación todo el tiempo. Refrigerar las muestras si el análisis no se puede llevar a efecto en el transcurso del día.

9.3.8 Un burbujeador blanco o de referencia se debe manejar de la misma manera que los burbujeadores que contienen a la muestra (llenar, sellar y transportar) exceptuando que se pase aire a través del burbujeador.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Las muestras en cada recipiente de polietileno se analizan separadamente.

9.4.2 Cuantitativamente transferir los contenidos de cada recipiente de polietileno a un vaso de precipitado de polietileno de 50 ml que fue premarcado a 25 ml. Enjuagar el recipiente de polietileno de 2 a 3 ml de agua destilada y agregar este residuo al vaso de precipitado. Ajustar el pH a 5 con ácido acético y checar el pH con la ayuda de papel pH. Diluir cada muestra a 25 ml con agua destilada y agitar cada muestra con el agitador magnético.

9.4.3 Bajar el electródo específico para ion cloruro y el electrodo de referencia hacia la solución que está siendo agitada y registrar los resultados de la lectura en milivolts (cerca de 0.5 mV), después de estabilizarse (con una desviación menor que 0.5 mV/min de la velocidad de la corriente).

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar una serie de soluciones patrón de cloro en los vasos de precipitado premarcados al nivel de 50 ml; estos patrones se obtienen diluyendo 10 ml de cada uno de los patrones de cloro preparados de acuerdo a 8.4 a un volumen de 25 ml con agua doblemente destilada, comenzando con el patrón que se encuentre más diluido. Colocar el electrodo para ion cloruro y el electrodo doble de referencia en la solución que está siendo agitada. Registrar los resultados de la lectura en milivolts con una desviación cercana a 0.5 milivolts.

10.2 Graficar la lectura de milivolts contra las concentraciones de ion cloruro de los patrones construyendo esta gráfica en papel semilogarítmico. La concentración de ion cloruro en mg/25 ml se graficará sobre el eje logarítmico.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg que corresponda para cada lectura de milivolts de la curva patrón. No son necesarias correcciones para el volumen porque la curva patrón está basada en mg/25 ml de volumen cloro y el volumen de la muestra es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Las correcciones por el blanco se deben hacer para cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en el recipiente de muestras.

mg blanco son los mg encontrados en el recipiente de blanco.

11.3 Calcular los mg de ácido clorhídrico multiplicando los mg de ión cloruro encontrados (11.2) por 1.028, que es el factor de conversión, para convertir mg de ión cloruro a mg de ácido clorhídrico.

11.4 La concentración del compuesto a analizar en la muestra de aire se puede expresar en mg/m^3 (mg/m^3 = mg/l)

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (resultado de 11.3)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.5 Otra forma para expresar la concentración es ppm

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{60}{P} \frac{+273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) de la muestra de aire.

T es la temperatura (ºC) de la muestra de aire.

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25ºC y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) de la sustancia a analizar.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 Analytical Method of Cloride in Air, Health Laboratory Science, vol. 12, num. 3 (julio 1975), 253-258.

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract Nnum. C O C -99-74-45.

PROCEDIMIENTO 028: DETERMINACION DE FENOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: fenol;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 9.46 a 37.8 mg/m^3 ;

d) coeficiente de variación (CV_T): 0.68;

e) procedimiento: colección de burbujas en hidróxido de sodio diluido y análisis de las muestras por cromatografía gaseosa después de acidificar con ácido súlfurico.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un burbujeador pequeño que contiene 15 ml de una solución 0.1 N de hidróxido de sodio para atrapar a los vapores de fenol que se encuentren presentes.

2.2 La solución resultante se acidifica con ácido sulfúrico.

2.3 Una alícuota de la muestra recolectada se inyecta al cromatógrafo de gases.

2.4 El área resultante del pico se determina y compara con las áreas tomadas como patrón.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 9.46 a 37.8 mg/m^3 a una temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.325 kPa (22°C y 760 mmHg), usando una muestra de 100 litros. Bajo las condiciones de tamaño de muestra (100 litros) el intervalo probable para usar este método es de 5 a 60 mg/m^3 a una sensibilidad del detector tal que la deflexión sea casi total en el graficador de resultados para una muestra de 6 mg.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 9.46 a 37.8 mg/m^3 fue de 0.068. Este valor corresponde a una desviación de 1.3 mg/m^3 del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 100 ± 0.01 fue determinada para el medio recolector. En promedio, las concentraciones obtenidas del LMPE, utilizando el método total de muestreo y análisis, fueron 2.6% más bajas que los valores de concentración "reales" para un número limitado de pruebas de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "reales" y "encontradas" puede no representar un error en el método analítico y de muestreo pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente.

5. Interferencias

5.1 Se debe tener en cuenta que cualquier componente que tenga el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos del tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.2 Si existe alguna posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de columna, temperatura, etc), deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas del método

Las muestras recolectadas en el burbujeador son analizadas por medio de un método instrumental rápido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 La unidad de muestreo para el método de recolección del burbujeador consiste de los siguientes componentes.

7.1.1 Un burbujeador normal, de tamaño pequeño que contiene el medio recolector.

7.1.2 Una bomba adecuada para distribuir por lo menos 1 litro/ min durante 100 min. La bomba de muestreo se protege contra cualquier salpicadura o por la condensación de solventes, por medio de un tubo de vidrio empacado libremente con dimensiones de 5 cm de longitud y 6 mm de diámetro interno, utilizando como tapón fibra de vidrio e insertándolo entre el brazo de la salida del burbujeador y la bomba.

7.1.3 Un medidor integrador de volumen, tal como un gas seco o contador de prueba húmedo.

7.1.4 Termómetro.

7.1.5 Cronómetro.

7.1.6 Manómetro.

7.2 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.3 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para medir el área de picos.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior empacada con polímero poroso basado en óxido de 2,6-difenil-p-fenileno (S9 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Microjeringas de 10 μl y de otros tamaños convenientes para hacer patrones y para inyectar muestras en el cromatógrafo de gases.

7.6 Matraces volumétricos de tamaños convenientes para hacer soluciones.

7.7 Pipetas de 15 ml o de otros tamaños convenientes.

8. Reactivos

8.1 Agua destilada.

8.2 Fenol, grado reactivo.

8.3 Acido sulfúrico, grado reactivo.

8.4 Medio recolector: hidróxido de sodio 0.1 N. Disolver 4 g de hidróxido de sodio en agua destilada y diluir hasta un volumen final de 1 litro.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno purificado.

8.7 Aire filtrado y comprimido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo material de vidrio utilizado en análisis de laboratorio, se lava con detergente y cuidadosamente se enjuaga con agua de la llave y después con agua destilada.

9.2 Cada bomba se debe calibrar con un medidor integrador de volumen (véase 7.1.3) o por otro medio.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Agregar 15 ml del medio recolector (véase 8.4) dentro de cada burbujeador.

9.3.2 Conectar el burbujeador con un tubo de adsorción de vidrio de 5 cm (6 mm de diámetro interno y 8 mm de diámetro externo) que contiene el tapón de fibra de vidrio y después a la bomba personal de

muestreo utilizando una pequeña pieza de tubería flexible. El aire a muestrear no debe pasar a través de ninguna tubería u otro tipo de equipo antes de entrar al burbujeador.

9.3.3 Encender la bomba y empezar la recolección de las muestras; se deben efectuar las mediciones de la relación de flujo, del tiempo y del volumen con la máxima precisión posible. Registrar tanto la temperatura como la presión ambiental. Si no se cuenta con un aparato para medir la presión, registrar la altitud. La muestra se debe tomar a una relación de flujo de 1 litro/min.

9.3.4 Después de terminar el muestreo, el tubo del burbujeador se remueve y se limpia. Oprimir suavemente el tubo en contra de la pared interior de la botella del burbujeador para recuperar lo máximo posible. Lavar el tubo del burbujeador con 1 ml de agua destilada, adicionando el lavado al burbujeador. El burbujeador es sellado con un tapón que sea de material no reactivo (preferentemente teflón o vidrio). No se debe sellar con caucho. El tapón que se coloca en los burbujeadores debe sellar fuertemente para prevenir cualquier fuga durante el transporte.

9.3.5 Se debe tener mucho cuidado en no perder muestra debido a pérdidas por evaporación o por derramar alguna pequeña parte de la misma.

9.3.6 Otro burbujeador se debe manejar como "blanco" y se lleva a cabo el mismo procedimiento, que el de los burbujeadores que contienen la muestra (sellar y transportar), el único cambio que se lleva a cabo es que no se pasa a través del burbujeador ninguna muestra de aire.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 La muestra en cada burbujeador se analiza de manera separada.

9.4.2 Transferir la solución a un matraz volumétrico de 25 ml.

9.4.3 Enjuagar el burbujeador 2 veces utilizando 1 ml de agua destilada, agregar estos enjuagues al matraz volumétrico.

9.4.4 Agregar 0.1 ml de ácido sulfúrico al matraz y mezclar. Hacer una prueba con papel pH para asegurarse de tener un pH menor de 4.

9.4.5 Diluir con agua destilada (hasta la marca del matraz volumétrico) y mezclar.

9.4.6 Condiciones del cromatógrafo de gases:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno acarreador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso (detector);

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire (detector);

d) 488 K (215 °C) temperatura de hidrógeno;

e) 498 K(225 °C) temperatura de escape (detector);

f) 473 K(200 °C) temperatura de columna.

El tubo de vidrio de entrada del cromatógrafo de gases debe limpiarse cada día con agua y acetona. Después se vuelve a colocar este tubo y se enciende la máquina para que se seque el tubo.

9.4.7 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 ml se hace pasar primeramente por un lavado de solvente varias veces, para remojar el cilindro y el émbolo de la jeringa, 3 µl del solvente se introducen en la jeringa para así aumentar la exactitud y la reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala por lo menos 2 µl, para así separar al solvente de la muestra por medio de una bolsa de aire que se usará como indicador. Después de ésto la aguja se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl considerando el volumen inyectado. Después de que la aguja sea removida de la muestra y también antes de que se lleve a cabo la inyección, el émbolo se jala 1.2 l µ para así minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observar que el volumen ocupado por la muestra sea de 4.9 a 5 µ en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las

áreas correspondientes. Puede usarse un inyector automático de muestras si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.8 Medición de área.

Ya que el volumen contenido dentro de la aguja será el área de pico de la muestra, se mide mediante un integrador electrónico o por medio de otro método adecuado para la medición de área y los resultados preliminares son leídos por medio de una curva patrón como se indica en el inciso 10.

9.5 Soluciones Patrón.

9.5.1 Procedimiento para preparar soluciones patrón. Se preparan seis patrones a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE). Se preparan introduciendo una cantidad conocida de la sustancia que se está analizando dentro de un matraz volumétrico de 25 ml que contiene 15 ml de hidróxido de sodio 0.1 N. La cantidad que se introduce es equivalente a la presente en 1 litro de muestra de aire. Los patrones son acidificados con 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y se agrega agua destilada. Esta solución debe comprobarse con papel pH el cual se debe encontrar en un pH menor de 3, un blanco debe prepararse de manera similar al de la muestra, excepto que a este blanco no se le agrega nada de la sustancia a analizar. Tanto el blanco como la muestra se analizan de la manera que se indica en la sección 9.4.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar las concentraciones de los patrones en términos de mg/ muestra. Una serie de patrones variando en concentración sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados en las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo para las muestras no conocidas.

Establecer las curvas graficando mg/ muestra contra área de pico.

Nota: Como no se utiliza ningún patrón interno en este método, las soluciones patrón se deben analizar al mismo tiempo que las muestras. Esto minimizará los efectos de las variaciones que día a día se llevan a cabo y también las variaciones en ese día durante la alimentación.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, que corresponden a cada área de pico de la curva patrón. No son necesarios factores de corrección para el volumen porque la curva patrón está basada en mg/muestra y el volumen de la muestra inyectado es idéntico al volumen del patrón inyectado.

11.2 Las correcciones para el blanco se deben hacer para cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ blanco$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados de la muestra en el burbujeador.

mg blanco son los miligramos encontrados del blanco en el burbujeador.

11.3 La concentración de la sustancia analizada en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\ (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.4 Otro método para expresar la concentración es ppm:

$$ppm = \frac{mg}{m^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestreado.

T es la temperatura (°C) de aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) de la sustancia analizada

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No.CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 029: DETERMINACION DE DIOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: dióxido de carbono;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 2270 a 9990 ppm;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.014;

e) procedimiento: recolección de gas en bolsas de muestreo, cromatografía de gases con detector de conductividad térmica.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es recolectado en una bolsa de muestreo de gas de cinco capas, por medio de una bomba personal de muestreo a una relación de flujo pequeño, para poder llenar la bolsa de muestreo.

2.2 El contenido del carbón activado en las muestras es determinado por medio de cromatografía de gases, usando un detector de conductividad térmica.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 2270 a 9990 ppm a temperatura y presión atmosféricas de 293.3 K y 100.908 kPa (20.5 °C y 757 mmHg) usando un volumen de muestra de 3.5 litros. El intervalo de trabajo para este método se estima de 500 a 1500 ppm en las condiciones experimentales citadas.

3.2 El límite más alto del intervalo y la sensibilidad absoluta para este método no han sido establecidos.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 2270 a 9990 ppm fue de 0.014. Este valor corresponde a una desviación estándar de 69 ppm del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas a los niveles de concentración establecidas en el LMPE utilizando el método total analítico y de muestreo fueron 2.5% menores que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre la concentración "encontrada" y la "real" no representa ningún error en el método analítico y de muestreo, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no se aplica ningún factor de corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, dicha información incluyendo las identificadas sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 Se debe recalcar que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que la sustancia a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.3 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y deventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra ningún líquido. Las interferencias son mínimas y casi todas pueden eliminarse mediante la alteración de las condiciones

cromatográficas. Los muestreos que se encuentran en las bolsas se analizan por medio de un método instrumental rápido.

6.2 Desventajas. La bolsa para muestreo del gas es voluminosa y se puede perforar durante el muestreo o durante el embarque.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal, capaz de llenar la bolsa de muestreo a una relación de flujo aproximada de 0.05 l/min. Esta bomba se debe calibrar por lo menos con una tolerancia de ± 5%.

7.2 Bolsas de muestreo de gas, capacidad de 5 litros.

7.2.1 Bolsas de Tedlar. Bolsas fabricadas de policloruro de vinilo.

7.2.2 Bolsas Sarán. Bolsas fabricadas de una resina termoplástica de policloruro de vinilo.

7.3 Cromatografo de gases. La unidad debe equiparse con un detector de conductividad térmica y un ciclo de 5 ml del gas muestreado o equivalente. Una unidad portátil sin control de temperatura será adecuada.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.53 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm, pasivada con dimetil cloro silano (S3 silanizada de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 80/100.

7.5 Integrador de área. Un integrador electrónico u otro tipo de método adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Jeringa hermética para gas, de 10 ml o de tamaños convenientes para hacer patrones.

7.7 Rotámetros calibrados, de tamaños convenientes para hacer patrones.

8. Reactivos

8.1 Dióxido de carbono, 99% o de pureza mayor.

8.2 Nitrógeno de alta pureza.

8.3 Helio purificado.

8.4 Aire filtrado comprimido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de bolsas de muestreo y verificación de fugas. Las bolsas se limpian abriendo el mecanismo de cierre y dejando escapar el aire de muestra. El uso de una bomba de succión es recomendable. Este procedimiento también puede llevarse a cabo manualmente extendiéndolas. Después de esto, las bolsas se limpian con aire libre de dióxido de carbono. Este procedimiento se repite por lo menos 2 veces. A estas bolsas se les deben verificar fugas, llenándolas con aire hasta que la bolsa quede tensa, sellándolas y aplicando cuidadosamente presión. Observar cualquier tipo de fugas y cualquier tipo de cambio de volumen o disminución de tamaño de la bolsa, preferentemente durante un periodo de por lo menos una hora.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar para minimizar errores asociados con algunas incertidumbres en la recolección del volumen de muestra. Aunque el volumen de muestra no es usado en forma directa en esta determinación, las bombas se deben calibrar para evitar que las bolsas de muestreo lleguen a sobrellenarse; un tiempo máximo de muestreo se puede determinar en base a la relación de flujo y en el volumen de muestra que es aproximadamente igual al 80% del volumen de la bolsa.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo unir una pequeña pieza de tygon o tubo de plástico a la entrada de la bolsa de 5 capas de muestreo para el gas.

9.3.2 Destornillar la válvula y sujetar el tubo a la parte de la salida de la bomba de muestreo.

9.3.3 El aire que se está muestreando pasa a través de la bomba y del tubo antes de entrar a la bolsa de muestreo, por medio de una bomba tipo empuje.

9.3.4 Es recomendable muestrar de 3 a 4 litros a una velocidad de flujo de 0.05 l/min o menor, pero no a menos de 0.01l/min. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.5 La temperatura y la presión de la atmósfera que se está muestreando se debe registrar. Si no se cuenta con la lectura de presión, registrar la altitud.

9.3.6 La bolsa de muestreo para gas se debe etiquetar apropiadamente y se debe sellar fuertemente.

9.3.7 Las bolsas de muestreo para gas se deben empacar libremente y se debe utilizar un relleno para su protección antes de que se embarquen, para así minimizar el peligro de que las bolsas de muestreo se lleguen a perforar durante el traslado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

a) 100 ml/min (25 psig) de flujo de gas portador de helio;

b) Inyector a temperatura ambiental;

c) Detector múltiple de temperatura de 70°C;

d) Columna a temperatura ambiental.

Se espera un tiempo de retención para la sustancia a analizar bajo estas condiciones a temperatura ambiental de 293 a 298 K (20 a 25°C) usando la columna recomendada en la sección 7.4. El dióxido de carbono eluye antes que el oxígeno y el nitrógeno.

9.4.2 Análisis cromatográfico. La bolsa de muestreo para gas se sujeta a la espiral de muestreo del cromatógrafo unida a un pequeño pedazo de tubo. Abrir la válvula de la bolsa de muestreo para gas y llenar el espiral de muestreo de 5 ml apretando ligeramente a la bolsa de muestreo para gas y llenar el espiral de muestreo de 5 ml, apretando ligeramente la bolsa de muestreo para permitir que la muestra que aparece en la espiral contenga la presión atmosférica, dejar de aplicar presión a la bolsa de muestreo antes de abrir la válvula del espiral para así inyectar esta muestra a la columna.

9.4.3 Medición del área. El área de pico de la muestra se mide mediante un integrador electrónico o por medio de otro tipo de medición de área y los resultados se leen en la curva patrón como se indica en 10.

10. Calibración y patrones

10.1 Desalojar completamente una bolsa de muestreo para gas de 5 litros, preferentemente con la ayuda de una bomba de succión; introducir 1 litro de aire filtrado dentro de la bolsa de muestreo, se puede usar un rotámetro calibrado.

Después agregar un volumen conocido de dióxido de carbono a través de un septum y agregar más cantidad de aire a un volumen total de 3 a 4 litros conocido con exactitud. Es necesario conocer con exactitud el volumen de dióxido de carbono agregado al volumen total de aire para determinar la concentración en ppm. La concentración en ppm es igual al volumen de dióxido de carbono dividido entre la suma del volumen de dióxido de carbono y el volumen de aire.

10.2 Una serie de patrones, variando en concentración sobre el intervalo de interés, es preparado como se describió en 10.1 y se analiza en las mismas condiciones de cromatografía y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras no conocidas. Se establecen curvas graficando la concentración en ppm contra el área de pico. Necesariamente se deben hacer correcciones para las concentraciones desconocidas de dióxido de carbono en el aire filtrado. El factor de corrección para el dióxido de carbono se puede determinar llenando una bolsa de muestreo desocupada con 3 a 4 litros del aire filtrado usado para la preparación de patrones calibrados. Este "blanco" de aire es analizado bajo las mismas condiciones, las cuales fueron utilizadas en la calibración de los patrones y de las muestras. El área del "blanco" por lo tanto se determina y se resta del área pico para cada patrón calibrado. Una curva de calibración se establece graficando la concentración en ppm contra el área de pico corregida.

Nota: Los patrones de calibración deben ser analizados al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra.

11. Cálculos

11.1 Leer la concentración en ppm que corresponde a cada área de pico de la curva patrón.

11.2 Otra forma de expresar la concentración es en mg/m^3 corregida a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25 °C y 760 mmHg).

$$\frac{mg}{m^3} = ppm \left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{P}{760}\right)\left(\frac{298}{T+273}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestrado.

T es la temperatura (°C) de aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litro/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular.

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 Memoranda, Kenneth A. Busch, Chief Stadistical Services KLCD, to Deputy Director DLCD, dated 1/16/75, 11/8/74, subject: Statistical Protocol for Analysis of Data from Contract CDC 99/74/45.

12.2 Backup data report for carbon dioxide, prepared under NIOSH contract No. 210-76-0123.

PROCEDIMIENTO 30: DETERMINACION DE ACRILONITRILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: acrilonitrilo;

b) medio ambiente: aire;

c) intervalo: de 17.5 a 70 mg/m^3;

d) coeficiente de variación($\overline{CV_T}$): 0.073;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con metanol, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un flujo conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con metanol.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue aprobado para un intervalo de 17.5 a 70 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.325 kPa (22°C y 760 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 20 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (20 litros) el intervalo probable de uso de este método es de 4.5 a 135 mg/m^3. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

NOTA: En la aplicación de este método la eficiencia de desadsorción debe ser tal que permita evaluar concentraciones por arriba y por abajo del LMPE.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración del acrilonitrilo y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 3.97 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 92 mg/m^3 en un flujo de 0.18 l/min durante 240 min; en ese tiempo la concentración de componentes a analizar en el derrame fue menor del 5% que la del afluente.

3.3 El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, se toma una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 17.5 a 70 mg/m^3 es 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 3.3 mg/m^3 del LMPE.

4.2 En promedio las concentraciones obtenidas a diez veces el del LMPE fueron 6% menores que las concentraciones "reales" para un número límite de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "encontradas" y "reales" pueden no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final en 11.4.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse según convenga el caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;

b) cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la relación de flujo y causa que el volumen sea impreciso debido a que la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón vegetal activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm, el carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal; la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior, un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 25.4 mmHg a una relación de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro poro promedio de 0.0075μm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapa de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1.0 ml graduadas.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Metanol de calidad cromatográfica.

8.2 Acrilonitrilo grado reactivo.

8.3 Hexano grado reactivo.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la sección de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe ser colocado en dirección vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 20 litros muestreando a un flujo de 0.20 litros/min; la relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Con cada lote de diez muestras debe enviarse un tubo del mismo lote de tubos usados para la recolección de muestras y debe ser sometido exactamente el mismo manejo, con la excepción de que no se hace pasar aire a través de él. Debe etiquetarse este tubo como blanco.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Estas muestras no deben ser transportadas en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis de cada tubo de carbón activado, se hace una muesca con una lima a la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 2 ml. La sección de espuma separadora es removida; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de alcohol metílico en cada contenedor de muestras. La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que ésto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el disolvente es añadido, con el fin de minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso portador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 235°C temperatura del inyector;

e) 255°C temperatura del detector;

f) 155°C temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl primero es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra, mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja, observar que la muestra ocupe 4.9 a 5.0 μl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en el área. Un inyector automático de muestras puede usarse si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro, de este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado que sea usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud, de 4 mm de diámetro interno y con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que el usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado

con parafina. Una cantidad conocida de solución de hexano y acrilonitrilo conteniendo 0.239 g/ml es inyectada directamente al carbón activado con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, un frasco inyector de muestra tapado con septa teflón faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. La cantidad inyectada es la equivalente a la presente en una muestra de 20 litros. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (5, 10 y 20 en el LMPE), son preparados y se dejan los tubos reposar al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestras y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuestos en 1 ml de alcohol metílico, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras.

La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 1 ml de alcohol metílico, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de alcohol metílico. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición en una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 1 ml contra área de pico.

NOTA. Cuando se usa el método de patrón interno o el externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, por que la curva patrón está en base a mg/1 ml de alcohol metílico, y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia o blanco.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm corregidas a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.95}{\text{PM}}\right)\left(\frac{760}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T}+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestreado.

T es la temperatura (°C) de aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es la masa molecular.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 031: DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AIRE–METODO VOLUMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: dióxido de azufre;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 6.6 a 26.8 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.054;

e) procedimiento: recolección por burbujeo, titulación con perclorato de bario.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un burbujeador pequeño que contiene peróxido de hidrógeno. El vapor de dióxido de azufre es recolectado y oxidado a ácido sulfúrico.

2.2 Se añade alcohol isopropílico al contenido del burbujeador y el pH de la muestra se ajusta con ácido perclórico diluido.

2.3 La solución resultante se titula con perclorato de bario 0.005 M usando thorin como indicador. Hay un ligero cambio de color de amarillo-naranja a rosa cuando se ha alcanzado el punto final.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en un rango de 6.55 a 26.8 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 294 K y 100.908 kPa (21°C y 757 mmHg), usando una muestra de 90 litros.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad del burbujeador. Si se van a muestrear concentraciones mayores que las probadas, deben usarse volúmenes de muestra menores.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de análisis y muestreo en el rango de 6.55 a 26.8 mg/m^3 fue 0.054. Este nivel de concentración corresponde a una desviación estándar de 0.70 del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en estudios de laboratorio a 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, fue 1.5% abajo de las concentraciones reales para 18 muestras. Cualquier diferencia entre la concentración encontrada y la real puede no presentar un error en el método analítico y de muestreo,

pero sí una variación al azar de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto, el coeficiente de variación es una buena medida de precisión del método cuando la recuperación, estabilidad de almacenamiento y eficiencia son buenas. Estudios sobre la estabilidad de almacenamiento en muestras colectadas en una atmósfera de prueba con concentración de 12.9 mg/m^3, indicaron que las muestras recolectadas son estables al menos por una semana.

5. Interferencias

5.1 Si se sabe o se sospecha que hay en el aire otros contaminantes, debe reportarse al laboratorio. Los fosfatos volátiles representarán una interferencia significativa. Los metales volátiles pueden convertirse en iones metálicos en el burbujeador. La presencia de éstos y otros contaminantes en el aire deben hacerse notar al analista para que prepare la muestra.

5.2 Partículas contaminantes como sulfato, ácido sulfúrico y metales son removidos mediante prefiltrado.

5.3 Las partículas metálicas también se removerán usando un filtro tipo membrana de éster de celulosa de 0.8 micras. Las interferencias metálicas que se convierten en iones metálicos en el burbujeador pueden removerse pasando la muestra a través de una resina intercambiadora de cationes.

5.4 Las concentraciones de iones fosfato mayores que las de ion sulfato causan una interferencia apreciable. Las partículas de fosfato se remueven usando un filtro de membrana de éster de celulosa conectado enfrente del burbujeador. Los fosfatos también pueden removerse por precipitación con carbonato de magnesio.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El ácido sulfúrico formado es estable y no volátil, haciendo la recolección de dióxido de azufre de manera conveniente.

6.2 Desventajas.

6.2.1 La dificultad de usar burbujeadores pequeños para colección de muestras personales. Si el trabajador requiere de mucho movimiento, puede ocurrir que haya pérdida de muestra durante el muestreo.

6.2.2 Los burbujeadores son más difíciles de transportar que los tubos de adsorción o los filtros.

6.2.3 La precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del prefiltro y el burbujeador. Esta caída puede afectar la relación de flujo y causar imprecisión en el volumen muestreado, porque la bomba se calibra para una combinación de filtro-burbujeador.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad prefiltrante que se utiliza para remover interferencias: consiste de una membrana filtrante de éster de celulosa de 37 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0.8 micras contenidas en un portafiltro de 2 piezas de 37 mm. El filtro está soportado por una malla de acero inoxidable.

7.2 Un burbujeador pequeño que contenga el medio de colección.

7.3 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuya relación de flujo pueda ser determinada con una exactitud de ± 5%. La bomba es protegida de salpicaduras o de la condensación de solventes por medio de una trampa. La trampa es un burbujeador pequeño o un colector con la base abierta y tapada, usada para colectar posibles interferencias. La trampa es sujetada a la bomba con una abrazadera de metal. La salida de la trampa es conectada a la bomba por un tubo flexible.

7.4 Un termómetro.

7.5 Un manómetro.

7.6 Un matraz volumétrico de tamaño conveniente para preparar soluciones patrón.

7.7 Vasos de precipitado de 250 ml.

7.8 Pipetas de tamaño conveniente para preparar soluciones patrón y para medir el medio de colección.

7.9 Una bureta de 10 ml de capacidad, graduada en 0.05 ml.

7.10 Una lámpara fluorescente de luz de día para identificar el punto final.

8. Reactivos

8.1 Isopropanol grado reactivo.

8.2 Perclorato de bario 0.005 M. Disolver 2g de perclorato de bario trihidratado en 150 ml de agua destilada y agregar 850 ml de isopropanol. Ajustar el pH a 3.5 con ácido perclórico. Normalizar con ácido sulfúrico 0.005 M.

8.3 Thorin. Preparar una solución entre el 0.1 y 0.2% en agua destilada.

8.4 Solución patrón de sulfatos. Preparar una solución 0.005 M de ácido sulfúrico y normalizar por titulación con hidróxido de sodio 0.02 M.

8.5 Acido perclórico al 1.8%. Diluir 25 ml de solución de ácido perclórico grado reactivo (70 a 72%) en un litro de agua destilada.

8.6 Peróxido de hidrógeno 0.3 N. Diluir 17 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30% en un litro de agua destilada.

8.7 Papel pH.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo: toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bomba personal: debe calibrarse con su portafiltros representativo, burbujeador y tubo para evitar salpicaduras en la línea para minimizar errores asociados con la incertidumbre del volumen muestreado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente. El filtro está soportado por una pared de acero inoxidable. Asegurar el portafiltros con cinta adhesiva.

9.3.2 Pipetear 15 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N en cada burbujeador.

9.3.3 Remover el tapón de salida del filtro y conectarlo con la entrada del burbujeador con una pequeña pieza de tubo flexible. La salida del burbujeador es conectada a la entrada de la bomba o a una trampa que pueda ser usada para proteger durante el muestreo personal.

9.3.4 El aire que va a ser muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 90 litros para determinar la concentración máxima. Muestrear a una relación de flujo entre 1.5 y 1.0 l/min. Para niveles fuera del intervalo para el cual este método es válido, ajustar el volumen de muestra para colectar entre 0.6 y 2.3 mg de dióxido de azufre.

9.3.6 Encender la bomba y empezar el muestreo. En cuanto sea posible debe revisarse el taponamiento por la presencia de alguna partícula pesada o por neblinas de aceite u otros líquidos en el aire. El rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y en caso de cualquier problema, debe suspenderse el muestreo.

9.3.7 Terminar el muestreo en un tiempo establecido y anotar la relación de flujo en el muestreo, el tiempo de muestreo, la presión y la temperatura ambiental. Si no se conoce la presión, anotar la altitud.

9.3.8 Remover la base del burbujeador y golpear suavemente contra la pared interna del burbujeador para recuperar la mayor cantidad de solución muestreada posible. Enjuagar la base del burbujeador con 1 y 2 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N limpio; añadir el lavado a la botella del burbujeador. Tanto la entrada como la salida del burbujeador deben ser sellados conectando un tubo de teflón entre ellos o insertando un tapón de teflón en la entrada y en la salida. No sellar con hule. Los patrones deben ser empacados adecuadamente para prevenir dispersiones durante el muestreo.

9.3.9 El filtro se remueve del portafiltros y se desecha. El soporte y la placa de acero inoxidable deben limpiarse y guardarse para usos futuros. Debe tenerse cuidado con posibles interferencias o pérdidas de muestra por evaporación en cualquier momento.

9.3.10 Con cada lote de diez muestras debe remitirse un burbujeador conteniendo 15 ml de peróxido 0.3 N preparado de la misma reserva usada para la colección de muestras. Este burbujeador debe quedar sujeto exactamente al mismo manejo que los que contienen muestras, con la excepción de que no se hace pasar aire a través de él. Etiquetar como blanco este burbujeador.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Vaciar el contenido del burbujeador en un vaso de precipitado de 250 ml, usando 2 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N para enjuagar el burbujeador. Añadir el enjuague al vaso de precipitados.

9.4.2 Añadir 100 ml de isopropanol al vaso.

9.4.3 Ajustar el pH de la muestra a 3.5 con ácido perclórico al 1.8%. Añadir de 8 a 10 gotas de indicador thorin y titular la muestra con perclorato de bario hasta un color rosa que es el punto final.

9.4.4 Analizar el patrón y la solución blanco absorbente de la misma manera.

10. Calibración y patrones

10.1 La solución de perclorato de bario es normalizada por titulación de una alícuota de 5 ml de ácido sulfúrico 0.005 M hasta el punto final, usando thorin como indicador.

10.2 La molaridad del perclorato de bario se calcula como sigue:

$$M_{Ba(ClO_4)_2} = \frac{(ml H_2SO_4)(M_{H_2SO_4})}{ml Ba(ClO_4)_2}$$

donde:

ml H_2SO_4 son los milímetros de H_2SO_4 de solución necesaria para titular con $Ba(ClO_4)_2$.

M H_2SO_4 es la molaridad del H_2SO_4

ml Ba $(ClO_4)_2$ son los milímetros de Ba $(ClO_4)_2$ usados.

La molaridad del perclorato de bario debe ser revisada periódicamente.

11. Cálculos

11.1 Las siguientes reacciones son la base de este método analítico.

$$SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_4$$

11.2 Los mg de SO_2 pueden calcularse como sigue:

$$mg\,SO_2 = \left(M_{Ba\ (ClO_4)_2}\right)\left(ml\,Ba(ClO_4)_2\right)(64)$$

donde:

ml Ba $(ClO_4)_2$ son los ml de solución de Ba $(ClO_4)_2$ necesarios para la titulación de la muestra.

64 es la masa molecular del SO_2

11.3 Las correcciones por el tubo etiquetado como blanco deben hacerse para cada muestra.

$$mg\ corregidos = mg\ muestra - mg\ blanco.$$

mg muestra son los mg de SO_2 encontrados en el burbujeador con muestra.

mg blanco son los mg de SO_2 encontrados en el burbujeador en blanco.

11.4 Para bombas de muestreo personal con rotámetro, debe hacerse la siguiente corrección para el volumen.

$$\text{corrección volumen (l)} = (F)(t)\left(\frac{P1}{P2}\right)\left(\frac{T2}{T1}\right)$$

donde:

F es el flujo de muestreo (l/min)

t es el tiempo de muestreo (min)

P1 es la presión durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mmHg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

11.5 La concentración de SO_2 en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{mg\ (1000)(l/m^3)}{\text{corrección volumen}}$$

11.6 Otra manera de expresar concentraciones es en ppm.

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{(T + 273)}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado (°C).

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del SO_2 en g/mol.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH. Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 032: DETERMINACION DE OXIDO DE PROPILENO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: óxido de propileno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 121 a 482 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.085;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un recipiente de muestreo, más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 121 a 482 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 24°C y 766 mmHg, respectivamente, usando una muestra de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (5 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 25 a 270 mg/m^3, a una sensibilidad del detector que dé una deflección casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 3.5 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las condiciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, retenía más de 4 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 484 mg/m^3 en un flujo de 0.185 litros/min

por 45 min; el volumen de rompimiento fue observado en este tiempo y la concentración de las sustancias a analizar en el derrame fue del 5% de la del afluente.

El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano. Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 121 a 482 mg/m^3 es 0.085. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m^3 al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el método total de análisis y de muestreo al LMPE fueron 5.6% menores que las concentraciones "reales".

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más contaminantes estén presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier contaminante con el mismo tiempo de retención que el del que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas del método

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada, está limitada por el número de miligramos que el tubo retendrá antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de
$\pm$ 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón vegetal activado de 20/40, mallas separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior contienen 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 25.4 mmHg a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 m (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 1 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 0.5 ml o 1 ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrones.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Oxido de propileno grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo.Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm), por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 5 litros, muestreando un flujo de 0.20 litros/min o menos. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%, al menos.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben ser registradas. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 1 ml. La sección de espuma separadora se remueve y se desecha.

La segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado.

Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras.

Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

La desadsorción debe hacerse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra se agita ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso portador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo del aire al detector;

d) 463 K (190°C) temperatura del inyector;

e) 528 K (255°C) temperatura de colector de escape (detector);

f) 418 K (145°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 μl se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hacen pasar 3 μl de solvente dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usado como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 μl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra para hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área.

El área de la muestra se mide por un integrador electrónico o por alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica en 9.4.6.2.

9.4.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.6.1 Importancia de la determinación

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.4.6.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 cm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida de solución de óxido de propileno en hexano conteniendo 300 mg/ml con una microjeringa, y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad es equivalente a la presente en una muestra de 5 litros. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), son preparados y se dejan los tubos en posición vertical al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados del mismo volumen en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo.

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en el intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones patrón deben analizarse al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.4.6.2) para la cantidad encontrada en el apartado anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Se pueden expresar concentraciones en ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \frac{24.45}{\text{PM}} \frac{760}{\text{P}} \frac{\text{T} + 273}{298}$$

donde:

P es la presión normal (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura normal °C del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de óxido de propileno (l/mol)

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual Of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 033: DETERMINACION DE ACIDO NITRICO EN AIRE–METODO POTENCIOMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: ácido nítrico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 2.60 a 10.8 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0824;

e) procedimiento: potenciometría mediante un electrodo específico, para determinar la concentración de iones en la muestra recolectada.

2. Principio del método

2.1 Las muestras son tomadas haciendo pasar un volumen conocido de aire a través de un burbujeador pequeño que contiene agua destilada.

2.2 El contenido del burbujeador se analiza directamente en el potenciómetro usando un electrodo específico de iones.

2.3 La concentración del ácido nítrico en la muestra se determina por comparación del potencial obtenido de la solución de la muestra con la curva de calibración obtenida por el tamaño de las soluciones patrón.

2.4 Una calibración patrón es corrida antes y después de cada muestra para asegurar que los datos obtenidos sean los correctos.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 2.6 a 10.8 mg/m^3, usando una muestra de 180 litros de aire.

3.2 El límite inferior de detección para nitratos usando el electrodo específico de iones es 6×10^{-6} molaridad o 0.4 μg/ml de acuerdo con los fabricantes de electrodos.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestras en el intervalo de 2.6 a 10.8 mg/m^3 fue de 0.0824. Este valor corresponde a 0.4 mg/m^3 de la desviación estándar del valor del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 97% fue determinada para HNO_3 en agua; ningún sesgo fue introducido en la etapa de recolección de muestra de esta fuente.

4.3 En promedio las concentraciones encontradas al LMPE, usando el método total de muestreo y análisis fueron 4.3% más bajas que las concentraciones "reales" encontradas para un número limitado de

muestras analizadas por un método alterno. En suma, se encontró que las muestras eran estables cuando se almacenaban por siete días. Así, el coeficiente de variación es una medida satisfactoria de la precisión del método de muestreo.

5. Interferencias

Los constituyentes de la solución amortiguadora compleja, precipitan, descomponen o remueven de alguna manera las interferencias de aniones más comunes, incluyendo Br^-,Cl^-, F^-, I^-, PO_4^{-3} y NO_2^-. De cualquier manera, deben evitarse altas concentraciones de cualquiera de estas especies.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. Incluye simplificación, especificidad y rapidez.

6.2 Desventajas. Están asociadas con el burbujeador de muestra. Hay la posibilidad de pérdida de muestra si el burbujeador no se mantiene en posición vertical durante el muestreo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Burbujeador pequeño.

7.3 Agua destilada.

7.4 Pipetas, de 20 ml u otro dispositivo adecuado para llenar el burbujeador.

7.5 Barómetro.

7.6 Termómetro.

7.7 Cronómetro.

7.8 Electrodo específico para el intercambio de iones nitrato (NO_3 Ag).

7.9 Un electrodo de doble empaque como referencia, o un equivalente.

7.10 Medidor de pH/mV.

7.11 Matraces volumétricos de 25 ml.

7.12 Pipetas de 20 ml y 5 ml.

7.13 Bureta de 50 ml.

7.14 Agitador magnético y agitadores cubiertos de teflón.

8. Reactivos

8.1 Solución amortiguadora: disolver 4.3 g de sulfato de aluminio, 1.6 g de ácido bórico, 3.9 g de sulfato de plata, y 2.4 g de ácido sulfámico (HSO_3 NH_2) con agua destilada y diluir a un volumen de 500 ml.

8.2 Patrones de ácido nítrico.

8.2.1 Solución reserva de ácido nítrico: pipetear 5 ml de ácido nítrico concentrado en un matraz volumétrico de 500 ml y aforar con agua destilada. La concentración de la solución reserva debe ser determinada exactamente titulando una alícuota de 15 ml con hidróxido de sodio 0.1 N, usando fenolftaleína como indicador. Calcular la molaridad de la solución reserva usando la ecuación:

$$\text{Molaridad} = \frac{(\text{molaridad de NaOH})\ (\text{ml de NaOH})}{15\ \text{ml}}$$

8.2.2 Solución de trabajo de ácido nítrico. Poner alícuotas de 5 ml de la solución reserva de ácido nítrico en un matraz volumétrico de 500 ml y diluir con agua destilada al aforo.

8.2.3 Patrones de trabajo. Corresponden a la cantidad de ácido nítrico de 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, que pueden ser preparados poniendo alícuotas de 5, 10 y 20 ml, respectivamente, de la solución de ácido nítrico en tres matraces volumétricos de 25 ml, conteniendo cada uno 5 ml de solución amortiguadora y diluyendo al aforo con agua destilada. La concentración de los patrones de trabajo se calcula multiplicando la concentración de la solución reserva de ácido nítrico por los factores apropiados de dilución.

8.3 Solución saturada de sulfato de sodio. Añadir suficiente sulfato de sodio con agua destilada para formar una solución saturada. La nata es utilizada para llenar la cámara exterior de solución del electrodo de referencia de doble empaque.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de equipo. Toda la cristalería debe lavarse con detergente y enjuagarse con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un burbujeador pequeño representativo en la línea.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Conectar un burbujeador pequeño conteniendo 20 ml de agua destilada a una bomba de muestreo usando una pieza de tubo flexible. El tubo debe cubrirse con una pieza de fibra de vidrio para proteger la bomba de muestreo de salpicaduras y condensación.

9.3.2 El burbujeador debe mantenerse en posición vertical durante el muestreo.

9.3.3 El aire que va a muestrearse no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al burbujeador.

9.3.4 Se recomienda un tamaño de muestra de 180 litros, muestreando a una velocidad de flujo de 1 l/min durante 180 min. La velocidad de flujo debe conocerse con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.5 Anotar la temperatura ambiental y la presión barométrica.

9.3.6 Remover la base del burbujeador y golpear suavemente hasta que la pared interior del burbujeador caiga en un frasco para recuperar la mayor cantidad de muestra posible. Enjuagar la base del colector con 1 ml de agua destilada y añadir el lavado a la botella de colección. Sellar el burbujeador con fuerza, preferentemente con teflón. No sellar con hule. Los tapones del burbujeador deben ser sellados herméticamente para prevenir fugas durante el manejo.

9.3.7 Con cada lote de 10 muestras enviar un burbujeador conteniendo 20 ml de agua destilada. Este burbujeador debe ser manejado de la misma manera que las muestras, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar este burbujeador como blanco.

9.4 Análisis de muestras.

Pipetear 5 ml de la solución amortiguadora en un matraz volumétrico de 25 ml.

9.4.1 Transferir el contenido del burbujeador al matraz volumétrico y diluir con agua destilada al aforo.

9.4.2 Vaciar el contenido del matraz volumétrico en un vaso de precipitado de 50 ml. Agitar con el agitador magnético.

9.4.3 Mediciones potenciométricas. Sumergir el electrodo de iones nitrato y el electrodo de referencia en la solución, referir el electrodo en la solución muestreada y anotar la lectura en milivolts. Tanto la muestra como el patrón deben agitarse mientras se toman las lecturas. Las lecturas deben tomarse después de que el medidor haya sido estabilizado a 0.1 mV/10 seg. Seguir las instrucciones del manual para una operación adecuada.

9.4.5 Los etiquetados como blanco, deben analizarse de la misma manera que las muestras.

10. Calibración y patrones

10.1 Una serie de al menos tres patrones debe analizarse previamente a la medición de las muestras. Graficar sobre papel semilogarítmico como sigue: el potencial en milivolts desarrollado en los patrones sobre el eje lineal contra la molaridad de los patrones sobre el eje logarítmico. La pendiente de la mejor recta ajustada debe igualarse a 59.2 mV ± 1 mV/10 seg por cambio de concentración.

Si la pendiente de la línea no alcanza estos límites, consultar la sección de problemas en el manual del electrodo.

10.2 Las muestras deben intercalarse con los patrones que tengan concentraciones de las muestras. Al concluir el análisis de las series de muestras, calcular la respuesta promedio en milivolts para cada patrón. Graficar los datos como se describe en el apartado anterior. La línea de calibración resultante se usa para calcular las concentraciones de las muestras.

11. Cálculos

11.1 Determinar la molaridad del ácido nítrico en las muestras de la línea de calibración.

Calcular la masa del ácido nítrico en microgramos correspondientes a la molaridad de la muestra usando la ecuación:

$$\mu g = (\text{Molaridad})\ (1.575 \times 10^6)$$

11.2 Las correcciones por las muestras en blanco deben hacerse para cada burbujeador de muestras:

$$\mu g = \mu g \text{ muestra} - \mu g \text{ blanco}$$

donde:

μg muestra son los microgramos encontrados en la muestra del burbujeador.

μg blanco son los microgramos encontrados en el burbujeador en blanco.

11.3 Determinar el volumen de aire muestreado a condiciones ambientales en litros, basándose en la información adecuada, como la razón de flujo en la recolección multiplicada por el tiempo de muestreo. Si se usa una bomba con un rotámetro para controlar el flujo, debe hacérsele una corrección por presión y temperatura para la razón de flujo indicado. La expresión para esto es:

$$\text{volumen corregido} = (f)\ (t) \left(\frac{P1}{P2} x \frac{T2}{T1} \right)$$

donde:

f es la razón de flujo de muestreo.

t es el tiempo de muestreo.

P1 es la presión atmosférica durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión atmosférica durante el muestreo (mmHg).

T1 es la temperatura ambiente durante la calibración (K).

T2 es la temperatura ambiente del aire durante el muestreo (K)

11.4 La concentración de ácido nítrico en las muestras, pueden expresarse en mg/m^3 como sigue:

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{g}{\text{volumen corregido}}$$

Otra manera de expresar concentraciones, es en ppm corregidas por condiciones normales a 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mm de Hg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \left(\frac{24.45}{PM} \right) \left(\frac{60}{P} \right) \left(\frac{T + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión barométrica (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es la peso molecular del ácido nítrico.

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

12. Bibliografía

NIOSH. Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 034: DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: ácido acético;

b) medio ambiente: aire;

c) intervalo: de 12.5 a 50 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.058;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con ácido fórmico, cromatografía de gases;

f) precaución: debe tenerse cuidado para evitar el contacto con el ácido acético o el ácido fórmico en la piel. Estos reactivos causan quemaduras.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo conteniendo carbón activado de cáscaras de coco para atrapar vapores de ácido acético.

2.2 El ácido acético es desadsorbido del carbón activado con ácido fórmico y la muestra se analiza en un cromatógrafo de gases.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del carbón activado. Esta capacidad puede variar con la concentración de ácido acético y de otras sustancias en el aire. El rompimiento es definido como el tiempo que la concentración del derrame del tubo colector (conteniendo 100 mg de carbón activado) alcanza 5% de la concentración de la mezcla de prueba. En una prueba después de 4.6 horas, el carbón activado colectó 10.4 mg de ácido acético; no se observó rompimiento para una muestra de 269 litros, con una humedad relativa del 90% y una temperatura de 296 K (23°C).

3.2 Intervalo. Este método se estableció para un intervalo de 12.5 a 50 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 102.241 kPa (22°C y 767 mmHg) usando una muestra de 173 litros. Este tamaño de muestra se basa en la capacidad del carbón activado para colectar vapores de ácido acético en el aire.
El método debe ser capaz de medir pequeñas cantidades si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 12.5 a 50 mg/m^3 fue 0.058. Este valor corresponde a 1.5 mg/m^3 de desviación estándar del valor establecido en el LMPE.

4.2 En promedio las concentraciones obtenidas en estudios de laboratorio a concentraciones de 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, fueron 5.4% arriba de las calculadas para el método de referencia. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y la concentración de referencia, puede no representar una desviación en el método analítico y de muestreo. Se puede asumir que no hay desviaciones en el método analítico y de muestreo y que no es necesario hacer correcciones. El coeficiente de variación es una buena medida de la exactitud del método, cuando la recuperación y la estabilidad de almacenaje fueron buenos. Los estudios sobre estabilidad de almacenamiento de muestras colectadas en una atmósfera de prueba a una concentración de 25 mg/m^3 indicaron que las muestras colectadas eran estables al menos por siete días.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención del ácido acético a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. El valor del tiempo de retención en una columna simple no puede ser considerado como prueba de identidad química.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo retendrá antes de sobrecargarse;

b) cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede más del 25% que la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta el flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de
± 5% del flujo recomendado.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón vegetal activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (25.4 mmHg) a un flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de vidrio de 1 m de longitud y 4 mm de diámetro interior, empacada con polietilenglicol compuesto con masa molecular promedio de 15000 (G16 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 3% y ácido fosfórico al 0.5% sobre carbón grafitado con área nominal de 100 m^2/g (S12 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 60/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Recipientes para muestra de 2 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben utilizarse los frascos asociados.

7.7 Microjeringas, de 10 ml y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas, de 10 ml con graduaciones de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos, de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

7.10 Cronómetro.

7.11 Manómetro.

8. Reactivos

8.1 Acido fórmico al 88%.

8.2 Acido acético glacial grado reactivo.

8.3 Nitrógeno de alta pureza.

8.4 Hidrógeno de alta pureza.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe lavarse con detergente, enjuagarse con agua corriente y agua destilada y secarse perfectamente.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección de volumen de muestra.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para preverlos de una abertura, de al menos de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 168 litros. Esto debe realizarse muestreando un flujo de 1 litro/min o menos. Debe anotarse el tiempo de muestreo, el flujo y el tipo de bomba de muestreo.

9.3.6 La temperatura, presión y la humedad relativa de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Con cada lote de 10 muestras, debe enviarse un tubo del mismo lote de tubos usados para la recolección de muestras. Este tubo debe ser sujeto exactamente al mismo manejo, con la excepción de que no debe pasar aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco. Un mínimo de 18 tubos extras deben ser montados para la determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente (con acolchonamiento) antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente de muestra tapado, de 2 ml. La espuma separadora es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de ácido fórmico en cada recipiente para muestras. La desadsorción debe hacerse durante 60 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el disolvente es añadido, para minimizar la volatilización. Debe tenerse precaución para evitar contacto con el ácido acético o el ácido fórmico en la piel. Estos reactivos pueden causar quemaduras.

9.4.3 Condiciones cromatográficas:

a) 60 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno como gas portador;

b) 50 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 503 K (230°C) temperatura del inyector;

e) 503 K (230°C) temperatura del detector;

f) 403 K a 453 K (130°C a 180°C) temperatura de la columna;

g) se espera un tiempo de retención de entre 3 y 4 min para el ácido acético, usando la columna recomendada en 8.4.

9.4.4 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 μl, se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se pasan dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la

muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el cilindro de la jeringa. Empiece a programar la temperatura a 283 K (10°C)/min. La temperatura inicial debe ser 403 K (130°C) y la final de 453 K (180°C).

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.5 Medición de área. El área de pico de la muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada posteriormente.

9.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado usado.

9.6.1 El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Una cantidad conocida de ácido acético es inyectado directamente al carbón activado con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. La densidad del ácido acético es de 1.049 g/ml a 293 K (20°C). La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de aire. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE, se preparan de esta manera y se dejan reposar toda durante al menos doce horas para asegurar la absorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe tratarse de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

9.6.2 Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4 dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuestos en 1 ml de ácido fórmico con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra. Estos patrones son usados para confirmar la calibración del cromatógrafo de gases.

9.6.3 La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

9.6.4 La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.6 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo correspondiente a 0.1 a 3 veces la concentración establecida en el LMPE para las muestras bajo estudio, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentraciones en mg por 1 ml contra área de pico.

10.2 Cuando se usa el método de patrón interno o el externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

10.3 Preparar una solución patrón conteniendo 42 mg/ml de ácido acético en ácido fórmico.

10.4 Separar una alícuota apropiada y diluir en ácido fórmico. Preparar 5 patrones para cubrir el intervalo de 0.42 a 12.6 mg/1 ml, este intervalo se encuentra en una muestra de 168 litros.

10.5 Hacer la curva de calibración patrón graficando la concentración de ácido acético en mg/ml contra el área de pico.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en base a mg/de ácido fórmico y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ referencia$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestreo para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.6) para la cantidad encontrada en el apartado anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{masa\ total}{E.D.} = mg\ corregidos$$

11.5 Sólo para bombas de muestreo personal con rotámetro deben hacerse las siguientes correcciones:

$$Volumen\ corregido = (f)\ (t)\ \frac{P1}{P2}\ \frac{T2}{T1}$$

donde:

f es el velocidad de flujo (l/min).

t es el tiempo de muestreo (min).

P1 es el presión durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mmHg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{miligramos\ corregidos\ \ (1000)\ \ (litros/m^3)}{volumen\ de\ aire\ muestreado\ (litros)}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 035: DETERMINACION DE ACIDO FOSFORICO EN AIRE–METODO COLORIMETRICO

1. Especificaciones

a) sustancia: ácido fosfórico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.47 a 1.93 mg/m^3;

d) precisión coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.055;

e) procedimiento: recolección con filtros, lixiviación, formación de un complejo, colorimetría.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar una cantidad conocida de volumen de aire a través de un filtro de tipo membrana de éster de celulosa, para retener el aerosol de ácido fosfórico presente.

2.2 El filtro es removido del portafiltros y transferido a un vaso de precipitados y lixiviado con agua caliente.

2.3 La muestra lixiviada se hace reaccionar con molibdato de sodio y sulfato hidracina para la formación de un complejo azul.

2.4 Para determinar el ácido fosfórico presente, la absorbancia de la solución resultante se mide a 830 nm, para medir la cantidad de ácido fosfórico presente.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para un intervalo de 0.47 a 1.93 mg/m^3, a una temperatura y presión ambiental de 299 K y 101.908 kPa (26°C y 757 mmHg) utilizando una muestra de 90 litros. Para muestras de tamaño nominal (90 litros, el intervalo más probable y usual para este método es de 0.l0 a 2.0 mg/m^3, basándose en el intervalo de los patrones usados en la preparación de la curva patrón. Para muestras de mayor concentración, donde la absorbancia obtenida es mayor que la de los límites de la curva patrón, las muestras deben ser diluidas con agua destilada después de que el desarrollo de color se extienda por arriba del límite superior del intervalo.

3.2 Una concentración de 0.10 mg/m^3 de ácido fosfórico puede determinarse en una muestra de aire de 90 l, basados en una diferencia de 0.05 unidades de absorbancia, usando una celda de 1 cm como referencia.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$), para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 0.47 a 1.93 mg/m^3, es de 0.055. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.055 mg/m^3 del valor establecido en el LMPE.

4.2 Una eficiencia de 1.00 ± 0.01 fue determinada para el medio recolector; así, ningún sesgo fue introducido en el paso de recolección. Aparentemente no hubo sesgo en el método analítico. El porcentaje de recuperación para los filtros fue 99.4%. De esta manera el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

Las partículas salinas de ácido fosfórico suspendidas en el aire pueden interferir con esta determinación.

6. Ventajas y desventajas

El método es simple y preciso, pero el procedimiento experimental es general para fosfatos totales.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección de muestras personales de aire para la determinación de aerosol inorgánico, tiene los siguientes componentes.

7.1.1 La unidad filtrante que consiste del medio filtrante (véase 7.2) y el portafiltros apropiado, de 3 piezas y 37 mm de diámetro.

7.1.2 Bomba personal de muestreo.

7.1.3 Una bomba personal de muestreo cuyo flujo puede ser determinado con una exactitud ± 5% de la relación de flujo recomendada. La bomba debe ser calibrada con una unidad filtrante representativa en la línea.

7.1.4 Termómetro.

7.1.5 Manómetro.

7.1.6 Cronómetro.

7.2 Filtro de éster de celulosa, con un tamaño de poro de 0.8 μm y diámetro de 37 mm. El filtro es sostenido por un soporte de celulosa en el portafiltros.

7.3 Espectrofotómetro, con capacidad de lectura a 830 nm.

7.4 Parejas de celdas de vidrio o cubetas de 1 cm de longitud.

7.5 Baño de agua hirviendo (baño maría).

7.6 Baño de vapor o equivalente, manteniendo una temperatura entre 358 a 373 K (85 a 100°C).

7.7 Vaso de precipitado de 125 ml.

7.8 Material adecuado de laboratorio: pipetas, matraces volumétricos y vidrio de reloj.

8. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de grado analítico.

8.1 Agua destilada.

8.2 Solución de fosfato diácido de potasio. Se disuelven 0.1389 g de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) en agua destilada y se diluye hasta un litro.

1 ml – 100 μg de ácido fosfórico (H_3PO_4).

8.3 Solución de molibdato de sodio. Se diluyen 25 g de molibdato de sodio ($Na_2MoO_4 2H_2O$), en ácido sulfúrico 10 N a un litro.

8.4 Solución de sulfato de hidrazina. Se diluyen 1.5 g de sulfato de hidrazina ($N_2H_6SO_4$) con agua destilada hasta 1 litro.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de cristalería. La contaminación de la cristalería con detergente debe evitarse, especialmente cuando están determinándose pequeñas cantidades de fósforo. Muchos detergentes contienen fosfatos. La cristalería que deba ser lavada con tales detergentes, debe ser calentada en ácido clorhídrico y enjuagada cuidadosamente.

9.2 Calibración de bomba personal con un filtro representativo en la línea. Esto minimizará errores asociados con la incertidumbre del volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección, empaque y traslado de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro con las tres piezas del portalibros y cerrar firmemente, asegurándose que el centro del anillo selle los bordes del filtro. El filtro de membrana de celulosa es sostenido mediante el soporte de celulosa que se coloca en la parte posterior.

9.3.2 Remover los tapones del portafiltros y unir a la tubería de la bomba personal de muestreo. Prender o fijar el portafiltros sobre la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire que está muestreándose no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería sin antes haber pasado por el portafiltro.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 90 litros. Muestrear a una relación de flujo de 1.5 litros. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%, por lo menos.

9.3.5 Encender la bomba e iniciar la recolección de la muestra. Dado que es posible que un filtro llegue a taparse con una gran cantidad de partículas pesadas o por la presencia de niebla de aceite u otros líquidos en el aire, el rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y el muestreo debe ser interrumpido ante la evidencia de cualquier problema.

9.3.6 Al término del muestreo, registre el tiempo de recolección, relación de flujo, temperatura ambiental y presión. Si la lectura de la presión no está disponible, anotar la altitud.

9.3.7 La muestra recolectada en el portafiltros debe ser firmemente sellada con ayuda de los tapones, tanto en la entrada como en la salida.

9.3.8 Identificar cuidadosamente cada muestra y anotar cualquier dato relevante de la misma.

9.3.9 Blanco. Para cada lote de 10 muestras debe manejarse un filtro de la misma manera, excepto que no se hace pasar aire a través del filtro. Etiquetar este filtro como blanco.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Abrir el portafiltros y cuidadosamente remover el filtro de membrana de celulosa del soporte de celulosa con la ayuda de pinzas para filtro.

9.4.2 Transferir el filtro a un vaso de precipitado de 125 ml. Agregar 10 ml de agua destilada y cubrirlo con un vidrio de reloj; colocarlo en un baño de vapor o un equivalente durante 10 minutos. Decantar el agua y pasarla a un matraz volumétrico de 50 ml y repetir con otros 10 ml de agua destilada. Enjuagar el vaso de precipitados agregando una cantidad adicional de 5 ml de agua destilada y transferir esta cantidad al matraz volumétrico de 50 ml.

9.4.3 Pipetear 5 ml de la solución de molibdato de sodio y 2 ml de la solución de sulfato de hidrazina en el matraz volumétrico. Diluir hasta la marca con agua destilada y agitar bien.

9.4.4 Sumergir el matraz volumétrico en un baño de agua hirviendo (baño maría) durante 10 minutos. Remover el matraz y enfriarlo rápidamente a la temperatura ambiente.

9.4.5 Leer la absorbancia en un espectrofotómetro a 830 nm, comparando contra un blanco preparado de la misma manera como se prepararon las muestras.

9.5 Determinación de la recuperación de la muestra.

9.5.1 Requerimiento de la determinación. Para eliminar cualquier desviación en el método analítico, es necesario determinar la recuperación del compuesto. La recuperación de la muestra debe determinarse por duplicado y también debe cubrir los intervalos de concentración de interés. Si la recuperación es menor de 95% el factor apropiado de corrección debe ser utilizado para calcular el valor "real".

9.5.2 Procedimiento para determinar la recuperación. Una cantidad conocida del compuesto a analizar, de preferencia equivalente a la concentración esperada en la muestra, se añade a un filtro de tipo membrana de celulosa con aire seco. El compuesto a analizar es después extraído del filtro y analizado como se describe en 9.4. Las determinaciones duplicadas deben concordar a ± 5%. Para la validación de este estudio, una cantidad del compuesto a analizar equivalente a aquella presente en 90 l de muestra al nivel seleccionado ha sido usada para estudios de lixiviación.

Se prepararon seis filtros para cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE). Un filtro en blanco fue tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se agregó nada del compuesto a analizar. Todos los filtros fueron lixiviados y analizados como se describió en 9.4.

Las recuperaciones obtenidas fueron por lo menos del 99% por lo que no se usó ningún factor de corrección.

El porcentaje de recuperación es igual al promedio en masa de μg recuperados del filtro dividido entre la masa en μg agregados al filtro o:

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{promedio en masa } (\mu g) \text{ recuperada}}{\text{masa } (\mu g) \text{ agregada}} (100)$$

10. Calibración y patrones

10.1 Pipetear dentro de 6 matraces volumétricos de 50 ml unidades de 0.0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.1 ml de la solución de sulfato monobásico de potasio.

10.2 Proseguir como se indicó en 9.4.3.

10.3 Construir una curva de calibración graficando absorbancia contra concentración equivalente de ácido fosfórico en μg/50 ml.

11. Cálculos

11.1 Determinar por medio de la curva de calibración (ver 10.3) los μg de concentración de ácido fosfórico presentes en cada muestra. No es necesario hacer corrección por volumen, debido a que tanto las muestras como el patrón están en 50 ml de volumen total.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$\mu g = \mu g \text{ muestra} - \mu g \text{ referencia}$$

Donde:

mg muestra son los μg encontrados en el filtro.

mg referencia son los μg del blanco encontrados en el filtro.

11.3 Dividir la masa total entre la recuperación obtenida para obtener los μg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{recuperación}} = \text{g corregidos de muestra}$$

11.4 La concentración del analito en la muestra del aire puede ser expresada en mg/m^3 (μg /l = mg/m^3)

$$mg/m^3 = \frac{\text{g corregidos}}{\text{volumen corregido}}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 036: DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia por analizar: alcohol metílico;

b) medio ambiente: aire;

c) intervalo: de 140 a 540 mg/m^3;

d) coeficiente de variación: ($\overline{CV_T}$) 0.070;

e) procedimiento: adsorción en sílica gel, desadsorción con agua, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de sílica gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica gel en el tubo es transferida a un recipiente para muestra, pequeño y tapado, y la sustancia a analizar se desadsorbe con agua.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases y el área del pico resultante se determina y compara contra las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica gel. Esta capacidad varía con la condiciones del componente a analizar y de otras substancias en el aire. La primera sección en el tubo de sílica gel retuvo 5.6 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 540 mg/m^3 de la sustancia a analizar en aire seco a razón de 0.2 litros/min durante 52 minutos. El rompimiento ocurrío en este tiempo; la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue el 5% de la del afluente.

El tubo de sílica gel consiste de dos secciones de sílica gel separadas por una sección de espuma de poliuretano. Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

3.2 Intervalo. Este método se estableció para un intervalo de 140 a 540 mg/m^3 a temperatura atmosférica y presión de 298 K y 98.72084 kPa (25°C y 748 mmHg), respectivamente, utilizando una muestra nominal de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (5 litros), el intervalo probable de este método es de 25 a 900 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 4 mg.

El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada en el intervalo utilizado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para todo el método de muestreo y analítico en el intervalo de 140 a 540 mg/m^3 fue 0.063. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.5 mg/m^3 del LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico fueron 8.9% más bajos que el valor "real" al nivel de concentración establecido por el LMPE.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es muy alta, de modo que la condensación sucede en el tubo, los vapores orgánicos no serán capturados eficientemente.

5.2 Cuando se conozca o sospeche que hay dos o más compuestos presentes en el aire se debe transmitir esta información, incluyendo las identidades sospechosas, con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una

interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla, no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si la posibilidad de interferencia existe, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El sistema de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y las que podrían suceder son eliminadas alterando las condiciones de la cromatografía. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche que están en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas de operación isotérmica, a otro modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser colectada está limitada por la cantidad de miligramos que el tubo retendrá antes de saturarse. Cuando la concentración de la muestra obtenida en la sección posterior excede del 25% a la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a lo largo de los tubos. Esta caída de presión afecta el flujo y provoca imprecisión en el volumen, por lo que la bomba es usualmente calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba calibrada de muestreo personal cuyo flujo se puede determinar con exactitud de ± 5% de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos con sílica gel. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7 cm de longitud, con diámetro interior de 4 mm y diámetro exterior de 6 mm, conteniendo 2 secciones de malla 20/40 sílica-gel, contiene separadas por una porción de 2 mm de espuma de poliuretano. La sección de adsorción contiene 10 mg de sílica gel, la sección posterior contiene 50 mg.

Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a la razón de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilen glicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea para cromatografía de gases malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml, con tapones de vidrio esmerilados o cubiertos con una capa de teflón. Si se usa un inyector de muestra automático, se pueden usar los recipientes para inyección de muestras.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: agua destilada.

8.2 Alcohol metílico, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba debe ser calibrada con un tubo representativo de sílica gel en la línea. Esto minimizará los errores asociados con incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se usa como la posterior y debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de sílica gel debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través de la sílica-gel.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. La muestra debe tomarse a un flujo de 0.20 l/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, la altitud debe ser registrada.

9.3.7 Los tubos de sílica-gel deben ser taponados con las cubiertas de plástico inmediatamente después del muestreo. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse del mismo modo que los de muestra (romper, tapar y transportar), salvo que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo será rotulado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y embalarse antes de que sean enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Una muestra del compuesto que se sospecha está presente debe remitirse al laboratorio en contenedores de vidrio con tapones cubiertos de teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras. Al prepararse para el análisis, cada tubo de sílica gel es ranurado con una lima al frente de la primera sección de la sílica-gel y se rompe para separarla. Se remueve y desecha la fibra de vidrio. La sílica-gel en la primera sección (la más grande) es transferida a un recipiente de muestra de 2 ml, con tapa o a un recipiente para muestra de inyección automática. La sección separadora de espuma es removida y se desecha; la segunda sección es transferida a otro contenedor de muestra o recipiente de inyección automática.

9.4.2 Desadsorción de las muestras.

Antes del análisis se ponen alícuotas de 1 ml de agua destilada en cada recipiente de muestra. La desadsorción debe hacerse durante 4 horas. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos de muestra serán tapados tan pronto como el agua es añadida para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones de cromatografía de gases:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);

b) flujo de hidrógeno como gas al detector: 30 ml/min (50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);

d) 473 K (200°C) temperatura del inyector;

e) 573 K (300°C) temperatura del detector variable;

f) 353 K (80°C) temperatura a la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 µl es mojada con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo, 3 µl de solvente son introducidos a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el

émbolo se jala hacia atrás 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire para ser usada como marcador. La aguja entonces se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se remueve de la muestra, y antes de la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el barril de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y patrones. No se debe esperar una diferencia de más de 3% en área.

Se puede usar un inyector de muestra automático, si se demuestra que la reproductibilidad que da es al menos tan buena como la de la técnica de inyección.

9.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.6.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y además de un lote de sílica-gel a otro. Por ello es necesario determinar, cuando menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción.

9.6.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

La sílica gel equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Esta sílica-gel debe ser la misma que la usada al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de sílica-gel no usados.

Inyectar directamente en la sílica-gel una cantidad conocida de la sustancia analizada con una microjeringa de 10 µl y el recipiente es tapado. La cantidad inyectada es equivalente a la cantidad presente en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado.

Cuando menos seis tubos en cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces la concentración del LMPE) son preparados de esta manera y se dejan permanecer en posición vertical al menos por doce horas para asegurar la adsorción completa del contenido de la sílica gel. Estos seis tubos son comparados con las muestras.

Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y el tubo de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4. La masa de la sustancia a analizar encontrada en cada tubo se determina a partir de la curva patrón.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de la muestra. Estos son analizados con la muestra; si el método de patrón interno es usado, los patrones de calibración se preparan usando 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa añadida al tubo:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de la sustancia a analizar colectada en la sílica gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de la sustancia a analizar encontrada. Esta curva se usa en 11.4 la para corregir pérdidas de adsorción.

12. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml del eluyente. Una serie de patrones, variando en concentraciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando las concentraciones en mg/ml contra el área del pico.

NOTA: Las soluciones patrón se deben analizar el mismo tiempo que se realiza el análisis.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico (razón de área en el caso del método de patrón interno) de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en base a mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Se deben hacer correcciones por el blanco para cada muestra.

$$\text{mg corregidos} = \text{mg de muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar la masa presente en las secciones frontal y posterior de los tubos de muestra para determinar la masa total de muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.6.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior.

Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar como mg/m^3 lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (l/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado} \quad (l)}$$

11.6 Otra forma de expresar la concentración es en ppm:

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \frac{24.45}{PM} \frac{60}{P} \frac{T + 273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (lmol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) del analizado.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D. "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere" Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970)

12.2 "Domentation of NIOSH Validation Tests" Contract No. CDC 997445.

12.3 Final Report NIOSH Contract No. HSM 997131 "Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972".

PROCEDIMIENTO 037: DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: alcohol metílico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 140 a 540 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.070;

e) procedimiento: adsorción en sílica-gel, desadsorción con agua, cromatografía de gases;

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de sílica-gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel en el tubo es transferida a un recipiente para muestra, pequeño y tapado y la sustancia a analizar se desadsorbe con agua.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gas.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un rango de 140 a 540 mg/m^3 a temperatura atmosférica y presión de 298 K y 98.720 kPa (25°C y 748 mmHg), respectivamente, utilizando una muestra nominal de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (5 litros) el intervalo probable de este método es de 25 a 900 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 4 mg.

El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada en el intervalo utilizado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica-gel. Esta capacidad varía con las condiciones del componente a analizar y de otras substancias en el aire. La primera sección en el tubo de sílica-gel retuvo 5.6 mg del componente a analizar cuando se muestrea una atmósfera de prueba de 540 mg/m^3 de la sustancia a analizar en aire seco a razón de 0.2 litros/min durante 52 min. El rompimiento ocurrió en este tiempo; la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue el 5% de la del afluente.

El tubo de sílica-gel consiste en dos secciones de sílica-gel separados por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para todo el método de muestreo y analítico en el intervalo de 140 a 540 mg/m^3 fue 0.063. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.5 mg/m^3 al nivel de concentración establecida en el LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico fueron de 8.9% más bajos que el valor "real" al nivel de concentración establecido en el LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es muy alta, de modo que la condensación sucede en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente.

5.2 Cuando se conozca o sospeche que hay 2 o más compuestos presentes en el aire se debe transmitir esta información, incluyendo las identidades sospechadas, con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla, no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si la posibilidad de interferencia existe, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El sistema de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y las que podrían suceder son eliminadas alterando las condiciones de la cromatografía. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de 2 o más compuestos que se sospeche que están en la misma muestra.

Simplemente cambiando las condiciones cromatográficas de operación isotérmica, a otro modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser colectada, está limitada por la cantidad de miligramos que el tubo retendrá antes de saturarse. Cuando la concentración de la muestra obtenida en la sección posterior excede del 25% a la sección frontal, existe la posibilidad de pérdidas de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a lo largo de los tubos. Esta caída de presión afecta el flujo y provoca imprecisión en el volumen, por lo que la bomba es usualmente calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba calibrada de muestreo personal, cuyo flujo se puede determinar con exactitud de ± 5% a la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos con sílica-gel. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7 cm de longitud, con diámetro interior de 4 mm y diámetro exterior de 6 mm conteniendo 2 secciones de malla 20/40 sílica-gel separadas por una porción de 2 mm de espuma de poliuretano. La sección de adsorción contiene 10 mg de sílica-gel, la sección posterior, 50 mg.

Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a la razón de flujo de 1 litros/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 μl, con tapones de vidrio esmerilados o cubiertos con una capa de teflón. Si se usa un inyector de muestra automático se pueden usar los recipientes para inyección de muestras.

7.7 Jeringas de 10 μl, y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: agua destilada.

8.2 Alcohol metílico (grado reactivo).

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba debe ser calibrada con un tubo representativo de sílica-gel en la línea. Esto minimizará los errores asociados con incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica–gel se usa como la posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de sílica gel debe ser colocado en dirección vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través de la sílica–gel.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica–gel.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. La muestra debe tomarse a un flujo de
0.2 0 l/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, la altitud debe ser registrada.

9.3.7 Los tubos de sílica–gel deben ser taponados con las cubiertas de plástico inmediatamente después del muestreo. No se deben usar cubiertas de hule bajo ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse del mismo modo que los de muestra (romper, tapar y transportar), salvo que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo será rotulado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y embalarse antes de que sean enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Una muestra del compuesto que se sospecha está presente debe remitirse al laboratorio en contenedores de vidrio con tapones cubiertos de teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos de sílica–gel.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras.

Al prepararse para el análisis, cada tubo de sílica-gel es ranurado con una lima al frente de la primera sección de la sílica-gel y se rompe para separarla. Se remueve y desecha la fibra de vidrio. La sílica-gel en la primera sección (más grande), es transferida a un recipiente de muestra de 2 ml, con tapa o a un recipiente para muestra de inyección automática. La sección separadora de espuma es removida y se desecha; la segunda sección es transferida a otro contenedor de muestra o recipiente de inyección automática.

9.4.2 Desadsorción de las muestras.

Antes del análisis se ponen alícuotas de 1.ml de agua destilada en cada recipiente de muestra. La desadsorción debe hacerse durante 4 h. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo.

Los tubos de muestra serán tapados tan pronto como el agua es añadida para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones de cromatografía de gases.

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases son:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);

b) flujo de hidrógeno como gas al detector: 30 ml/min (50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);

d) temperatura del inyector: 473 K (200°C);

e) temperatura del detector variable: 573 K (300°C);

f) temperatura a la columna: 353 K (80°C);

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 μl es mojada con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo, 3 μl de solvente son introducidos a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el

émbolo se jala hacia atrás 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire para ser usada como marcador. La aguja entonces se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se remueve de la muestra, y antes de la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el barril de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y patrones. No se debe esperar una diferencia de más de 3% en área.

Se puede usar un inyector de muestra automático si se demuestra que la reproducibilidad que da es al menos tan buena como la de la técnica de inyección.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y además de un lote de sílica-gel a otro. Por ello es necesario determinar, cuando menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

La sílica-gel equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Esta sílica-gel debe ser la misma que la usada al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de sílica–gel no usados.

Inyectar directamente en la sílica–gel una cantidad conocida de la sustancia analizada con una microjeringa de 10 µl y el recipiente es tapado. La cantidad inyectada es equivalente a la cantidad presente en una muestra de 5 l al nivel seleccionado.

Cuando menos seis tubos en cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces la concentración establecida en el LMPE), son preparados en esta manera y se dejan en posición vertical al menos por una noche para asegurar la adsorción completa del contenido de la sílica-gel. Estos tubos son comparados con las muestras.

Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y el tubo de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4. La masa de la sustancia a analizar encontrada en cada tubo se determina a partir de la curva patrón (véase 11). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de la sustancia a analizar colectada en la sílica-gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de la sustancia a analizar encontrada. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml, del eluyente. Una serie de patrones, variando en concentraciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando las concentraciones en mg/ml contra el área del pico.

NOTA: Las soluciones patrón se deben analizar el mismo tiempo que se realiza el análisis. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta DIF.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, correspondiente a cada área de pico (razón de área en el caso del método de patrón interno) de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en

base a mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones. Se deben hacer correcciones por el blanco para cada muestra.

$$\text{mg corregidos} = \text{mg de muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar la masa presente en las secciones frontal y posterior de los tubos de muestra para determinar la masa total de muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en el apartado anterior.

Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar como mg/m^3 lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (1000) \quad (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra forma de expresar la concentración es en ppm:

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) del analizado.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D, Et Al "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere" Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 "Documentation of NIOSH Validation Tests" Contract No. CDC 997445.

12.3 Final Report NIOSH Contract No. HSM 997131 "Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972".

PROCEDIMIENTO 038: DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: ciclohexano;

b) medio: aire

c) intervalo: de 510 a 2010 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.066;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extración de vapores por su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente, pequeño y con tapa, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un rango de 510 a 2010 mg/m^3 a una temperatura ambiente y presión de 294 K y 102.397 kPa (21°C y 768 mm Hg), respectivamente, usando 2.5 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (2.5 l), el rango probable para usar este método es de 100 a 3000 mg/m^3 a una sensibilidad del detector tal, que la deflexión sea casi total en el graficador de resultados para una muestra de 7.5 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de ciclohexano y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía 12.5 mg de ciclohexano cuando se muestreó una atmósfera de prueba que contenía 1650 mg/m^3 de ciclohexano en el aire, a un flujo de 0.19 l/min. Bajo estas condiciones experimentales, después de 40 minutos se produjo el rompimiento esto es, la concentración de ciclohexano en el derrame fue menor del 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consta de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2).

Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene gran cantidad de contaminante, debe ser tomada una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 510 a 2010 mg/m^3, es 0.066. La desviación estándar relativa del método es 29 mg/m^3 del LMPE.

4.2 En promedio, los valores obtenidos usando el método total de análisis de muestreo fueron 5.4% más altos que los valores "reales" evaluados, de acuerdo al LMPE.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares indican que una humedad alta hace que decrezca severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitidas con las muestras.

5.3 Debe tomarse en cuenta que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención del que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas alternando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por un método instrumental rápido;

b) el método puede ser usado para análisis simultáneos de dos o más disolventes que se sospeche estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida, en la sección posterior de la trampa de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la relación de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba está calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5%.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de largo con 6 mm de diámetro externo, 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm.

7.3 El carbón activado es preparado de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca frente a la sección adsorbente. La caída de presión a través de tubo debe ser inferior de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.4 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.5 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y de 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con una área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.6 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para las mediciones de áreas de pico.

7.7 Contenedores de muestra de 1 µl con tapas de vidrio o recubiertos de teflón.

7.8 Microjeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.9 Pipetas grabadas de 1 ml con incrementos de 0.1 ml.

7.10 Matraces volumétricos de 10 ml o de tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Ciclohexano, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe lavarse con detergente y posteriormente enjuagarse con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura al menos de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la sección de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 2.5 l como máximo. Lo anterior puede obtenerse muestreando a un flujo de 0.20 l/min. La relación de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben utilizarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través del tubo. Este tubo debe etiquetarse como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra de material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muestra con una lima en la primera sección de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente, de 1 ml, para muestras con tapa recubierto de teflón. La sección separadora de espuma es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado (la más pequeña) se transfiere a otro recipiente. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min, agitando ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases son:

a) 50 cm^3/min (60 psig) flujo de nitrógeno gas acarreador;

b) 65 cm^3/min (24 psig) flujo de hidrógeno al detector;

c) 400 cm^3/min (40 psig) flujo de aire al detector;

d) 458 K (185°C) temperatura del inyector;

e) 498 K (225°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 483 K (210°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usado como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico formada por la muestra, es medida por un integrador electrónico o algún otro método de medida de áreas y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, con tal de que sea usado el carbón del mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente el carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a aquella que se presenta en una muestra de 2.5 l al nivel seleccionado.

Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), son preparados de esta forma y se dejan reposar al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Paralelamente debe utilizarse un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra.

La eficiencia de desadsorción (E.D), es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad de la muestra a analizar es usada para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un rango de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

NOTA: Como en este método no se utilizaron patrones internos, es necesario analizar las soluciones patrón al mismo tiempo que la muestra. Esto minimizará los efectos de variación que se llevaran a cabo día con día.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}.$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\ (l/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (l)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregido a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$ppm = (mg/m^3)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión normal (mm Hg) del aire muestreado.

T es la temperatura normal °C del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mm Hg.

PM es el peso molecular de ciclohexano.

760 es la presión normal (mm Hg).

298 es latemperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 039: DETERMINACION DE CLOROBENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: clorobenceno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 183 a 736 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.056;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción en disulfuro de carbón, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2 Principios del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un pequeño recipiente de muestreo con tapón y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma un alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área de pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 183 a 736 mg/m^3, a una temperatura ambiente y presión de 298 K y 101.4 65134 kPa (25°C y 761 mmHg) respectivamente, usando 10 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (10 litros), el intervalo probable para usar este método es de 35 a 1035 mg/m^3 a una sensibilidad del detector tal que la deflección sea casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 10 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de clorobenceno y de otras sustancias en el aire. Se encontró que en la primera sección del tubo de carbón activado retenía 31 mg de clorobenceno, cuando la atmósfera de prueba que contenía 704 mg/m^3 de clorobenceno en aire se muestreó a un flujo de 0.1 85 l/min por un tiempo de 240 minutos; durante este tiempo la concentración de clorobenceno en el derrame fue menor del 5% que aquél encontrado en el afluente.

El tubo con carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (Véase 7.2).

Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe ser tomada una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 183 a 736 mg/m^3 es 0.056. Este valor corresponde a 19 mg/m^3 de la desviación estándar.

4.2 En promedio, las concentraciones en el LMPE usando el método total de muestreo y analítico fueron 3.3% más altas que las concentraciones "reales", para un número limitado de experimentos de laboratorio. Alguna diferencia entre las concentraciones "encontradas" y las "reales" no podrán representar una desviación en el muestreo y método analítico, pero sí una variación al azar (random) de la determinación experimental de la concentración real. Por lo tanto no se aplicó ninguna corrección de recuperación al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de agua en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno indican que una alta humedad hace que disminuya seriamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con las muestras.

5.3 Debe tenerse en cuenta que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple, no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden ser eliminadas alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan por medio de un método instrumental rápido;

b) el método puede ser usado para análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospechen estén presentes en la misma muestra mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo pueda retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior de la trampa de carbón activado excede del 25% a la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba es calibrada usualmente para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la relación de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de largo con 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm.

El carbón activado es preparado de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior tiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra silanizada es colocado frente a la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a una relación de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para las mediciones de área de pico.

7.6 Un recipiente para muestra de 1 ml con tapas de vidrio o recubrimientos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 ml y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de reparto de 0.5 a 1 ml de tipo graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o de tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbón calidad cromatográfica.

8.2 Clorobenceno, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza como posterior y debe colocarse cerca de la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se debe colocar en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Lo anterior se puede obtener muestreando a un flujo de 0.2 0 l/min. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestra. Si la lectura de presión no está disponible, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben utilizarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo se debe manejar de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo se debe etiquetar como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado se deben empacar adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas de ellos durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestra de 1 ml con tapón. La sección separadora de espuma es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado (la más pequeña) se transfiere a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente para muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas:

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gas portador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno al detector;

c) 400 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 463 K (190°C) temperatura del inyector;

e) 523 K (250°C) temperatura del colector de escape (detector);

f) 378 K (105°C) temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μl primero es lavada con solvente

varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como indicador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se saca de la muestra y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer una patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área. El área del pico muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, con tal de que sea usado el carbón del mismo lote.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente para la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm, 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de la sección mayor de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar, con una microjeringa, y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad inyectada es equivalente para que represente en una muestra de 10 litros de aire al nivel seleccionado.

Se preparan seis tubos a cada uno de los niveles de la concentración (0.5, 1, 2 veces el LMPE).

Son preparados de la misma manera y colocados en forma vertical por lo menos durante doce horas para asegurar una completa adsorción del compuesto en el carbón. Estos tubos son referidos a las muestras. Paralelamente, se debe utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra y los de referencia son desadsorbidos y analizados exactamente de la manera descrita en 9.4, éstos son analizados con las muestras.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio recuperada en mg del tubo dividida entre la masa en mg añadida en el tubo, o:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando en concentración sobre el intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas y durante el mismo periodo de tiempo para muestras no conocidas.

Las curvas son establecidas graficando la concentración en mg/0.5 ml contra el área de pico.

NOTA: Como ningún patrón interno es usado en este método, las soluciones patrón se deben analizar al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está basándose en mg/0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Las correcciones por la muestra referencia deben ser hechas para cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ referencia$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia (blanco).

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (100)(\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado} \quad (\text{litros})}$$

11.6 Otra forma de expresar concentración es en ppm.

$$ppm = mg/m^3\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{(T+273)}{298}\right)$$

donde:

T es la temperatura del aire muestreado (°C).

24.45 es el volumen molar (l/Mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de la sustancia a analizar (g/mol).

760 es la presión normal (mmHg).

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 040: DETERMINACION DE HIDROXIDO DE SODIO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificaciones

a) sustancia: hidróxido de sodio;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.76 a 3.9 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0622;

e) procedimiento: recolección por filtro, extracción con ácido diluido, valoración potenciométrica por retroceso utilizando hidróxido de sodio.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un filtro de politetrafluoruro de etileno para atrapar el hidróxido de sodio que se encuentra en forma de aerosol.

2.2 El hidróxido de sodio recolectado se extrae del filtro utilizando una cantidad conocida en exceso de ácido clorhídrico y la solución resultante se purga mediante una corriente de nitrógeno gaseoso.

2.3 El exceso de ácido clorhídrico es titulado con una solución patrón de hidróxido de sodio bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.4 La cantidad de hidróxido de sodio recolectado se calcula mediante una diferencia entre la cantidad conocida de ácido que se agrega y la cantidad de ácido que se encuentra en el filtro, después de
la valoración.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue válido para un intervalo de 0.758 a 3.88 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 296 K y 101.963 kPa (23°C y 758 mmHg) usando una muestra de 360 litros. Para un tamaño de muestra de 360 litros, el intervalo de trabajo para este método se estima de 0.4 a 5.4 mg/m^3.

3.2. Este método se puede extender a concentraciones más elevadas mediante la adición de alícuotas de mayor tamaño de la solución patrón de ácido clorhídrico. El límite de detección para este método analítico se estima en 28 μg de hidróxido de sodio o 7 x 10^{-4} moles de alcalinidad.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de análisis y muestreo en el intervalo de 0.758 a 3.88 mg/m^3 fue de 0.0622. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.124 mg/m^3 del LMPE.

4.2 Se determinó una eficiencia de recolección por lo menos de 99% para el medio recolector; así, no se introdujo ningún sesgo significante en el paso de recolección de muestra. Tampoco hubo sesgo en el método analítico. El promedio de recuperación de los filtros fue de 99.7%. Se encontró que las muestras eran estables al estar almacenadas en los filtros durante siete días. Así, el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método analítico y de muestreo.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o sospecha de la presencia en el aire de dos o más componentes, tal información, incluyendo sus identidades, se debe transmitir con la muestra.

5.2 Debe tomarse en cuenta que este método determina alcalinidad total presente en una forma particular y no es específico para hidróxido de sodio.

5.3 Si la curva de valoración obtenida en el análisis no corresponde a una curva de valoración de ácido fuerte con una base fuerte, esto indica que existe una especie que interfiere y los resultados obtenidos deben confirmarse mediante un método alternativo de análisis.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Los filtros son analizados mediante un método instrumental rápido;

b) el método mide especies tóxicas y alcalinidad y es libre de interferencias de componentes no alcalinos de sodio.

6.2 Desventajas:

a) el método no es específico para hidróxido de sodio, pero mide alcalinidad total y la presencia de cualquier otra especie alcalina representará una interferencia;

b) las interferencias mediante dióxido de carbono durante la recolección se minimizarán mediante una valoración por retroceso usada en el procedimiento analítico.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección de muestras personales de aire para la determinación de aerosoles tendrá los siguientes componentes:

a) filtro. La unidad filtrante consta de un medio filtrante (véase 7.2) y un portafiltros de 3 piezas de 37 mm;

b) bomba de muestreo personal. Una bomba personal de muestreo cuyo flujo pueda determinarse con una exactitud del ± 5% de la relación de flujo recomendable. La bomba debe calibrarse con el portafiltros integrado en la línea;

c) termómetro;

d) barómetro;

e) cronómetro.

7.2 Un filtro de membrana de politetrafluoruroetileno, con un tamaño de poro de 1 μm y 37 mm de diámetro. El filtro se sostiene en el portafiltros con un cojín posterior de celulosa.

7.3 Montaje para la valoración.

7.3.1 Potenciómetro para medir el pH, equipado con dos electrodos de medición y un graficador (se recomienda una velocidad de avance del papel de 3.81 cm/min).

7.3.2 El equipo de valoración consta de un recipiente cerrado con capacidad de 175 ml (6.2 5 cm de diámetro) con dos orificios de 1.58 cm en la tapa para los electrodos de medición y otros dos orificios de 0.95 cm para otras entradas.

7.3.3 Un sistema de alimentación constante, de jeringa (se recomienda una velocidad de distribución de 1 ml por minuto).

7.3.4 Agitador magnético y barra magnética.

7.3.5 Una varilla de vidrio de 5 mm de diámetro y 15 cm de longitud. Al ensamblar el equipo el recipiente de valoración contiene la barra magnética, la solución que se titulará, los electrodos de medición, la purga de nitrógeno y el inyector automático, todos inmersos en la solución. El recipiente se coloca encima del agitador magnético.

7.4 Pipetas de 5 y 10 ml.

7.5 Balanza, de capacidad de 1 a100 g.

7.6 Regla graduada en milímetros.

7.7 Matraces volumétricos de 100 y 1000 ml.

7.8 Frascos de vidrio de 1 litro, equipados con un tapón que contenga un filtro de material adecuado para absorber el CO_2 (recomendable para almacenar la solución de hidróxido de sodio diluido).

7.9 Probeta graduada de 100 ml.

8. Reactivos

Todos los reactivos usados deben ser de grado analítico o de mejor calidad.

8.1 Agua destilada.

8.2 Reserva de solución patrón de ácido clorhídrico, 0.1 N.

8.3 Solución patrón de ácido clorhídrico diluido, 0.01 N, preparada mediante una dilución de 10 ml de la solución patrón en 100 ml.

8.4 Reserva de solución de hidróxido de sodio, 0.1 N.

8.5 La solución de empleo de hidróxido de sodio 0.01 N se prepara diluyendo el patrón con agua destilada por la cual se ha pasado nitrógeno durante un periodo de 30 min.

8.6 Nitrógeno gaseoso.

8.7 Soluciones reguladoras, pH 4 y pH 7.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo.

Todo material de vidrio utilizado en el análisis de laboratorio debe lavarse con detergente, enjuagarse con agua corriente y después con agua destilada.

9.2 Calibración y embarque de muestras.

9.2.1 Se ensambla el filtro en el portafiltros y se cierra firmemente para asegurar que el centro del anillo selle los extremos del filtro. El filtro de membrana es sostenido por un cojín posterior de celulosa. Si el filtro no se coloca uniformemente sobre el cojín posterior y la pieza central del portafiltros no encaja y

ajusta en la pieza final del portafiltros, ocurrirán fugas alrededor del filtro. Una pieza de tubo flexible se usa para conectar el portafiltros a la bomba.

9.2.2 Asegurar el portafiltros a la solapa del trabajador. El aire que se muestrea no debe pasar a través de ninguna manguera ni tubo antes de entrar al portafiltros.

9.2.3 Se recomienda tomar una muestra de 360 litros y muestrearse a una relación de flujo de 1.5 litros/min durante 4 h. La relación de flujo deberá conocerse con una exactitud de ± 5%.

9.2.4 Encender la bomba y comenzar la recolección de la muestra. Puede existir la posibilidad de que el filtro se tape por la carga de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire, por lo que debe observarse con frecuencia el rotámetro de la bomba y suspender el muestreo ante la evidencia de cualquier problema.

9.2.5 Se determina el muestreo al tiempo predeterminado y se registra el flujo de muestreo, el tiempo de recolección, la presión y la temperatura ambiental. Si no se dispone del dato de la presión, se registra la altitud. Colocar los tapones del portafiltros.

9.2.6 Blanco. Por cada diez filtros en los que se recolecta muestra, se someterá uno del mismo lote al tratamiento que se dio a los primeros, excepto que no se pasa aire a través de él. Etiquetar este filtro como blanco.

9.2.7 Empaque. Los portafiltros deben colectarse y empacarse en un recipiente adecuado con acolchonamiento que será diseñado para evitar cualquier daño durante el tránsito.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Ajustar el potenciómetro con las soluciones reguladoras de pH4 y pH7, de tal manera que su intervalo se encuentre entre 3 y 10.

9.3.2 Agregar 75 ml de agua destilada al recipiente de titulación.

9.3.3 Abrir el portafiltro y cuidadosamente remover la membrana de politetrafluoruro de etileno utilizada como filtro del soporte y del relleno de celulosa, con la ayuda de unas pinzas apropiadas. Transferir el filtro al recipiente de titulación con la recolección colocada hacia abajo. Colocar la parte final de una varilla de vidrio en el centro del filtro para mantenerlo completamente sumergido en el líquido.

9.3.4 Tomar una alícuota de 5 ml de ácido clorhídrico y colocarla en el recipiente; poner en marcha el agitador magnético y la purga de nitrógeno de la solución.

9.3.5 Después de que han transcurrido 15 min, titular la solución con hidróxido de sodio 0.01 N mientras se mantiene la purga de nitrógeno en el sistema. Iniciar con la aguja sobre el papel en una posición conocida, de tal manera que la cantidad de NaOH agregada pueda determinarse de la distancia recorrida hasta el punto de inflexión de la curva de titulación.

9.3.6 Los filtros en blanco deben ser analizados por el mismo procedimiento usado para las muestras.

9.4 Calibración del inyector automático.

9.4.1 El inyector automático debe calibrarse para que el volumen de hidróxido de sodio agregado pueda ser conocido con la solución titulante y conectar el tubo de salida a una botella, a la cual se le ha determinado su masa previamente. Activar el inyector por un periodo de tiempo suficiente para permitir la determinación de la velocidad de inyección, por la medida de la masa de la cantidad de líquido recolectado.

9.4.2 Determinar la velocidad de inyección en ml/min por la conversión de gramos/min a volumen/min usando la densidad de la solución a la temperatura apropiada.

9.4.3 Calibrar la velocidad del papel registrador y determinar exactamente su velocidad (en mm/min).

Usando la calibración del inyector y la velocidad del papel, calcular el volumen por milímetro de la gráfica.

$$(ml)\ (mm) = (ml)\ (min/mm)\ (min)$$

9.5 Determinación de la recuperación.

9.5.1 Necesidad de la recuperación de la muestra para evitar cualquier sesgo en el método analítico. Es necesario determinar la recuperación del compuesto de la recolección que se encuentra en el aparato de recolección. La recuperación de muestra debe determinarse por duplicado y debe cubrir los intervalos de interés. Si la recuperación es menor del 95% debe utilizarse un factor de corrección adecuado para obtener el valor real.

9.5.2 Procedimiento para determinar la recuperación. Una alícuota de la solución patrón, conteniendo una cantidad conocida de la sustancia a analizar, preferentemente equivalente a la concentración esperada en la muestra, se añade a un filtro de membrana de politetrafluorurometileno y se seca con una corriente de aire. Se recupera la sustancia del filtro y se analiza como se describió en 9.3. Determinaciones duplicadas deben coincidir en ± 5% entre sí. Para los estudios de validación conducentes a determinar la precisión y exactitud de este método, una cantidad del compuesto a analizar, equivalente a aquélla presente en una muestra 360 litros al nivel seleccionado, ha sido usada para los estudios de la recuperación. Seis filtros a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) fueron saturados por adición de una alícuota de solución de hidróxido de sodio en metanol que contiene una cantidad conocida de alcalinidad. Un filtro de referencia debe ser tratado paralelamente de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Todos los filtros se sometieron a extracción y se analizaron como se describe en 9.3.

9.6 El valor promedio de la recuperación obtenida fue 0.997. La muestra recuperada es igual a la masa promedio en μg recuperada del filtro dividida por la masa en μg agregada al filtro, o:

$$\text{recuperación} = \frac{\text{masa promedio recuperada en } \mu\text{g}}{\text{masa agregada en } \mu\text{g}}$$

9.7 Normalización de la solución titulante.

9.7.1 La solución titulante de hidróxido de sodio es normalizada contra un patrón 0.01 N de ácido clorhídrico que se prepara por dilución de un patrón 0.1 N de ácido clorhídrico.

9.7.2 La normalización se lleva a cabo como se describe en 9.4, excepto por la adición de la muestra a un filtro en blanco. Este procedimiento se realiza por triplicado. La normalidad del hidróxido de sodio se calcula como sigue:

$$N_{NaOH} = \frac{(N_{HCL})(V_{HCL}\ \text{agregado})}{\text{mm(g)}\ (\text{ml/mm})(\text{g})}$$

donde:

N_{NaOH} es la normalidad del hidróxido de sodio.

N_{HCl} es la normalidad del ácido clorhídrico.

V_{HCl} es el volumen del ácido clorhídrico agregado.

mm (g) son los milímetros de la gráfica.

ml/mm (g) son los mililitros por milímetro de la gráfica.

10. Cálculos

10.1 Determinar el volumen de hidróxido de sodio necesario para neutralizar el exceso de ácido clorhídrico multiplicando la distancia (en mm) recorrida desde el inicio de la inyección hasta el punto final de la valoración por la conversión de ml por mm, o:

Volumen necesario de hidróxido de sodio (ml) = (mm al punto final) (ml/mm)

10.2 La cantidad de hidróxido de sodio (alcalinidad) presente en el filtro se determina por medio de la diferencia entre la cantidad de ácido clorhídrico agregado y la cantidad de hidróxido de sodio necesario en la valoración por retroceso, o:

$$\text{mmol NaOH} = (V_{HCl}N_{HCl}) - (V_{NaOH}N_{NaOH})$$

donde:

mmol NaOH son los milimoles de hidróxido de sodio.

V_{HCl} es el volumen de ácido clorhídrico agregado (ml).

N_{HCl} es la normalidad de ácido clorhídrico.

N_{NaOH} es la normalidad de hidróxido de sodio.

La cantidad de hidróxido de sodio presente se calcula usando su masa molecular. La cantidad de microgramos de hidróxido de sodio en la muestra es igual a los moles de hidróxido de sodio presentes, multiplicado por su masa molecular (40), o:

$$\mu g\ NaOH = mmol\ NaOH\ (40)\ (1000)$$

10.3 Las correcciones por el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\mu g = \mu g\ muestra - \mu g\ blanco.$$

donde:

μg muestra son los microgramos encontrados en el filtro de muestreo.

μg blanco son los microgramos encontrados en el filtro etiquetado como blanco.

10.4 Dividir la masa total entre la recuperación para así obtener la cantidad corregida de μg de muestra.

$$\text{cantidad corregida } \mu g\ \text{muestra} = \frac{(\text{masa total } \mu g)}{\text{recuperación (ver 9.6)}}$$

10.5 Solamente para las bombas de muestreo personal con rotámetros se aplicará la corrección siguiente:

$$\text{Volumen corregido} = (f)\ (t)\sqrt{\left(\frac{P1}{P2}\right)\left(\frac{T2}{T1}\right)}$$

donde:

f es la relación de flujo de muestreo.

t es el tiempo de muestreo

P1 es la presión durante la calibración de la bomba de muestreo (mmHg).

P2 es la presión del aire de muestreo (mmHg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba de muestreo (K).

T2 es la temperatura del aire de muestreo (K).

10.6 La concentración de la sustancia a analizar en el aire de muestreo puede expresarse en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{g corregidos}}{\text{Volumen del aire de muestreo en litros}}$$

11. Bibliografía

11.1 Memoranda, Kenneth A. Busch (chief, statistical service, DICD), to Deputy Director, DLCD, dated 1/6/77, 11/8/77, subject: statistical protocol for analysis of data from contract CDC-99-74-45.

11.2 S 381 Back up data report for sodium hydroxide, prepared under NIOSH contract No. 210-76-0123, 7/8/77.

PROCEDIMIENTO 041: DETERMINACION DE CROMO METALICO Y SUS COMPUESTOS INSOLUBLES EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA.

1. Especificaciones

a) sustancia: cromo metálico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.493 a 1.83 mg/m^3;

d) procedimiento: recolección por filtros y espectrofotometría de absorción atómica;

e) precisión: 0.076 mg/m^3.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se hace pasar a través de un filtro de membrana de éster de celulosa, para atrapar la sustancia por analizar.

2.2 Las muestras se reducen a cenizas utilizando ácidos clorhídrico y nítrico para destruir el filtro y otros materiales orgánicos presentes en la muestra; el cromo metálico y sus compuestos insolubles son entonces disueltos en ácido nítrico.

Las soluciones de muestras y patrones, son atomizadas en una flama reductora de óxido nitroso-acetileno de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA). Se utiliza una lámpara de cátodo hueco para cromo.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 0.493 a 1.830 mg/m^3 usando una muestra de 90 litros a una temperatura y presión atmosférica de 299 K y 101.464 kPa (26°C y 761 mmHg). El intervalo probable de uso de este método es de 0.05 a 2.5 mg/m^3.

3.2 La sensibilidad de este método para una muestra de aire de 90 litros usando 20 ml de solución final, es 0.012 mg/m^3 y puede ser adecuado para la mayoría de los casos.

El método puede ampliarse a valores más grandes por dilución de las muestras.

Para la evaluación de concentraciones atmosféricas más pequeñas, puede usarse un volumen menor de solución final, aumentar el tiempo de muestreo, o por expansión de la escala para incrementar la respuesta del instrumento de medida.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 0.493 a 1.830 mg/m^3 es de 0.076 mg/m^3. Este nivel corresponde a una desviación estándar de 0.076 mg/m^3
del LMPE.

4.2 Una eficiencia de 1 fue determinada para el medio colector; de esta manera, no se introdujo ningún sesgo en el paso de recolección de la muestra. Aparentemente no hubo sesgo en el método de muestreo
y análisis. Así, el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

5.1 Los compuestos solubles de cromo pueden originar interferencias positivas.

5.2 Las interferencias de hierro y níquel son minimizadas usando una flama reductora de óxido nitroso-acetileno.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el aparato utilizado para el muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos;

b) las muestras recolectadas en los filtros son analizadas por medio de un método instrumental rápido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 La unidad para la recolección de muestras personales de aire, para la determinación del contenido de cromo, tiene los siguientes componentes:

a) la unidad filtrante, con un portafiltros apropiado, formado por tres piezas de 37 mm de diámetro;

b) bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda determinarse con una exactitud de ± 5%
de la relación de flujo recomendada;

c) filtro de membrana de mezcla de éster de celulosa, diámetro de 37 mm, tamaño de poro de 0.8 micras;

d) espectrofotómetro de absorción atómica equipado con un quemador de óxido nitroso-acetileno;

e) lámpara de cátodo hueco de cromo;

f) oxidante: óxido nitroso (N_20);

g) combustible: acetileno;

h) válvulas reductoras de presión, 2 manómetros, 2 válvulas de compuerta reductoras de presión y conexiones apropiadas con mangueras son necesarios para cada tanque compresor de gas y cinta térmica (calefactora) para calentar el óxido nitroso que lo regulará durante el uso.

7.2 Artículos de vidrio, borosilicatos.

7.2.1 Un vaso de precipitado phillips de 100 ml, cubierto con un vidrio de reloj.

7.2.2 Pipetas con graduaciones de 1, 3, 5, 7 y 10 ml.

7.2.3 Matraces volumétricos de 100 ml.

7.2.4 Tubo para centrífuga, graduado, de 20 ml.

7.3 Botellas de Nalgene.

7.3.1 Botellas de Nalgene, de 100 ml para almacenar el patrón de cromo para absorción atómica, de trabajo.

7.3.2 Una botella de Nalgene, de 1000 ml para almacenar el patrón de cromo para absorción atómica, de reserva.

7.4 Termostato capaz de mantener una temperatura de 673 K (400°C).

8. Reactivos

Todos los reactivos deben ser grado analítico o de mejor calidad.

8.1 Agua destilada deionizada.

8.2 Acido nítrico concentrado.

8.3 Acido nítrico diluido (5 ml de ácido nítrico concentrado diluido con 100 ml de agua destilada o deionizada).

8.4 Solución de ácido clorhídrico 6M.

8.5 Dicromato de potasio, grado reactivo.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Antes de usarse, todo el material de vidrio se debe remojar en una solución de detergente para remover toda grasa o residuos químicos.

9.1.1 Después de la limpieza inicial, todo material de vidrio debe limpiarse con ácido nítrico concentrado en caliente y después enjuagarse cuidadosamente con agua de grifo y agua destilada, en el orden mencionado y después secarse.

9.1.2 Es adecuado enjuagar con ácido nítrico todo el material de vidrio que ha pasado previamente a través del procedimiento de limpieza.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo. Cada bomba personal de muestreo debe calibrarse con su respectivo portafiltros en la línea. Esto minimizará errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y embarque de las muestras.

9.3.1 Montar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente para asegurar que el anillo en el centro selle al margen del filtro. La membrana filtrante de celulosa se coloca en su lugar con un cojín posterior de celulosa.

9.3.2 Remover la tapa del portafiltros y unirlo a la tubería de la bomba personal de muestreo. Prenda el portafiltros a la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire que esté muestreándose no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 90 litros muestreándose a un flujo de 1.5 litros/min. La relación de flujo debe conocerse con una exactitud de ± 5%.

9.3.5 Encender la bomba y comenzar a muestrear. Existe la posibilidad de que un filtro llegue a taparse con una gran cantidad de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire por lo que el rotámetro de la bomba debe observarse frecuentemente y el muestreo debe interrumpirse ante la evidencia de cualquier problema.

9.3.6 Terminar el muestreo a un tiempo establecido y anotar la relación de flujo, el tiempo de muestreo y la presión y temperatura ambientales. Si no se dispone de la presión, anotar la altitud.

9.3.7 Anotar cuidadosamente la identidad de la muestra, así como todas las relevancias dentro del muestreo.

9.3.8 Con cada lote de diez muestras, incluir un filtro del mismo lote de filtros que haya sido usado para recolección de muestras y someterlo exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar éste como blanco.

9.3.9 Manejo de las muestras. Los portafiltros donde las muestras han sido recolectadas, deben manejarse en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir cualquier daño a las muestras durante el traslado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Transferir las muestras a un vaso de precipitado de phillips de 100 ml.

9.4.2 Ceniza húmeda. La muestra se trata con 3 ml de ácido clorhídrico 6M para solubilizar cualquier traza de cromo metálico que pudiera estar presente.

Cubrir cada vaso de precipitados con un vidrio de reloj y calentar en una parrilla a 413 K (140°C) dentro de una campana de extracción, hasta que la mayor parte del ácido se evapore. Repetir esto dos veces, repetir este procedimiento tres veces más, pero en este caso, utilizar ácido nítrico en vez de ácido clorhídrico. Cuando el proceso de digestión es completo, se cubre cada vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se calienta a una temperatura de 733 K (460°C), dentro de una campana de extracción, hasta que aparezcan cenizas de color blanco.

Usando agua destilada, enjuagar cuidadosamente la parte del fondo del vidrio de reloj hacia el vaso de precipitado, enjuagar los alrededores del vaso de precipitado y dejar que se seque por medio de evaporación.

9.4.3 Enfriar cada vaso de precipitado y disolver los residuos con 1 ml de ácido nítrico.

9.4.4 Cuantitativamente transferir las soluciones limpias a un tubo graduado de centrifugación de 20 ml.

9.4.5 Enjuagar cada matraz por lo menos tres veces con porciones de 2 a 3 ml de agua destilada o deionizada y transferirlas cuantitativamente cada enjuague a la solución que se encuentra en el tubo de la centrífuga. Diluir todas las muestras hasta 20 ml utilizando agua destilada o deionizada.

9.4.6 La solución es atomizada en una flama reductora de óxido-nitroso-acetileno y se registra la absorbancia a 357.9 mm.

La absorbancia será proporcional a la concentración de la muestra y puede determinarse con la curva de calibración apropiada. Cuando se encuentran concentraciones muy bajas en la muestra puede expandirse la escala para incrementar la respuesta del instrumento, o la muestra puede diluirse a un volumen menor, de 5 a 10 ml antes de llevarse a cabo la atomización.

NOTA. Seguir las recomendaciones del fabricante del instrumento para parámetros específicos de operación.

9.4.7 Filtros apropiados para el blanco deben analizarse de acuerdo al procedimiento total.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar 100 μg/ml de cromo como patrón, disolviendo 0.2829 g de dicromato de potasio diluidos en ácido nítrico, diluyéndolos hasta 1 litro. Transferirlo a una botella de Nalgene con capacidad para 1 litro.

10.2 Para la solución patrón 100 μg/ml de cromo, preparar por lo menos 5 patrones para cubrir el intervalo desde 20 a 200 μg/20 ml.

10.3 Hacer todas las soluciones patrón en ácido nítrico diluido. Almacenarlos en botellas de Nalgene de 100 ml; para muestras de concentración baja de cromo deben prepararse patrones en el intervalo de 1 a 10 μg/20 ml.

10.4 Aspirar los patrones y anotar la absorción.

10.5 Preparar curvas de calibración graficando absorbancia contra la concentración de cada patrón en μg/20 ml. Es recomendable correr ambos patrones antes y después del análisis para una serie de muestras para asegurar que las condiciones no han cambiado.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en μg correspondientes a la absorbancia total de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen debido a que la curva patrón está basada en mg/20 ml.

11.2 Las correcciones para el blanco, deben hacerse para cada muestra.

$$\mu g = \mu g \text{ muestra} - \mu g \text{ blanco}$$

donde:

μg muestra son los μg encontrados en el filtro.

μg blanco son los μg encontrados en el filtro testigo.

11.3 La concentración de la sustancia a analizar en el aire muestreado puede ser expresada en mg/m^3 (μg/litro = mg/m^3).

$$mg/m^3 = \frac{g}{\text{Volumen de aire muestrado (litros)}}$$

12. Bibliografía

12.1 Analitical Methods for Flame Spectrophotometry, Varian Associates, 1972.

12.2 Methods for Emission Spectrochemical Analysis, ASTM Commitee E-2, Philadelphia, 1971.

12.3 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 042: DETERMINACION DE ALCOHOL ISOBUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: alcohol isobutílico;

b) medio: aire;

c) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.073;

d) intervalo: de 180 a 620 mg/m^3;

e) concentración de referencia: 100 ppm (305 mg/ m^3);

f) procedimiento: adsorción de carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol, cromatrografía de gases.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón en el tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 180 a 620 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25°C y 742 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendable (10 litros) el intervalo probable del método es de 30 a 900 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 9 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método, depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección del tubo de carbón activado retuvo 21 mg de la sustancia a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 669 mg/m^3 de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 155 minutos.

Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 180 a 620 mg/m^3 fue 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m^3 al nivel de la concentración de referencia.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 7% menor que el "real", al nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría, pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche estén presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse;

b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo puede ser determinado con una exactitud de
± 5% de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama de 7 cm de longitud, con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separados por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 600°C antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a razón de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografia de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-propanol (grado reactivo).

8.2 Metil-1-propanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-dodecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis del laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con la incertidumbre en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tomar la muestra durante 20 minutos a un flujo de 0.20 l/min o menos. La razón de flujo debe ser reconocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No deben usarse cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar, transportar) excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrios cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras de líquido no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos con carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de la muestra. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml del eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (551.58 kPa man= 80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

d) temperatura del inyector: 200°C;.

e) temperatura del detector variable: 300°C;

f) temperatura de la columna: 80°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 μl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente
0.2 μl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 μl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso las inyecciones de 2

µl
son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se discute posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 l al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por doce horas para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

Estos 6 tubos son considerados como muestras; en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo.

La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (véase 9.4).

La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra la masa de compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml de eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones, miligramos por mililitro contra el área de pico. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área de pico del patrón interno.

NOTA: cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones de la respuesta del detector de ionización de la flama.

11. Cálculos

11.1 Lea la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en el caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos
de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{miligramos corregidos } (1000)\ (\text{litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.45}{\text{PM}}\right)\left(\frac{101.325}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T} + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

24,45 es el volumen molar en litros por mol a 25°C y 101.325 kPa (760 mmHg).

PM es el peso molecular de la sustancia en gramos por mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer, Ind. Hyg. Assoc. J. 31:225 (1979).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, Contract No. DCD 99-74-45.

12.3 Final Report. NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 043: DETERMINACION DE ALCOHOL N-BUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: alcohol n-butílico;

b) medio: aire;

c) concentración de referencia: 100 ppm (305mg/m^3);

d) intervalo: de 170 a 610 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.065;

f) procedimiento: adsorción con carbón activado. Desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol, cromatografía de gases.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 170 a 610 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 25°C y 100.125 kPa (298K y 751 mmHg) usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (10 litros) el intervalo probable del método es de 30 a 900 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 9 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 21 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 600 mg/m^3 de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 175 minutos.

Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 170
a 610 mg/m^3 fue 0.065. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m^3 del LMPE.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 6.2% menor que el "real" al nivel de la concentración de referencia.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto con el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no pueden considerarse como prueba de la identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que pueden suceder, pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche estén presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse;

b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitado por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinada con una exactitud de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada (véase 9.3.5).

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la parte posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocado entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una razón de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografia de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestra automático pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-propanol grado reactivo.

8.2 1 Butanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-dodecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 n-heptano, grado reactivo.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno prepurificado.

8.7 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe calibrarse con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tomar la muestra durante 20 minutos a un flujo de 0.20 l/min o menos. La razón de flujo debe ser reconocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No deben usarse cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar su ruptura durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrio cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml de eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente.

La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía.

Las condiciones típicas para la cromatografía son:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (551.58 kPa man = 80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

d) temperatura del inyector: 200°C;

e) temperatura del detector variable: 300°C;

f) temperatura de la columna: 80°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen
de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás hasta aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire que debe usarse como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 µl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste debe ser completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si demuestra que da reproductibilidad al menos tan buena como de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso, las inyecciones de 2 µl son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparada como se establece posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente
de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 μl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por una noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

Estos 6 tubos son considerados como muestras; en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo, es determinada a partir de la curva patrón (véase 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente (para minimizar el error debido a la volatilidad del aire, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml del eluyente. (Para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en miligramos por mililitro contra el área del pico. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta al detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Lea la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntica al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$mg = mg\ \text{muestra} - mg\ \text{blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

donde:

E.D. es la eficiencia de desadsorción.

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.45}{\text{PM}}\right)\left(\frac{101.325}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T} + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreada en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en (°C).

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 101.313 kPa.

PM es el peso molecular de la sustancia en g/mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 WHITE L.D., et al., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosfphere, Amer, Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH validation Tests, Contract No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, Septiembre 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 044: DETERMINACION DE ALCOHOL ISOPROPILICO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: alcohol isopropílico;.

b) medio: aire;

c) concentración de referencia: 400 ppm (985 mg/m^3);

d) intervalo: de 505 a1890 mg/m^3;

e) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.064.

f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-butanol. cromatografía de gases;

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón en el tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-butanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 505 a 1890 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 25ºC y 747 mmHg, respectivamente, usando una muestra de 3 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (3 l) el intervalo probable del método es de 100 a 2500 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 6 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 11.3 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestrea una atmósfera de prueba de 1890 mg/m^3 de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros por minuto durante 30 minutos.

3.3 Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, se debe tomar un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo, en el intervalo de 505 a 1890 mg/m^3 fue 0.064. Este valor corresponde a una desviación estándar de 63 mg/m^3 al nivel de la concentración de referencia.

4.2 El promedio de los valores obtenidos, usando el método total de muestreo y análisis fue 7.2% menor que el "real" al nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, se deberá transmitir con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, se deben cambiar las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas se pueden eliminar alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también se puede usar para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche están presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programado.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargar;

b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará a la razón de flujo y causará que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba normalmente deberá ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de ± 5% de razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600ºC) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior, contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 25.4 mmHg a una razón de flujo de 1 litro por minuto.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% de tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si usa un inyector de muestras automático, se pueden usar los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-butanol, grado reactivo.

8.2 Propanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-decano (99%) u otro estandard apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectada.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado se debe colocar en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros. Tome la muestra a un flujo de 0.20 litros por minuto o menos. La razón de flujo deberá ser conocida con una exactitud de al menos ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Se debe enviar una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio en recipientes de vidrio cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos con carbón.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis, pipetear 1ml de eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno se usa una solución al 0.5% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);

d) temperatura del inyector: 200ºC;

e) temperatura del detector variable: 300ºC;

f) temperatura de la columna: 70ºC.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de baldeo con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 microlitros con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 microlitros de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectada. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala atrás aproximadamente 0.2 microlitros para separar el solvente de la muestra con una bolsa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que este será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el barril de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Se puede usar un inyector de muestra automático si demuestra que da reproducibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente. En este caso las inyecciones de 2 microlitros son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se presenta posteriormente (ver 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de 2ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de carbón activado no usados. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 microlitros y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 3 litros al nivel seleccionado.

9.5.3 Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada tubo de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por doce horas noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

9.5.4 Estos 6 tubos son considerados como muestras, en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo.

El peso del compuesto a analizar hallado en cada tubo es determinado a partir de la curva patrón (ver 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en miligramos}}{\text{peso añadido en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra el peso del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración en los patrones en términos de mg/ml de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, se pueden agregar 10 veces el peso a 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.50% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones, en mg/ml, contra el cociente del área de pico de patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán las soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra.

11. Cálculos

11.1 Lea el peso, en mg, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno), de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los mg hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume los pesos presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar el peso total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida el peso total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar en mg/m^3 lo cual es numéricamente igual a microgramos/litro de aire.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos } (100)\ (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en ppm:

$$\text{ppm} = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado (ºC).

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25ºC y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de la sustancia (gr/mol).

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12 Bibliografía

12.1 WHITE L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests Contract No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 045: DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE–METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: ciclohexanol;

b) medio: aire;

c) concentración de referencia: 50 ppm (205 mg/m^3);

d) intervalo: de 95 a 380 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.080;

f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 5% de 2-propanol, cromatografía de gases.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 5% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 95 a 380 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25ºC y 742 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (10 litros), el intervalo probable del método es de 20 a 600 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 6 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores, si la eficiencia de desadsorción es adecuada.

La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 19.8 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba con 414 mg/m^3 en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 240 minutos. El rompimiento no ocurrió en este tiempo; esto es, la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue menor de 2% que la del afluente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas de una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad del contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 95 a 380 mg/m^3 fue 0.080. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.4 mg/m^3 al LMPE.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 1.1% menor que el "real" al LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia.
Los datos de tiempo de retención en una sola columna no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que pueden suceder, pueden eliminarse alterando las condiciones

cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche están presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse. Cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, debido a que por lo que la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de ± 5% de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600ºC) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg).

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicano) al 10% sobre tierra silicea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 5% de 2-propanol, grado reactivo.

8.2 Ciclohexanol, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: n-pentadecano (99%) u otro patrón apropiado.

8.4 n-heptano, grado reactivo.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno prepurificado.

8.7 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectada.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm) por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tome la muestra durante 20 minutos, a un flujo de 0.20 litros/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar su ruptura durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrio cubiertos con tapones de teflón. Estas muestras de líquido no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos con carbón.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml del eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía.

Las condiciones típicas para la cromatografía son:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: ml/min (551.58 kPa man = 80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

d) temperatura del inyector: 200ºC;

e) temperatura del detector variable: 300ºC;

f) temperatura de la columna: 120ºC.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 μl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 μl para separar el solvente de la muestra con una bolsa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 μl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste es completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usar un inyector de muestra automático si demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso, las inyecciones de 2 μl son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces, es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 μl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de un litro al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos seis tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) y se dejan reposar por lo menos una noche, para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos seis tubos son considerados como muestra. En paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo descrito en 9.4.

La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (véase 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción con la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en miligramos por mililitro contra el área de picos. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones de la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Lea la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ blanco$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{masa\ total}{E.D.} = mg\ corregidos\ de\ muestra$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico, lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{miligramos\ corregidos\ \ (100)\ (litros/m^3)}{volumen\ de\ aire\ muestreado\ \ (litros)}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{101\,325}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado (ºC.)

24.4 5 es el volumen molar en litros por mol a 25ºC y 101.325 kPa (760 mmHg).

PM es el peso molecular de la sustancia en gramos por mol.

101.3 25 es la presión normal kPa.

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L. D., et al., "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere", Amer, Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 "Documentation of NIOSH validation Tests Contract" No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, "Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes", September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 046: DETERMINACION DE ACRILATO DE METILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: acrilato de metilo;

b) medio: aire;

c) concentración de referencia: 10 ppm (35 mg/m^3);

d) intervalo: de 13.9 a 58.4 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.066;

f) procedimiento: adsorción con carbón activado; desadsorción con disulfuro de carbono. cromatografía de gases.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principios del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa, y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 13.9 a 58.4 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 296 K y 101.858 kPa (23ºC y 764 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 6 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 6 litros, el intervalo probable del método es de 7 a 70 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 0.35 mg.
El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 2.70 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 59.0 mg/m^3, de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.19 l/min durante 240 min. La concentración de análisis en el afluente fue menor de 5% que la del influente. (El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano), (Véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 13.9 a 58.4 mg/m^3 fue 0.066. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio, obtenidos usando el muestreo total y el método analítico, fueron 12.9% menores que el valor "real" de la concentración de referencia.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia.
Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;

b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior del tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de
± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con 6 mm diámetro exterior y 4 mm diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600ºC) antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil clorocilano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de picos.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico).

8.2 Acrilato de metilo, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: undecano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe lavarse con detergente y enjuagarse con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe calibrarse con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestras recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm por lo menos).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 0.2 litros/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de ± 5% por lo menos.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante su transportación.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio, en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml. La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad. La desadsorción de las muestras debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestras automático, los tubos para muestras deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno, debe utilizarse para la desadsorción 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Las condiciones típicas para la cromatografía de gases son:

a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig).

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 ml/min (172.37 kPa man = 25 psig).

c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig).

d) temperatura del inyector: 225ºC.

e) temperatura del detector variable: 250ºC.

f) temperatura de la columna: 70ºC.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 μl con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectada. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 μl para separar el solvente de lavado, de la muestra con una capa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste es completamente inyectado. Después de que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestras automático si da una reproductibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparados como se establece en 9.5.2.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de
carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm,
4 mm de diámetro interior, con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados. El extremo abierto se tapa con parafilm. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 μl y se tapa el tubo con más parafilm.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia), adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado, y se dejan reposar por lo menos una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos

son tratados como muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones deben ser preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción E. D. se calcula de la siguiente manera:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando concentraciones sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitros contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2 para la cantidad hallada en la sección frontal). Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos de muestra:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico (mg/m^3):

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos } (100)\ (\text{litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en partes por millón (corregidas a condiciones normales de 25ºC y 101.3 25 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{101.325}{P}\right)\left(\frac{T + 273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa;

T es la temperatura del aire muestreado en ºC;

24.45 es el volumen molar en litros por mol a 298 K y 101.325 kPa (25ºC y 760 mmHg);

PM es el peso molecular de la sustancia en gr/mol;

101.325 es la presión normal en kPa;

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 White, L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31: 225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests NIOSH. Contract No. CDC-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 047: DETERMINACION DE ACRILATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: acrilato de etilo;

b) medio: aire;

c) concentración de referencia: 25 ppm (100 mg/m^3);

d) intervalo: de 50.0 a 210 mg/m^3;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0542;

f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 50 a 210 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 292 K y 102.6 58 kPa (19°C y 770 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 10 litros, el intervalo probable del método es de 10 a 300 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 3 mg.
El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 10 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 210 mg/m^3 de la sustancia a analizar en aire

seco a un flujo de 0.1 9 litros/min durante 240 min. En todo tiempo, la concentración de análisis en el efluente fue menor de 5% que la del influente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo, en el intervalo de 11 a 210 mg/m^3 fue 0.0542. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos, usando el muestreo total y el método analítico, fueron 6.3% menores que el valor "real" del nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia.
Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse.

b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior de tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra.

c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por que la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de
± 5% de la velocidad de flujo recomendada (véase 12.3).

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con 6 mm diámetro exterior y 4 mm diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de pico.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico).

8.2 Acrilato de etilo, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: un decano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea, esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestras recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm) por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 10 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 2 l/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio, en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La

fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml.

La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad).

La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestra automático, los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno, se utiliza para la desadsorción 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases:

a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 mg/min (172.37 kPa man = 25 psig);

c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);

d) temperatura del inyector: 225°C;

e) temperatura del detector variable: 250°C;

f) temperatura de la columna: 70°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 μl con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 μl para separar el solvente de lavado, de la muestra con una capa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 ml, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparada como se menciona en 10.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm (4 mm diámetro interior), con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados.

El extremo abierto se tapa con parafilm.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el tubo con más parafilm.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia, adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado). Se dejan reposar al menos doce horas para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son tratados como muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción se calcula de la siguiente manera:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa agregada en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa para corregir pérdidas por adsorción.

10. Estándares y calibración

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando concentraciones sobre el intervalo de interés son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitros contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2), para la cantidad hallada en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos
de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregidas a condiciones normales de 25°C y 101.325 kPa).

$$ppm = \frac{mg}{m^3}\left(\frac{24.45}{MM}\right)\left(\frac{101.325}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 101.3 25 kPa.

PM es el peso molecular de la sustancia en gr/mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 White. L.D. A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31: 225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests. NIOSH Contract No. CDC - 99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract HSM - 99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 048: DETERMINACION DE ACETATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia a analizar: acetato de etilo;

b) medio ambiente: aire;

c) concentración de referencia: 400 ppm (1400 mg/m^3);

d) procedimiento: adsorción con carbón activado; desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

e) intervalo: de 704 a 2905 mg/m^3;

f) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.058.

g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 704 a 2950 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 101.192 kPa (23°C y 759 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 6 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 6 litros, el intervalo probable del método es de 140 a 4200 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para

una muestra de 25 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método, depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 25 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2950 mg/m^3 de la sustancia a analizar en aire seco a un flujo de 0.19 l/min durante 45 minutos. En todo tiempo, la concentración de análisis en el efluente fue menor de 5% que la del influente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 9.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo, en el intervalo de 704 a 2950 mg/m^3, fue 0.058. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico, fueron 1.4% menores que el valor "real" de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia deben cambiarse las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

5.5 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;

b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior del tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por que la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, 6 mm diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C), antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases, equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m y 3.175 mm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% de tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de pico.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml con incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono grado cromatográfico.

8.2 Acetato de etilo grado reactivo.

8.3 Patrón interno: undecano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en dirección vertical durante el muestreo, para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 6 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 0.2 0 litros/min o menos. La velocidad de flujo deberá ser conocida con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml. La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se pipetea 1ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra. Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestra automático, los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno se utilizará para la desadsorción 1ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases: Las condiciones típicas para la cromatografía de gases son:

a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 ml/min (172.37 kPa man = 25 psig);

c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);

d) temperatura del inyector: 225°C;

e) temperatura del detector variable: 250°C;

f) temperatura de la columna: 60°C.

9.4.4 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 μl con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 μl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 μl para separar el solvente de lavado de la muestra con una capa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área de pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada posteriormente.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección de tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm (4 mm diámetro interior), con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados. El extremo abierto se tapa con parafilm.

Una cantidad de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 μl, y se tapa el tubo con más parafilm. Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia), adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 6 litros al nivel seleccionado y se dejan reposar al menos por una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son tratados como las muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción se calcula de la siguiente manera:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción E. D. depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando las concentraciones sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitro contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco.}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad hallada en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos} \quad (100) \ (\text{litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado} \quad (\text{litros})}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregidos a condiciones normales de 25°C y 101.3 25 kPa).

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.45}{\text{PM}}\right)\left(\frac{101.325}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T}+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 101.325 kPa.

PM es el peso molecular de la sustancia en gramos/mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 White, L.D. etal, A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No. CDC 99-74-45.

12.3 Final Report. NIOSH Contract HSM - 99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

(Continúa en la Cuarta Sección)

CUARTA SECCION

SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL

(Viene de la Tercera Sección)

PROCEDIMIENTO 049: DETERMINACION DE ANILINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: anilina;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 9.5 4 a- 38.2 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.060;

e) procedimiento: absorción en sílica-gel, desadsorción con etanol al 95%, cromatografía de gases;

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo del sílica-gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo pequeño con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con etanol al 95%.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta al cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área de pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para anilina en un intervalo de 9.54 a 38.2 mg/m^3 a una temperatura y una presión atmosférica de 295 K y 101.1 9 kPa (22°C y 759 mmHg) usando 20 litros de muestra. Bajo las condiciones de tamaño de la muestra (20 litros) el intervalo probable de uso de este método es de 5.3 a 60 mg/m^3. Un detector sensible dará cerca la deflexión máxima en la gráfica de anotación con un gramo de muestra. El método es capaz de medir cantidades mucho mas pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica-gel. Esta capacidad varía con la concentración de anilina y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de sílica-gel retenía al menos 1.7 mg de anilina en el aire, a un flujo
de 0.185 l/min durante 240 minutos. En este tiempo la concentración de anilina en el afluente fue de 5% la del influente.

3.3 El tubo de muestreo consiste de dos secciones de sílica-gel, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de muestreo y análisis total en el intervalo de 9.54 a 38.2 mg/m^3 fue 0.060. Este valor corresponde a una desviación estándar de 1.14 mg/m^3, al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el método total de análisis y de muestreo fue 4.7% más alto que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio.

4.3 Cualquier diferencia entre las concentraciones "real" y "encontrada" puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de las concentraciones "reales" experimentalmente encontradas. Por tanto, no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Por la alta afinidad de sílica-gel con la humedad del aire, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Este efecto es importante cuando no hay evidencia de condensación en el tubo de muestreo.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente a analizar con las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferncia, las condiciones de operación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra,

mediante un simple cambio del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperatura de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra con probabilidad de ser tomada, está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de sílica-gel excede del 25% a la encontrada en la sección anterior existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm$ 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de muestreo. Son tubos de vidrio de 7 cm de longitud con ambos extremos sellados a la flama. El diámetro externo es de 6 mm y el interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de sílica-gel de mallas 20/40, separada por espuma de poliuretano de 2 mm. La sección anterior contiene 150 mg de sílica-gel, la sección posterior contiene 75 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior.

Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. la caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector con ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m por 1.572 mm de diámetro externo, empacada en Supelcoport 103 de malla 80/100.

7.5 Un integrador electrónico u otro medio conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para preparar patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricas de 10 ml a tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Etanol al 95%.

8.2 Anilina, grado reactivo.

8.3 Benceno, grado reactivo.

8.4 n-hexano, grado reactivo.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno prepurificado.

8.7 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagarse con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de sílica-gel representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se utiliza como respaldo para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la sección de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de muestreo se coloca en dirección vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través de sílica-gel.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 20 litros y muestrear a un flujo de 0.2 litros/min. o menos. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y la presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de sílica-gel son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de diez muestras, tomar un tubo que ha sido sujeto exactamente al mismo manejo que los demás usados en la recolección, excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Dicho tubo debe ser etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos de sílica-gel tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar en un contenedor de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe ser trasportada en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de las muestra.

9.4.1 Preparación de muestras. A cada tubo de sílica-gel se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de sílica-gel y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. La sílica-gel de la sección mayor es transferida a un contenedor de muestra de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se remueve y se desecha, la segunda sección se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se colocan alícuotas de 1ml de etanol al 95% en cada contenedor de muestras. La desadsorción debe ser hecha durante 1 hora, usando el baño ultrasónico para ayudar a la desadsorción. Notar que el agua en el baño ultrasónico logra calentarse de 50 a 60°C durante el periodo de desadsorción. Por esto, los frascos deben ser tapados para minimizar las pérdidas
por volatilización.

9.4.3 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

a) 50 ml/min 413.57 kPa man flujo de nitrógeno o como gas acarreador;

b) 65 ml/min (165.42 kPa man) flujo de hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (344.64 kPa man) flujo de aire al detector;

d) temperatura del inyector: 230°C;

e) temperatura del colector de escape (detector): 245°C;

f) temperatura de la columna: 165°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con disolvente. La jeringa de 10 µl primero es lavada con disolvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hace pasar 3 µl de disolvente dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado; la aguja se remueve del disolvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl, para separar la cantidad de disolvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl

para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede utilizarse si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica del lavado previo con disolvente.

9.4.5 Medición de área. El área de pico de la muestra se mide por un integrador electrónico o por alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de sílica-gel a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. La sílica-gel equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (150 mg) es medida en un tubo de vidrio de 64 mm por 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Esta sílica-gel debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de muestreo sin usar. El extremo abierto se tapa con parafilm. Inyectar directamente a la sílica-gel una solución conocida de hexano y anilina conteniendo 102.2 mg/ml con una microjeringa. La solución de benceno-hexano con anilina es preparada disolviendo 1 ml de anilina en 2 ml de benceno en un matraz volumétrico de 10 ml a aforar con hexano. El tubo es tapado con mas parafilm.

La cantidad inyectada debe ser equivalente a la presente en 20 litros de aire muestreado al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia). Se dejan reposar los tubos al menos una noche para asegurar una adsorción completa del compuesto a analizar en la silica gel. Se considera a estos tubos como muestras; paralelamente se debe de utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de etanol al 95% con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados conjuntamente.

La eficiencia de desadsorción E. D. es igual a la masa promedio en miligramos recuperado del tubo entre la masa en miligramos añadida al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el sílica-gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en la sección 11.4 para corregir.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1ml de etanol al 95%, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de etanol al 95%. La densidad del compuesto a analizar se usa para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones variando su concentración en el intervalo de interés son preparados y analizados bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/1ml contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón son analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a miligramos por 1ml de etanol al 95% y el volumen de muestra inyectado es igual al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

mg = mg muestra - mg referencia.

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anteriores y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la misma.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior.

Dividir la masa total entre la eficiencia de desorción para obtener los miligramos corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico:

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos}(1000)\ (\text{litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado}(\text{litros})}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es en partes por millón corregidas a condiciones normales de temperatura 298 K (25°C) y presión 101.3 25 kPa (760 mmHg):

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{24.45}{\text{PM}}\right)\left(\frac{101.325}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T}+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión en kPa del aire muestreado.

T es la temperatura en °C del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar en litros por mol a 298 K y 101.3 25 kPa (25°C y 760 mmHg).

PM es el peso molecular de la anilina

101.325 es la presión normal en kPa

298 es la temperatura normal (K).

ppm es la concentración expresada en ppm.

12. Bibliografía

12.1 E.E. Cambell, G.O. Wood And R.G. Anderson; Los Alamos Scientific Laboratory Progress Reports LA-5104-PR, LA-5164-PR, LA-5308-PR, LA-5389-PR, LA-5634-PR; Los Alamos, N.m., Nov. 1972, Jan. 1973,June 1973, Aug. 1973, Dec.1 973 And June 1974.

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No. CDC-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract Hsm-99-71-31, personal Sampler Pump For Charcoal Tubes, September 15,1972.

PROCEDIMIENTO 050: DETERMINACION DE NITROTOLUENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: nitrotolueno;.

b) medio: aire;

c) intervalo: de 11.35 a 58.2 mg/m^3;

d) procedimiento: adsorción en sílica gel, desadsorción con metanol, Cromatografía de gases;

e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.062;

Nota: las determinaciones que se realicen deben tener en cuenta las condiciones de temperatura y presión existentes en el lugar a la hora de la medición, para posteriormente corregir por temperatura y presión a las condiciones normales 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg).

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de sílica gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo pequeño con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con metanol.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta al cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con el área obtenida en la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para o-nitrotolueno en un intervalo de 11.35 mg/m^3 a 58.2 mg/m^3 a una temperatura de 295 K y una presión atmosférica de 102.02 kPa (22°C y 765 mmHg), usando una muestra de 20 litros. Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (20 litros), el intervalo probable de uso de este método es 0.3 mg/m^3 a 90 mg/m^3. El método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse en el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica gel. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección de sílica gel en el tubo no retenía más de 2.5 mg de o-nitrotolueno, cuando se muestreo una atmósfera de prueba de 52.2 mg/m^3 de o-nitrotolueno a un flujo de 0.185 l/min durante 256 min; en este tiempo la concentración de nitrotolueno en el efluente fue de 5% la del influente.

El tubo de muestreo consta de dos secciones del sílica gel, separadas por espuma de poliuretano (ver 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de muestreo y análisis total en el intervalo de 11.35 mg/m^3 a 58.2 mg/m^3 fue de 0.062 para o-nitrotolueno. Este valor corresponde a una desviación estándar de 1.9 mg/m^3 a la concentración de referencia.

4.2 Se determinó una eficiencia de colección de 1 para el medio de colección, así, no se introdujeron sesgos en la etapa de recolección de la muestra.

4.3 Tampoco hubo sesgos en el método de muestreo y análisis. El ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método analítico y de muestreo.

5. Interferencias

5.1 Por la alta afinidad de la sílica-gel con la humedad del aire los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Este efecto es importante cuando no hay evidencia de condensación en el tubo de la sílica-gel.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de sílica gel excede del 25% a la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de muestreo: son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de sílica gel de mallas 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. La sección adsorbente contiene 150 mg de sílica-gel, la sección posterior contiene 75 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m^2/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico y otro método conveniente para medir las áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 ml y otros tamaños convenientes para preparar los patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Metanol grado reactivo.

8.2 o-nitrotolueno, m-nitrotolueno y p-nitrotolueno, todos grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido y filtrado.

8.6 Hexano grado reactivo.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de sílica-gel representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se utiliza como respaldo para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de muestreo se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través de la sílica-gel.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 20 litros, muestrear a un flujo de 0.2 litros/min o menos. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de sílica gel son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de diez muestras tomar un tubo que ya sido sujeto exactamente al mismo manejo que los demás usados en la recolección, excepto que no es muestreado aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos de sílica-gel tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de sílica-gel y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. La sílica-gel de la sección mayor se transfiere a un contenedor de 2 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de sílica-gel se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se colocan alícuotas de 1 ml de metanol en cada contenedor de muestras. La desadsorción debe ser hecha durante una hora, usando el baño ultrasónico (el intervalo de la temperatura contenida en el baño ultrasónico debe ser de 50 a 60°C), los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el disolvente es añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

a) 50 ml/min (413.57 kPa) flujo de nitrógeno como gas acarreador;

b) 65 ml/min (165.4 kPa) flujo de hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (344.64 kPa) flujo de aire al detector;

d) temperatura del inyector 150°C;

e) temperatura del colector de escape (detector) 250°C;

f) temperatura de la columna 90°C;

Si los tres isómeros están presentes en la muestra, por encima de las condiciones del cromatógrafo de gases se pueden separar también.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con disolvente. La jeringa de 10 μl es lavada con disolvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hacen pasar 3 μl de disolvente dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado, la aguja se remueve del disolvente y el émbolo es jalado unos 2 μl para separar la cantidad de disolvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota
de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja ya que la muestra será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 ml en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede utilizarse si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra se mide con un integrador electrónico o con alguna otra técnica apropiada de medición de área, los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la indicada más adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de sílica gel a otro. De este modo es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

La sílica-gel equivalente a la cantidad encontrada en la primera sección del tubo de muestreo (150 mg) es medida en un tubo de vidrio de 64 mm de longitud por 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. La sílica-gel debe ser del mismo lote que aquella usada en la obtención de las muestras y puede ser obtenida de los tubos de muestreo sin usar. El extremo abierto se tapa con parafilm. Inyectar directamente a la sílica-gel una cantidad conocida de solución de o-nitrotolueno en hexano de aproximadamente 150 mg/ml con una microjeringa, el tubo es tapado con más parafilm. Cuando se usa un inyector de muestras automático los frascos del inyector de muestra tapados con superficies de teflón pueden ser usados en lugar de los tubos de vidrio.

La cantidad inyectada debe ser equivalente a la presente en 20 litros de aire muestreado al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia). Se dejan reposar los tubos al menos durante doce horas para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en la sílica gel. Se considera a estos tubos como muestras. Paralelamente se debe de utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4. Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de metanol, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados conjuntamente.

La eficiencia de desadsorción E.D. es igual a la masa promedio en miligramos recuperada del tubo dividido entre la masa en miligramos añadida el tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en la sílica-gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar.

Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

9.5.3 La curva de eficiencia de desadsorción para cada isómero de nitrotolueno es detectada en esta muestra.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de miligramos/1 ml de metanol, porque las muestras son desorbidas en esta cantidad de metanol. Preparar y analizar una serie de patrones variando su concentración en un intervalo de interés bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en miligramos/1 ml contra área pico. Separadamente se preparan patrones para cada isómero del nitrotolueno y gráficar la curva para cada uno de ellos.

NOTA: Cuando no se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que las muestras.

11. Cálculos

11.1 Para cada isómero determinar los miligramos por muestra como sigue.

11.1.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área del pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen ya que la curva patrón está en base a miligramos por 1 ml de metanol y el volumen de muestra inyectado es igual al volumen de los patrones inyectados.

11.1.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = mg\ muestra - mg\ referencia$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.1.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la misma.

11.1.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}}$$

11.1.5 Adicionar los miligramos corregidos para cada número, para obtener el total de miligramos corregidos.

11.1.6 La concentración del compuesto a analizar en el aire encontrado puede expresarse en miligramos por metro cúbico.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos}(1000)\left(\frac{\text{litros}}{m^3}\right)}{\text{volumen de aire muestreado(litros)}}$$

11.1.7 Otro método para expresar concentraciones es en partes por millón corregidas a condiciones normales de temperatura (25°C) y presión (101.325 kPa) (760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{101.325}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado, en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado, en °C.

24.45 es el volumen molar a 25°C y 760 mmHg, en litros por mol.

PM es el peso molecular, en gramos por mol del nitrotolueno

101.325 es la presión normal, en kPa.

298 es la temperatura normal, en K.

12. Bibliografía

12.1 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No. CDC-99-74-45.

12.2 Final Report, NIOSH Contract HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15 1972.

12.3 Method NIOSH No. S-223. Validation Date: 12/19/75.

PROCEDIMIENTO 051: DETERMINACION DE SUSTANCIAS QUIMICAS EN EL AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Objetivo

Establecer el procedimiento genérico de cromatografía de gases, para la determinación de sustancias químicas muestreadas en el aire del ambiente laboral.

2. Definiciones

a) adsorción: es el fenómeno de superficie que se manifiesta por un aumento de la concentración del soluto en la interfase que rodea al medio estacionario.

b) blanco o testigo: es la suma de componentes que intervienen en el análisis, en el cual no se encuentra el que se va analizar y que sirve en una experimentación de término de comparación

c) calibración: es el conjunto de operaciones que tiene por finalidad determinar los errores de un instrumento para medir y, de ser necesario, otras características metrológicas.

d) coeficiente de variación total: es el valor que corresponde a la desviación estándar en la evaluación de la atmósfera de prueba.

e) desadsorción: es el fenómeno de superficie inverso a la adsorción donde hay un desprendimiento de soluto que se encuentra en una interfase.

f) estándar: es el modelo ideal que reúne los caracteres esenciales de igual naturaleza y que se reproduce imitándolo.

g) interferencia: es cualquier sustancia, componente o condición que altere el análisis y por lo tanto los resultados.

h) intervalo: es el espacio que hay entre dos puntos establecidos por las condiciones de la prueba.

i) método: es la forma de realizar una operación del proceso, así como su verificación.

3. Principio del método

Para la determinación de sustancias químicas en el aire se deben seguir en orden las instrucciones siguientes.

3.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

3.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono o, en su caso, con metanol.

3.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

3.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

4. Intervalo y sensibilidad

4.1 Este método debe ser validado encontrando los límites de detección y de cuantificación a temperatura y presión atmosférica de 293 K (20°C) y 77.99 kPa (585 mmHg).

4.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado o sílica gel. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire.

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

5. Precisión y exactitud

5.1 Calcular el coeficiente de variación total (CV_T) para el método analítico y de muestreo y los detalles de los procedimientos de prueba experimental y de validación, se encuentran en 12.1.

5.2 Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de las concentraciones "reales" experimentalmente encontradas. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

6. Interferencias

6.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

6.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

6.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

6.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada o capilar, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

7. Ventajas y desventajas

7.1 El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

7.2 Una desventaja de este método es que la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra.

7.3 Además, la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

8. Instrumentación y equipo

8.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

8.2 Tubos de carbón: Consisten en un tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, un diámetro externo de 6 mm y un diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección inicial del tubo y la sección final. Un

tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión en el tubo deben ser menor a 1 mmHg utilizando un flujo de 1 litros/min.

8.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

8.4 Columna empacada o capilar específica para cada sustancia

8.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

8.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio o Teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

8.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

8.8 Pipetas volumétricas de 1 ml.

8.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

8.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8.11 Tapones de plástico.

9. Reactivos

9.1 Disulfuro de carbono grado cromatográfico o equivalente.

9.2 Nitrógeno purificado o en su caso helio.

9.3 Hidrógeno prepurificado.

9.4 Aire comprimido filtrado.

9.5 _____ grado analítico.

10. Procedimiento

10.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio, debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

10.2 Calibración de la bomba personal de muestreo. Cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

10.3 Colección y manejo de muestras.

10.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

10.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cercano posible a la bomba de muestreo.

10.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

10.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

10.3.5 Utilizar el flujo, el flujo debe ser conocido con una exactitud del ± 5%.

10.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa registre la altitud con respecto al nivel del mar
(ver 11.6).

10.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

10.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

10.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

10.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón.

10.4 Análisis de las muestras:

10.4.1 Preparación de las muestras. Para el análisis de cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La Fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

10.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se adiciona 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante _____ minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido para minimizar la volatilización.

10.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de ____cm^3/min.

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de _____cm^3/min.

c) (*) flujo de aire al detector de _____cm^3/min.

d) temperatura del inyector a _____K (°C).

e) temperatura del detector de _____K (°C).

f) temperatura en la columna de _____K (°C).

O, las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

(*) **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

10.4.4 Inyección:Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar el disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra, y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4.9 a 5.0 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del % de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento deberá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

10.4.5 Medición del área: el área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 10.5.2).

10.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción:

10.5.1 Importancia de la Determinación: La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto, es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón activado usado.

10.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote: El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg). Este carbón

debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático, los tubos de carbón deben taparse con teflón y utilizarse en lugar de los tubos de vidrio. Se preparan 6 tubos a cada uno de los niveles (0,5 1 2 veces la concentración máxima permisible en ppm que se indica en tabla de LMPE) son preparados de la misma manera y se dejan colocados en posición vertical por lo menos durante la noche para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade ninguna muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 10.4.2. Los otros estándares son preparados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 ml de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en la sección 12.4, para corregir pérdidas de desadsorción.

11. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los mg en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del Cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 ml contra el área del pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

12 Cálculos

12.1 Leer el peso en mg de la curva correspondiente a cada área del pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 ml del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

12.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

12.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

12.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (veáse 10.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg muestra corregidos:

$$\text{mg muestra corregidos} = \frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}}$$

12.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{mg \cdot 1000\ (litros/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado(litros)}}$$

12.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = (mg/m^3)\left(\frac{24,45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra

T es la temperatura (°C) del aire de muestra

24,45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

13. Bibliografía

13.1 16.1 Manual de Métodos Analíticos de NIOSH.

PROCEDIMIENTO 052: DETERMINACION DE METALES-METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

1. Especificaciones

a) sustancia: trazas de metales;

b) medio: aire;

c) Intervalo: Varía con el tipo de metal (ver tabla 2);

d) precisión: 3% de desviación estándar relativa (DER);

e) procedimiento: recolección en el filtro, digestión ácida, espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

2. Principio del método

2.1 La Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A.): Es un estudio del espectro de la luz a partir de los campos inducidos por las partículas subatómicas, es decir al momento del desprendimiento de un haz de luz se llega a la descomposición de la misma por la acción de la refracción de campos de energía (fotones).

2.2 Este procedimiento describe un método general para la recolección, disolución y determinación de las trazas de metales en el aire del medio ambiente laboral. Las muestras se recolectan en filtros de membrana y se tratan con ácido nítrico para quemar la matriz orgánica y para disolver los metales presentes en la muestra. El análisis se realiza subsecuentemente por Espectrofotometría de Absorción Atómica. (EAA).

3. Intervalo y sensibilidad

La sensibilidad, el límite de detección y el intervalo de trabajo óptimo para cada metal se dan en la tabla 2. La sensibilidad se define como la concentración de un elemento dado a la cual absorberá el 1% de la radiación incidente (0,0044 unidades de absorbancia) cuando es aspirado en la flama. El límite de detección se define como la concentración de un elemento dado el cual produce una señal equivalente a dos veces la desviación estándar de la señal del blanco para soluciones acuosas. Los valores del blanco y de los límites de detección para muestras reales pueden ser mayores que las dadas en la tabla 2 ya que los blancos resultantes de los reactivos y del material del filtro no han sido tomados en cuenta. El intervalo de trabajo para una precisión analítica mejor del 3% se define como aquellas concentraciones las cuales absorben más del 10% de la radiación incidente y están en la región lineal de la curva de calibración.
Los valores de la sensibilidad y de los límites de detección varían mucho de instrumento a instrumento.

4. Precisión y exactitud

4.1 La desviación estándar relativa de las mediciones analíticas es aproximadamente del 3% cuando las mediciones se hacen en los intervalos que aparecen en la tabla 2. La desviación estándar relativa total será mayor que este valor debido a errores asociados con los pasos de recolección y preparación de muestras.

4.2 En base a pruebas realizadas usando filtros cargados a 3 niveles de concentración con una generación de aerosoles dinámica y un sistema de muestreo, se obtuvo que el porcentaje promedio recuperado y la desviación estándar para metales representativos es de:

Metal	% Promedio Recuperado	Desviación Estándar
Cd	100,8	±...9,9
Co	97,6	± 13,9
Cr	96,6	± 10,8
Ni	98,6	± 10,3
Pb	98,7	± 12,2

5. Interferencias

5.1 En la espectrofotometría de absorción atómica, la existencia de interferencias es menos frecuente que en cualquier otro método de determinación analítica. Sin embargo, pueden existir interferencias, y cuando se encuentren pueden corregirse como se indica en las secciones siguientes:

Los métodos de adiciones patrón y los datos para corrección y monitoreo son usados para identificar la presencia de problemas de interferencias. La matriz de las muestras y estándares se ajustan tanto como sea posible para minimizar los problemas de interferencias que pudieran presentarse.

5.1.1 Se puede presentar una absorción obscura o una absorción no específica de las partículas producidas en la flama las cuales pueden dispersar la radiación incidente causando una señal aparente de absorción. Se pueden encontrar problemas de dispersión de luz cuando se analizan soluciones con alto contenido de sales. Los problemas de dispersión de luz son más severos cuando las mediciones se hacen a bajas longitudes de onda (por ejemplo abajo de 250 nm). La absorción oscura puede también ocurrir como el resultado de la formación de varias especies moleculares que pueden absorber luz. La absorción oscura debe explicarse por el uso de técnicas de absorción oscura (uso continuo de D_2 o H_2 longitudes de onda cercanas no absorbentes).

5.1.2 Las interferencias del espectro se refieren a aquellas interferencias que ocurren como el resultado de un átomo diferente del medio que se está midiendo y que absorbe una porción de radiación incidente. Estas interferencias son extremadamente raras en la absorción atómica. En algunos casos, las lámparas de multi-elementos diferentes. En tales casos las lámparas de multi-elementos de cátodo hueco no deben usarse, o el uso de ranuras más estrechas del espectro o longitudes de onda alternas deben ser usadas para solucionar el problema.

5.1.3 Las interferencias de ionización pueden presentarse cuando se mide un átomo fácilmente ionizable. El grado en el cual se ionizan los átomos es dependiente de la concentración atómica y de la presencia de otros átomos en la muestra que también se ionizan fácilmente. Las interferencias por ionización pueden controlarse adicionando a la muestra una alta concentración de otro elemento fácilmente ionizable que amortiguará la concentración del electrón en la flama. Generalmente 1000 a 2000 /ml de una sal de metales alcalinos (K, Na y Cs) se agregan a la muestra y a las soluciones estándar.

5.1.4 Las interferencias químicas ocurren en la espectrofotometría de absorción atómica cuando las especies presentes en la muestra causan variaciones en el grado en el cual los átomos se forman en la flama. Dichas interferencias pueden corregirse controlando la matriz estándar y la matriz de muestra, usando el método de adiciones estándar o usando la flama a alta temperatura.

5.1.5 Las interferencias físicas pueden presentarse si las propiedades físicas de la muestra varían significativamente. Cambios en la viscosidad y en la tensión superficial, pueden afectar la velocidad con que se aspira la muestra y causar resultados erróneos. La dilución de la muestra y/o el método de adiciones estándar se usan para corregir este tipo de interferencias. Altas concentraciones de silicatos en

la muestra pueden causar problemas de aspiración. Si existen grandes cantidades de silicatos que se puedan extraer de las muestras, sin importar qué elementos van a ser medidos, deben mantenerse las muestras en reposo durante varias horas y centrifugarlas posteriormente para quitar los silicatos presentes.

5.2 Este procedimiento describe un método generalizado para la mayoría de muestras que son de interés. Existen, sin embargo algunas formas relativamente raras de las sustancias químicas contenidas en la tabla 1 que no podrán ser disueltas al usar este procedimiento. Si se trabaja con alguna de estas formas de las sustancias, los resultados obtenidos usando este procedimiento deben compararse con los obtenidos usando un procedimiento de disolución apropiado. Alternativamente pueden compararse los resultados con valores obtenidos al usar una técnica de no destrucción en la que no se requiere disolver la muestra (ejemplo: fluorescencia con rayos x, análisis por activación).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. La sensibilidad es adecuada para todos los métodos de los metales contenidos en las muestras de aire con un volumen adecuado de aire muestreado.

6.2 Desventajas. Se necesitan aproximadamente 2 mililitros de solución para la determinación de cada metal. También, los límites de detección necesarios de pequeñas cantidades de muestra a analizar o la réplica del análisis de varios elementos por muestra.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección de muestras personales de aire tiene los componentes siguientes:

7.1.1 La unidad de filtrado, consiste en un filtro (7.2), cartucho apropiado de portafiltros, un portafiltro de 2 o 3 piezas (milipore o equivalente).

7.1.2 Una bomba de muestreo personal con capacidad suficiente para mantener una velocidad constante de 2,6 cm^3/seg (1,2 lpm usando un filtro de 37 mm). Esta bomba debe calibrarse de manera que el volumen de aire muestreado pueda medirse con una exactitud de ± 5%. La bomba debe calibrarse con una unidad de filtro representativa en la línea.

7.1.3 Termómetro.

7.1.4 Barómetro.

7.1.5 Cronómetro.

7.1.6 Varios clips de mariposas, mangueras y pinzas para hacer las conecciones necesarias.

7.2 Filtro de membrana de éster de celulosa, 0.9 micrómetros de tamaño de poro, 37 mm (milipore tipo AA o equivalente).

7.3 Material de vidrio (borosilicato). Antes de usarse, todo el material de vidrio debe ser limpiado con ácido nítrico 1:1 y enjuagarse varias veces con agua destilada.

7.3.1 Vaso de precipitado de 125 ml con vidrio de reloj.

7.3.2 Tubos de ensaye graduados de 15 ml para centrífuga.

7.3.3 Matraces volumétricos de 10 ml.

7.3.4 Matraces volumétricos de 100 ml.

7.3.5 Matraces volumétricos de 1 litros.

7.3.6 Botellas de polietileno de 125 ml.

7.3.7 El material de vidrio adicional como pipetas, pipetas volumétricas de diferentes tamaños se requerirá dependiendo del elemento a ser determinado y de las diluciones requeridas para tener las concentraciones de muestra por arriba del límite de detección y en el intervalo de respuesta lineal (ejemplo, ver tabla 2).

7.4 Parrilla calefactora (adecuada operar a 165°C)

7.5 Nido de alcance 100°C.

7.6 Equipo para el análisis.

7.6.1 Espectrofotómetro de absorción atómica con cabeza de quemadores para flamas aire - acetileno y óxido nitroso - acetileno.

7.6.2 Lámparas: de cátodo hueco y de descarga sin electrodos para cada metal y una lámpara continua (D_2 o H_2).

7.6.3 Reguladores de 2 etapas de aire, acetileno y óxido nitroso.

7.6.4 Resistencia calefactora y reóstato para el regulador de óxido nitroso (para la segunda etapa el regulador y la manguera de conección para el instrumento deben de calentarse aproximadamente a 60°C para prevenir el congelamiento).

7.7 Suministros.

7.7.1 Gas acetileno (cilindro) de un grado especificado por el fabricante del instrumento empleado. (Reemplace el cilindro cuando la presión se encuentre por debajo de los 100 psi).

7.7.2 Gas de óxido nitroso (cilindro).

7.7.3 Suministro de aire con un mínimo de presión de 40 psi filtrado para remover aceite y agua.

8. Reactivos

8.1 Pureza. Reactivos Químicos grado analítico ACS (American Chemical Standard) o su equivalente deben ser usados en todas las pruebas. Con respecto al agua debe usarse agua bidestilada o equivalente. Tener cuidado con la selección de reactivos y en seguir esencialmente las precauciones que se mencionan cuando se van a obtener valores bajos del blanco.

8.2 Acido nítrico concentrado (68-71%), redestilado, con gravedad específica de 1,42.

8.3 Acido nítrico al 10%.

8.4 Las cantidades de disolución estándar base (1000 μg/ml) para cada metal en la tabla 1, deben estar preparadas comercialmente o siguiendo las recomendaciones de los fabricantes de los instrumentos a usar.

8.5 Nitrato de lantanio hexahidratado (La $(NO_3)_3$ 6 H_2O).

8.6 Nitrato de cesio (Cs NO_3).

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Antes de comenzar a utilizar el material del vidrio se debe limpiar con una solución de HNO_3 1:1, enjuagarse varias veces con agua destilada y secar, si persiste algún residuo químico muy difícil de limpiar, lavar con una solución saturada de dicromato de sodio preparada con ácido sulfúrico concentrado.

NOTA: No usar esta solución para el análisis con cromo, utilizar potasa alcohólica, enjuagar perfectamente con agua tibia de la llave y posteriormente con agua desionizada, en ese orden y después secar.

9.1.2 Una vez usado todo el material de vidrio se remoja en una solución con detergente neutro para quitar los residuos químicos y grasos.

9.2 Colección y envió de muestras.

9.2.1 Las partículas de materia en el ambiente y los polvos y humos industriales se muestrean con filtros de membrana de celulosa. La velocidad de flujo de la muestra se monitorea con un rotámetro (13.5) calibrado o su equivalente. La velocidad de flujo, temperatura ambiente y presión barométrica deben registrarse al comienzo y final de la recolección de muestras.

9.2.2 Para el muestreo personal, se usan portafiltros de 37 mm de diámetro. Las bombas de muestreo personal para este método se operan a 1.5 lpm, (se puede usar también el muestreo de área tomando en cuenta los cambios pertinentes). En general, un muestreo de 1 a 2 horas a 1.5 lpm proveerá de suficiente muestra para detectar los elementos buscados en el aire a concentraciones de 0.2 del LMPE.

9.2.3 Después de que se ha completado la recolección de muestras, tape los extremos abiertos del cartucho de portafiltros y envíe esta unidad de muestreado al laboratorio. Deben evitarse las pérdidas de la muestra debidas a la sobrecarga (>2 miligramos).

9.2.4 Las muestras de los filtros deben sellarse en portafiltros de plástico individuales para su posterior almacenamiento y envío.

9.3 Preparación de las muestras.

9.3.1 Las muestras y los blancos (un mínimo de un filtro de blanco por cada 10 filtros de muestra) son transferidas a un vaso de precipitado limpio de 125 mililitros y se le agregan 6 ml de HNO_3. Cada vaso de precipitado se cubre con un vidrio de reloj y se calienta en una parrilla a 165°C dentro de una campana de extracción hasta que se disuelva la muestra y se produzca la solución ligeramente amarilla. Aproximadamente serán suficientes 4 horas de calentamiento para la mayoría de las muestras recolectadas del aire. Sin embargo, adiciones subsecuentes de HNO_3 pueden necesitarse para completar la digestión y destrucción de altas concentraciones de material orgánico y bajo estas condiciones, se necesitarán tiempos de digestión mayores. Una vez que se ha completado la digestión, como lo indica la solución clara en el vaso de precipitado se quita el vidrio de reloj y se enjuaga con HNO_3 al 10% dejando caer el lavado dentro del vaso de precipitado que contiene la muestra. Los vasos de precipitado se colocan entonces en un baño de vapor a 100°C y se deja a sequedad.

9.3.2 Una vez que la muestra está seca, enjuague las paredes del vaso de precipitado con 3 a 5 ml de HNO_3 al 10% y caliente a 100°C durante 5 minutos para solubilizar los residuos. Esta solución es transferida cuantitativamente con HNO_3 al 10% a un matraz volumétrico de 10 ml. Si para alguno de los elementos que se están determinando se necesita usar la solución amortiguadora ionizante, se agregan 0.2 ml de cesio a una concentración de 50 mg/ml al matraz volumétrico (ver tabla 1 nota d). Si para alguno de los elementos que se están determinando se necesita usar el agente liberante, se agregan 0.2 ml de lantano con una concentración de 50 mg/ml al matraz volumétrico (ver tabla 1 nota e). Las muestras se diluyen posteriormente en volumen con HNO_3 al 10%.

9.3.3 La solución de 10 ml puede ser directamente analizada para un elemento de muy baja concentración en la muestra. Las alícuotas de esta solución pueden diluirse a un volumen apropiado para los otros elementos de interés presentes en la muestra a altas concentraciones, (se requieren aproximadamente 2 ml de solución para cada elemento que va a ser analizado). El factor de dilución dependerá de la concentración de los elementos en la muestra que van a ser determinados por este procedimiento.

9.4 Análisis de las Muestras.

9.4.1 Mantenga los instrumentos operando a condiciones normales como lo recomienda el fabricante. Los instrumentos deben colocarse a la máxima intensidad de radiación para la longitud de onda dada para cada elemento a determinar en la tabla 1.

9.4.2 Las soluciones estándar deben de semejarse a la matriz de muestra tanto como sea posible y deben de correrse por duplicado. Las soluciones estándares de trabajo, preparadas diariamente, son aspiradas en la flama registrándose su absorbancia. Prepare una curva de calibración como se describe en la sección 10.2.3, (todos los productos de combustión de la flama de absorción atómica deben quitarse por exhaustión a través del uso de un buen sistema de separación de ventilación por flama).

9.4.3 Cada filtro de blanco debe de manejarse y hacerse pasar por el mismo procedimiento cada vez que las muestras son analizadas.

9.4.4 Aspirar directamente las muestras diluidas apropiadas dentro del instrumento y registrar la observancia para la comparación con estándares. La absorbancia debe estar arriba del intervalo de calibración, diluya una alícuota apropiada a 10 ml. Aspire agua entre cada muestra. Un intervalo medio del estándar debe aspirarse con la suficiente frecuencia (por ejemplo uno cada 5 muestras) para asegurar la exactitud de la determinación de la muestra. Hasta donde sea posible todas las determinaciones deben basarse en análisis con réplica.

10. Estándares y calibración

10.1 Supresores de la ionización y de las interferencias químicas.

10.1.1 Solución de Lantanio (50 mg/ml). Disolver 156,32 g de nitrato de lantanio ($La\ NO_3)_3\ 6H_20$) en HNO_3 al 2% (V/V). Diluir a volumen en un matraz volumétrico de 1 litros con HNO_3 al 2% (V/V). Si se almacena dentro de una botella de polietileno la solución permanece estable durante por lo menos un año.

NOTA: Se puede utilizar una sal alternativa de lantanio que cumpla con estas características para obtener la concentración recomendada.

10.1.2 Solución de Cesio (50 mg/ml). Disolver 73,40 g de nitrato de cesio ($CsNO_3$) en agua destilada. Diluir a volumen con agua destilada en un matraz volumétrico de 1 litro. Si se almacenan dentro de una botella de polietileno la solución permanece estable durante por lo menos un año.

10.2 Soluciones Estándares de los Metales.

10.2.1 Estándares diluidos (100 microgramos de metal/ml). Pipetear 10 ml de las disoluciones estándar base (100 microgramos de metal/ml; en 8.6) en un matraz volumétrico de 100 ml, agregar 10 ml de HNO_3 y diluir a volumen con agua destilada. Prepare cada semana estos estándares. (**NOTA:** Los estándares de plata deben de almacenarse en botellas color ámbar lejos de la luz directa).

10.2.2 Estándares de Trabajo. Se preparan estándares de trabajo para cada metal de interés por dilución de los estándares diluidos en 10.2.1 o de los estándares de la cantidad sobrante en 8.3 de tal manera que la concentración final del ácido sea la misma para las muestras y los estándares (por ejemplo en la mayoría de los casos HNO_3 AL 10% V/V). Se agrega lantanio o cesio a las muestras y estándares como se indica en la tabla 1 de tal forma que la concentración final sea de 1000 microgramos de la o Cs/ml. Las concentraciones de los estándares de trabajo deben de cubrir el intervalo para el metal de interés (ver tabla 2). Prepare éstas soluciones diariamente.

10.2.3 Las soluciones estándares se aspiran en la flama y se registra su absorbancia (o concentración). Si el instrumento usado registra transmitancia, estos valores deben de ser convertidos en absorbancia. Se elabora una curva de calibración graficando unidades de absorbancia contra la concentración del metal. La mejor curva (calculada por el método de los mínimos cuadrados o regresión lineal) se ajusta a los datos de los puntos. Esta línea o la ecuación describiendo la línea se usa para obtener la concentración del metal en las muestras que se analizan.

10.2.4 Para asegurar que el procedimiento de preparación se sigue adecuadamente, filtros de membrana se adicionan con cantidades conocidas de los elementos que van a ser determinados al añadir cantidades apropiadas de los estándares descritos y se les hace pasar a través del proceso descrito. Se determina la cantidad de metal y se calcula el porciento de recuperación. Estas pruebas darán datos de precisión y recuperación para el procedimiento conforme se realiza en el laboratorio para los compuestos solubles de los elementos que van a ser determinados.

10.2.5 Análisis por el método de adiciones estándar. Para checar las interferencias, las muestras son inicial y periódicamente analizadas por el método de adiciones estándares y los resultados son comparados con aquellos obtenidos por la determinación analítica convencional. Para este método, la muestra se divide en tres alícuotas de 2 ml cada una. Se añade a una de las alícuotas una cantidad de metal aproximadamente igual a la de la muestra. A otra de las alícuotas se le agrega dos veces esta cantidad; (las adiciones se pueden realizar por la técnica de micropipetado de manera que el volumen no exceda el 1% del volumen original de la alícuota, ejemplo, 10 μl y 20 μl añadidos a la alícuota de 2 ml). Se analizan las soluciones y se leen las absorbancias graficándolas contra el metal añadido a la muestra original. La línea obtenida de la gráfica se extrapola a una absorbancia de cero y la intersección con el eje de la concentración se toma como la cantidad de metal en la muestra original en 10.2. Si el resultado de esta determinación no concuerda con el 10% de los valores obtenidos con el procedimiento en 10.2.3, se indica la presencia de una interferencia y deben utilizarse las técnicas de adición estándar para el análisis de muestra.

11. Cálculos

11.1 El volumen corregido recolectado por el filtro se calcula promediando las velocidades de flujo al inicio y al final del muestreo, convirtiendo a metros cúbicos multiplicando por el tiempo de recolección de muestra. La fórmula para este cálculo es:

$$V = \frac{(F_B + F_E)(t)}{2000}$$

donde:

V es el volumen de la muestra (m^3)

F_B es la velocidad de flujo al comienzo de la recolección de la muestra (litros/min.)

F_E es la velocidad de flujo al final de la recolección de la muestra (litros/min.).

t es el tiempo de recolección de la muestra (minutos).

11.2 Después de que se realiza la corrección necesaria para el blanco, las concentraciones de los metales se calculan multiplicando los microgramos de metal por ml en la alícuota de muestra por el volumen de la alícuota y dividiendo por la fracción que representa la alícuota en la muestra total y el volumen de aire recolectado por el filtro:

$$\frac{\text{g de meta}}{m^3} = \frac{(C)\ (V_A) - B}{(V)\ (F)}$$

donde:

C s la concentración (microgramos de metal/ml) en la alícuota

V_A es el volumen de la alícuota (mililitros)

B es el total de microgramos de metal en el blanco.

F es la fracción de la muestra total en la alícuota usada para las mediciones (adimensional).

V es el volumen de aire muestreado (m^3)

12. Bibliografía

12.1 Slavin, W., Atomic Absorption Spectroscopy, Interscience Publishers New York, 1986.

12.2 Ramírez-Muñoz, J., Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, New York, 1968.

12.3 Dean, J.A. and T. C. Rains, Eds., Flame Emissions and Atomic Spectrometry: Volumen 1, Theory, Marcel Dekker, New York, 1969.

12.4 Winefordner, J.D., Ed., Spectrochemical Method of Analysis, Jhon Wiley & Sons, Inc., 1971.

12.5 Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1971.

12.6 Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut, 1976.

12.7 Belcher, C.B., R.M. Dagnall and T.S. West, An Examination of the Atomic Absorption Spectroscopy of Silver, Talanta 11:1257, 1964.

12.8 Mulford, C.E., Gallium and Indium Determinations by Atomic Absorption, AT. Abasorp. Newsl. 5:28, 1966.

12.9 Robinson, J.W., Atomic Absorption Spectroscopy, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966.

12.10 Analytical Data for Elements Determined by Atomic Absorption Spectroscopy, Varian Techtron, Walnut Creek, California, 1971.

12.11 Detection limits for Model AA-5 Atomic Absorption Spectrophotometer, Varian Techtron, Walnut Creek, California, 1971.

12.12 Collaboratie Testing of NIOSH Atomic Absorption Method, Final Report, NIOSH Contract No. 210-76-0151, HEW, NIOSH, DPSE, October, 1978.

PROCEDIMIENTO 053: DETERMINACION DE POLVOS TOTALES EN AIRE-METODO DE DETERMINACION GRAVIMETRICA.

1. Especificaciones

a) sustancia: polvo (polvo: partículas sólidas suspendidas en el aire, cuyo tamaño es menor a 10 mm, siempre y cuando su contenido de sílice (cuarzo) sea menor al 1% y contenga sustancias no tóxicas);

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.2 a 0.3 mg por muestra;

d) volumen mínimo: 25 litros a 15 mg/m^3;

e) volumen máximo: 133 litros a 15 mg/m^3;

f) procedimiento: determinación gravimétrica por diferencia de peso (peso del filtro);

g) precaución: la penetración de polvo a los pulmones no debe ser mayor al 1% en cantidad de cuarzo.

NOTA: ejemplos de sustancias incluidas en polvos totales: oxido de boro y polvos peligrosos incluyendo aluminio, carbonato de calcio, celulosa (fibras de papel), mezclas de glicerina, caliza, polvos que no sean solubles en el sistema respiratorio, etc.

2. Principio del método

2.1 Preparación de filtros. Mantener los filtros secos y las almohadillas dentro del desecador por lo menos 15 minutos, dependiendo de las condiciones ambientales se aumentará el tiempo.

2.2 Quitar la cubierta del desecador y colocar los filtros en la cámara ambiental durante una hora.

2.3 Numerar las almohadillas con una pluma de punta redonda y colocarlas numeradas hacia abajo en el fondo de la sección del cartucho de portafiltros.

2.4 Pesar los filtros en la cámara ambiental. Registrar la tara del filtro, W (mg) según el siguiente procedimiento:

a) ajustar la balanza en ceros antes de cada pesada;

b) asir el filtro con pinzas (fórceps de nylon si se hacen análisis posteriores);

c) pasar el filtro a través de una fuente de radiación antiestática. Repetir este punto si el filtro no se libera fácilmente de los fórceps o si el filtro atrae al plato de la balanza. La electricidad estática puede causar errores en la lectura de los pesos;

2.5 Colocar los filtros pesados sobre almohadillas en las secciones del fondo de cartucho del portafiltros y dejarlos un tiempo adicional de 8 a 16 horas en la cámara ambiental.

2.6 Volver a pesar los filtros. Si esta medida de peso difiere por más de 0.01 mg de la primera medida obtenida en 2.4, se descartará el filtro.

NOTA: insertar una varilla a través del agujero en la salida de la sección del fondo del cartucho de portafiltros para levantar la almohadilla de manera que el filtro pueda asirse con fórceps.

2.7 Montar o ensamblar los filtros en el cartucho del portafiltros y cerrar de tal manera que no ocurra ninguna fuga alrededor del filtro. Colocar una banda pequeña de celulosa alrededor del filtro, dejar que seque y marcarlo con el mismo número que la almohadilla.

3. Intervalo y sensibilidad

Este método fue validado en el intervalo de 8 a 20 mg/m^3 para una muestra de aire de 100 litros. Este método determina la concentración total de masas y de polvos contaminantes volátiles, no respirables a la que un trabajador está expuesto.

4. Precisión

La precisión del método depende de que la balanza cuente con una sensibilidad de 0.01 mg o mejor. Es importante utilizar la misma balanza antes y después de la recolección de muestras.

5. Interferencias

5.1 Se pueden presentar interferencias por la presencia de otras materias orgánicas (cenizas).

5.2 No se registraron interferencias significativas.

6. Ventajas y desventajas del método

Los instrumentos de lectura directa e impactores pueden ser usados para recolectar las muestras de polvos totales, pero éstos tienen limitaciones para el muestreo personal.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Cámara ambiental a humedad y temperatura constantes (ejemplo 20°C ± 0.3°C y 50% ± 5% de humedad relativa).

7.2 Muestreador: filtro hidrofóbico de membrana de PVC de 37mm, 2 a 5 micras de tamaño de poro o equivalente y almohadillas de celulosa para soportes en un cartucho de portafiltros de 37 mm.

7.3 Bomba de muestreo personal, calibrada de 1,5 a 2 litros/min, con tubos flexibles para conexión.

7.4 Balanza analítica capaz de contar con una sensibilidad 0.01 mg o mejor.

7.5 Desecador.

7.6 Neutralizador de estática o equivalente.

7.7 Banda de celulosa para filtros.

7.8 Espátula.

7.9 Pinzas (fórceps de nylon en el caso de que se realicen varios análisis).

7.10 Filtros.

7.11 Almohadillas.

8. Procedimiento

8.1 Calibración de la bomba de muestreo personal: cada bomba de muestreo personal debe ser calibrada con una muestra representativa en línea. Muestrear a una velocidad de flujo de 1.5 a 2 l/min. No exceder una carga total del filtro de aproximadamente 2 mg de polvos totales.

8.2 Preparación de la muestra.

8.2.1 Limpiar el polvo de la superficie externa del cartucho del portafiltros y humedecer con una toalla de papel para minimizar la contaminación. Deseche la toalla de papel.

8.2.2 Quitar los tapones superior e inferior del cartucho de un desecador por lo menos durante 15 minutos, seguido de su estabilización en la cámara ambiental durante por lo menos una hora.

8.2.3 Quitar la banda del cartucho, abrir el cartucho y quitar el filtro. Manejar cuidadosamente los filtros por la orilla para evitar pérdidas de polvo.

NOTA: Si el filtro se fija o adhiere por debajo de la parte superior del cartucho, levantarlo cuidadosamente usando la punta de una espátula. Esto debe hacerse cuidadosamente o de otra manera el filtro se romperá.

9. Calibración

9.1 Ajustar en ceros la balanza analítica antes de cada pesada. Use la balanza analítica para pesar los filtros antes y después de la recolección de muestras. Mantenga la balanza en buen estado.

9.2 Tomar de 2 a 4 réplicas de muestra para cada lote o campo de muestras para asegurar la calidad en los procedimientos de muestra. El juego de réplica de muestras debe ser o estar expuesto al mismo tipo de polvo del medio ambiente, tanto en la cámara de polvo del laboratorio como en el campo. Las muestras de control de calidad deben ser tomadas con el mismo equipo, procedimiento y personal usado en las muestras de campo de rutina. La desviación normal evaluada de estas réplicas debe registrarse en la carta de control. Se debe tomar una acción correctiva cuando la precisión esté fuera de control.

10. Medición

Pese cada filtro, incluyendo los blancos de campo. Registre el peso W2 (mg) después del muestreo además de su tara correspondiente. Anotar cualquier hecho notable acerca del filtro (como por ejemplo sobrecarga, fuga, humedad, rompimiento, etc.).

11. Cálculos

11.1 Calcule la concentración de polvos totales C (mg/m^3), en el volumen de aire muestreado.

$$C = \frac{(W2 - W1) + B}{V} \quad \left(\frac{mg}{m^3}\right)$$

donde:

W1 es la tara del filtro antes de muestrear en mg.

W2 es el peso de la muestra contenida en el filtro después de muestrear, en mg.

B es el promedio total de los filtros de los blancos entre la tara y el peso de la muestra después de muestrear, en mg.

V es el volumen de aire en litros.

12. Bibliografía

12.1 NIOSH, Manual of Analytical Methods, 0500, 5000, 2nd ad., V.S. 5349, U.S. Department of Health, Education and Walefare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977)

12.2 NIOSH Criteria for a Recommended Standard. Ocupational exposure to fibrous glass, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-152, 119-142 (1977).

12.3 Documentation of the NIOSH Validation Tests, 5262 y 5349, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977).

12.4 TLVs - Threshold Limit Values for 1983-1984, Apendix D, ACGIH, Cincinnati, Ch (1983).

12.5 Unpublished data from Non-Textil Cotton study, NIOSH/DROS/EIB.

PROCEDIMIENTO 054: DETERMINACION DE ACETATO DE VINILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: acetato de vinilo;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.5 a 10.0 mg/m^3;

d) precisión (CV_T): 0.08;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue válido en el intervalo de 0.5 a 10 mg/m^3, a temperatura y presión atmosférica de 293 K (20°C) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 3 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 8 mg de acetato de vinilo, en una atmósfera de prueba con 10 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire, y era muestreada con una velocidad de flujo 0.1 litros/min, durante 30 min; en ese momento la concentración de acetato de vinilo en el efluente fue menor de 5% de la concentración en el afluente.

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es muy alta, se debe reducir el volumen de la muestra.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total (CV_T) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 0.5 a 10 mg/m^3 fue de 0.08. Este valor corresponde a 0.2 7 mg/m^3 de desviación estándar de la atmósfera
de prueba.

4.2 El valor promedio obtenido, usando el método analítico y de muestreo total fue 10% más bajo que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia

entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de las concentraciones "reales" experimentalmente encontradas. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencia

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido, este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas.

6.2.1 La cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra.

6.2.2 La precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene
100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo
de 1 l/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón, si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparación de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Helio purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Acetato de vinilo grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración del flujo de la bomba personal de muestreo: cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cercano posible a la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros, con un flujo de 0.1 litro/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de $\pm$ 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registrar la altitud con respecto al nivel del mar.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben ser empacados adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis: a cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3

con tapón. El material de separación se quita y desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras: previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 120 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

a) flujo del gas de arrastre (He) de 33 ml/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 300 cm^3/min;

d) temperatura del inyector a 433 K (160 °C);

e) temperatura del detector de 433 K (160 °C);

f) temperatura en la columna de 353 K (80 °C).

(*) **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección:

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros de disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra, y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por el punto de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área: el área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe más adelante (ver 10).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación: la eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote: el carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada, con una jeringa en microlitros, al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias.

Cuando se utiliza un inyector de muestras automático puede adaptarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestreador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra.

Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración arriba mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto en 1 cm^3 de sulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{Peso promedio recuperado en mg}}{\text{Peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11.4 para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa de microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área del pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área del pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen; debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Dividir el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg corregidos}\,(1000)\ (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25 °C y 760 mmHg).

$$ppm = (mg/m^3)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra (mmHg)

T es la temperatura (° C) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (mmHg)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. No. 278.

PROCEDIMIENTO 055: DETERMINACION DE DIMETIL AMINA EN EL AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Introducción

a) sustancia: dimetil amina;

b) medio: aire;

c) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.062;

d) intervalo: de 7.02 a 29.5 mg/m^3;

e) procedimiento: adsorción en sílica-gel, desadsorción con 0.2 N H_2SO_4 en 10% de metanol, cromatografía de gases.

NOTA: las determinaciones que se realicen deberán tener en cuenta las condiciones de presión y temperatura existentes en el lugar de la medición, para posteriormente corregir por temperatura y presión a las condiciones normales (25°C y 760 mmHg).

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo de sílica-gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapa, y la sustancia a analizar se desadsorbe con H_2SO_4 0.2 N en metanol al 10%.

2.3 Se determina el área de pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para dimetil amina en un intervalo de 7.02 a 29.5 mg/m^3 a una presión atmosférica de 758 mmHg y una temperatura de 28.5 °C, usando 50 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (50 litros) el intervalo probable de uso de este método es de 3.6 a 54 mg/m^3. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica-gel. Esta capacidad varía con la concentración de dimetil amina y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró al menos 1.94 mg de dimetil amina retenida cuando se muestreó una atmósfera con una gran cantidad de contaminante, por lo que en este tipo de casos debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de muestreo y análisis total en el intervalo de 7.02 a 29.5 mg/m^3 fue de 0.062. Este valor corresponde a una desviación patrón de 1.1 mg/m^3 al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el método de análisis y de muestreo total fueron 1.1% más bajos que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "real" y encontrada no representa sesgos entre el método de muestreo y el de análisis, pero sí una variación al azar (random) de las concentraciones reales experimentalmente encontradas. Por lo tanto, no se aplica ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Por la alta afinidad de la sílica-gel con la humedad del aire, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Este efecto es importante cuando no hay evidencia de condensación en el tubo de sílica-gel.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, deben ser transmitidas con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de operación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de sílica-gel excede del 25% a la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso por lo que la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de muestreo: son tubos de vidrio de 7 cm de longitud con ambos extremos sellados a la flama, con un diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de sílica-gel de mallas 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. La sección anterior contiene 150 mg de sílica-gel, la sección posterior contiene 75 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.83 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con polietilenglicol compuesto con masa molecular promedio de 15,000 (G16 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 4% e hidróxido de potasio (KOH) al 0.8% sobre carbón grafitado con área nominal de 100 m^2/g (S12 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 60/80.

7.5 Un integrador electrónico u otro método conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 microlitros y otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaño conveniente para hacer soluciones patrón.

7.10 Tapones de plástico.

8. Reactivos

8.1 H_2SO_4 0.2 N en metanol al 10% (10 partes de metanol + 90 partes de agua).

8.2 Hidróxido de potasio 0.3 N.

8.3 Dimetil amina al 99%.

8.4 Dimetil amina hidroclorada grado reactivo.

8.5 Nitrógeno prepurificado.

8.6 Alcohol isopropílico.

8.7 Hidrógeno prepurificado.

8.8 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material. Todo el material de vidrio utilizado para el análisis en laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de sílica-gel representativo en línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se utiliza como respaldo para asegurar que la sección frontal no se ha saturado.

9.3.3 El tubo de muestreo se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través de la sílica-gel.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 50 litros, obtenida a un flujo de un litro por minuto o menos. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de sílica-gel son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de 10 muestras tomar un tubo que haya sido sujeto exactamente al mismo manejo que los demás usados en la recolección, excepto que no se haya muestreado aire a través de él. Etiquetar este tubo como blanco.

9.3.9 Los tubos de sílica-gel tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados para minimizar roturas durante su traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar en un contenedor de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de muestra.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de la sílica-gel y se abre por ruptura. La sílica-gel de la sección mayor es transferida al contenedor de muestra de 2 ml con tapón. La sección de espuma separadora se remueve y se deshecha, la segunda sección de sílica-gel se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se colocan alícuotas de 1 ml de H_2SO_4 0.2N en metanol al 10% en cada contenedor de muestra. La desadsorción debe ser hecha durante 3 horas usando un baño ultrasónico.

El agua en el baño ultrasónico debe calentarse de 50 a 60°C durante el periodo de desadsorción. Por esto los frascos deben ser tapados para minimizar las pérdidas por volatilización.

9.4.3 Neutralización de las muestras:

a) permitir que las partículas de sílica-gel se estabilicen por unos minutos;

b) tomar una alícuota de 500 microlitros para limpiar las partículas que se encuentran en las paredes y transferir 1 ml a un frasco con tapón de teflón. La jeringa de 500 microlitros es recomendada para minimizar los disturbios de la sílica-gel asentada y transferir movimientos a estas partículas;

c) añadir 500 microlitros 0.3 N de KOH.

NOTA: Si se usa el método del patrón interno adicionar el patrón interno a la solución 0.3 N de KOH.

9.4.4 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 30 ml/m (24 psig);

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 ml/m (24 psig);

c) (*) flujo de aire al detector de 300 ml/m (50 psig);

d) temperatura del inyector a 388 K (115°C);

e) temperatura del detector de 473 K (200°C);

f) temperatura en la columna de 333 K (60°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

*__NOTA:__ En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.5 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con disolvente. La jeringa de 10 ml, primero es lavada con disolvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hace pasar dentro de la jeringa 1 ml de disolvente para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado, la aguja se remueve del disolvente y el émbolo es jalado unos 2 ml para separar la cantidad de disolvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 1 ml, tomando en cuenta el volumen de la aguja ya que la muestra será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra y previo a la inyección el émbolo se jala 1.2 ml para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe 1 ml en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.6 Medición de área. El área de pico de la muestra se mide por un integrador electrónico o por alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de sílica-gel a otro, de este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Se usan tubos de sílica-gel conteniendo sólo la primera sección (aproximadamente 150 mg), estos tubos de sílica-gel deben provenir del mismo lote de aquellos usados en la obtención de muestras. Una cantidad conocida de gas de dimetil amina es inyectada directamente dentro de los tubos de sílica-gel con una jeringa de inyección de gas de capacidad apropiada y el tubo se tapa completamente con tapones de plástico.

La cantidad inyectada es equivalente a la presente en 50 litros de aire al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia). Se dejan reposar los tubos por lo menos durante doce horas para asegurar una desadsorción completa del compuesto a analizar en la sílica-gel. Se considera a estos tubos como muestras.

Paralelamente se debe de utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y se analizan de la manera descrita en 9.4.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en la sílica-gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/2 ml de disolvente, porque las muestras son desadsorbidas y diluidas en esta cantidad de disolvente. La dimetil amina hidroclorada se usa para preparar las soluciones patrón pesando cantidades de dimetil amina hidroclorada conocidas, las cuales deben corresponder a la concentración deseada de dimetil amina y disolviendo el compuesto en una mezcla 1 a 1 con H_2SO_4 0.2 N en metanol al 10% y solución de KOH 0.3 N.

Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, son preparadas y analizadas bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/2 ml contra área de pico. Para el método patrón interno usado fue aproximadamente 70 de la concentración del doble del patrón. La concentración del compuesto a analizar en mg/ml se gráfica contra el porcentaje del área del compuesto a analizar del patrón interno.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que las muestras.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva patrón está en base a mg por 2 ml de disolvente y el volumen de muestra inyectado es igual al volumen de los patrones.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (veáse 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg muestra corregidos:

$$\text{mg muestra corregidos} = \frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3:

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg corregidos}(1000)\ (\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es en ppm (corregidos a condiciones normales de temperatura 298 K (25°C) y presión 101.32 kPa (760 mmHg):

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{60}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado

T es la temperatura (°C) del aire muestreado

24.45 es el volumen molar (1/mol) a 25 °C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

12. Bibliografía

Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No. CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 056: DETERMINACION DE ANHIDRIDO MALEICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: anhídrido maléico;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.1 a 2 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.06;

e) procedimiento: adsorción de carbón activado.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 0.1 a 2 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 293 K (20 ºC) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 360 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 0.25 mg de anhídrido maléico, cuando la atmósfera de prueba contenía 2 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire, y era muestreada con una velocidad de flujo de 1.5 litros/min durante 240 min; en ese momento la concentración de anhídrido maléico en el efluente fue menor de 5% de la del afluente.

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 0.1 a 2 mg/m^3 fue de 0.06. Este valor corresponde a 0.25 mg/m^3 de desviación estándar de la atmósfera de prueba.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 5% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" pueden no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 5% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, un diámetro externo de 6 mm y un diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1.5 litros/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de sílice fundida de 5 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interior, con recubrimiento interior de 2.65 μm de goma de dimetilpolisiloxano (G2 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Anhídrido maléico, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material. Todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo. Cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad de su diámetro interno.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible a la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 360 litros, con un flujo de 1.5 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosférica durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa registre la altitud con respecto al nivel del mar.

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras. A cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha.
El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado.

Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo trabajo con disulfuro de carbono debe realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 240 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 20 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 300 cm^3/min;

d) temperatura del inyector a 223 K (150°C);

e) temperatura del detector de 573 K (300 °C);

f) temperatura en la columna de 203 K (130 °C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

*__NOTA:__ En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4, 9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más de 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área. El área de pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada.

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático puede adaptarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestreador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración antes mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto en 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizando.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$E.D = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa
en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas del mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso en mg de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen, debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver sección 11.5.2.) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{mg corregidos (1000) (litros/m}^3\text{)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración en ppm (corregido a las condiciones normales de 25 °C y 760 mmHg).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{60}{P}\right)\left(\frac{+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra (mmHg)

T es la temperatura (°C) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH No. 302

PROCEDIMIENTO 057: DETERMINACION DE ISOPROPANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: isopropanol;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 440 a 2500 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.64;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 440 a 2,500 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica, de 293 K (20°C) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 3 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 2 mg de isopropanol cuando la atmósfera de prueba contenía 2500 mg/m^3 de dicha sustancia en el

aire, y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.2 litros/min, durante 30 minutos; en ese momento la concentración de isopropanol en el efluente fue menor de 10% (ver 9.2).

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 400 a 2500 mg/m^3 fue de 0.64. Este valor corresponde a 0.26 mg/m^3 de desviación estándar de la atmósfera de prueba.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 10% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" pueden no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal. Calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene
100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícia blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Helio purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Isopropanol, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo: cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros, con un flujo de 0.2 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosférica durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel del mar (ver 11.7).

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis. A cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y se desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferencia a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado.

Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 120 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 30 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 300 cm^3/min;

d) temperatura del inyector a 473 K (200 °C);

e) temperatura del detector de 573 K (300 °C);

f) temperatura en la columna de 343 K (70°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

(*) **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección. Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra, y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más de 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área. El área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 11.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el

porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático puede adaptarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestreador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia del LMPE) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 11.4. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración mencionados, inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizando.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11.4 para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 11.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{60}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra (mmHg)

T es la temperatura (ºC) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (mmHg)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH.

PROCEDIMIENTO 058: DETERMINACION DE FTALATO DE OCTILO (FTALATO DE DI 1-2 ETIL HEXILO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: ftalato de octilo (ftalato de di 1-2 etil hexilo);

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.5 a 10.0 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.06;

e) procedimiento: adsorción en carbón, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar de desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 0.5 a 10 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica, de 293 K (20 °C) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 30 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 9.5 mg de ftalato de octilo cuando la atmósfera de prueba contenía 10 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire y era muestreada con una velocidad de flujo de 1 litro/min, durante 30 minutos; en ese momento la concentración de ftalato de octilo en el efluente fue menor de 5% (ver 7.2).

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 0.5 a 10 mg/m^3 fue de 0.06. Este valor corresponde a 0.29 mg/m^3 de desviación estándar de la atmósfera
de prueba.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 8% más limitadas que las de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia ente las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se absorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información debe registrarse junto con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas del método

6.1 El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 8% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe posibilidad de pérdida de la muestra;

b) precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal: calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final de tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg, utilizando un flujo
de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 2 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra silicea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Ftalato de octilo (ftalato di 1-2-etil hexilo), grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo: cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 30 litros, con un flujo de 1 litro/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel

del mar
(ver 11.6)

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis: a cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón.
El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras: previo al análisis, se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 120 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (helio) de 30 cm^3/min.

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min.

c) (*) flujo de aire al detector de 300 cm^3/min.

d) temperatura del inyector a 573 K (300 °C).

e) temperatura del detector de 573 K (300 °C).

f) temperatura en la columna de 473 a 523 K (de 200 a 250 °C) o las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares

(*) **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento deberá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área.

El área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe adelante (ver 11.4).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación: la eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote: el carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático, los tubos de carbón deben taparse con teflón y utilizarse en lugar de los tubos de vidrio. Se preparan 6 tubos a cada uno de los niveles (0.5,1 y 2 veces el LMPE) son preparados de la misma manera y se dejan colocados en posición vertical por lo menos durante doce horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. En paralelo, un tubo de referencia debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 11.4. Los otros estándares son preparados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$E.D. = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado de compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 13.4 para corregir pérdidas por desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen gráficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el extremo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso en mg de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen, debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 13.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25ºC y 760 mmHg)

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\cdot\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra en mmHg

T es la temperatura (ºC) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 ºC y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH, Método No. S 40.

PROCEDIMIENTO 059: DETERMINACION DE METILAMINAS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: metilamina alifática (metilaminas mono, di y tri);

b) medio: aire;

c) intervalo: de 6.25 a 39.3 mg/m^3 (MMA), de 10.96 a 66.86 mg/m^3 (DMA), de 13.20 a 85.4 mg/m^3 (TMA);

d) coeficientes totales de exactitud: $\pm$ 9.1452% MMA, $\pm$ 8.8362% DMA, $\pm$ 5.4294% TMA;

e) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.07502 MMA, 0.06903 DMA, 0.04193 TMA;

f) volumen de muestreo: de 40 a 50 litros;

g) procedimiento: adsorción en sílica gel, desadsorción con solución de 1N de NaOH, cromatofrafía de gases.

2. Principio del método

2.1 Las metilaminas son adsorbidas en un tubo de sílica-gel. Cada sección del tubo de sílica-gel se desadsorbe con ayuda de NaOH 1N y la muestra se separa en un sistema cromatográfico adecuado. La

señal es obtenida mediante un detector de ionización de flama siendo proporcional a la concentración en el intervalo elegido.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Los intervalos de este método son establecidos para las concentraciones ponderadas en el tiempo máximas y mínimas a 50 litros de aire muestreado.

Límites inferiores: 6.25 mg/m^3 para MMA

10.96 mg/m^3 para DMA

13.20 mg/m^3 para TMA

Límites superiores: 39.80 mg/m^3 para MMA

66.80 mg/m^3 para DMA

85.40 mg/m^3 para TMA

4. Precisión y exactitud

4.1 Los coeficientes de variación ($\overline{CV_T}$) para el total de los análisis realizados en los intervalos de concentración dichos anteriormente son de: 0.07502 para la MMA; 0.06963 para la DMA y 0.4193 para la TMA.

4.2 La confiabilidad del análisis depende sobre todo de la precisión y sensibilidad de la técnica usada para cuantificar los picos o áreas de la cromatografía de gases de muestras y patrones. Los patrones cromatográficos en la columna de chromosorb 103 han dado correlaciones de 99.979% para la MMA, 99.994% para la DMA y 99.948 para la TMA a niveles de 2, 1, 1/2, 1/4, y 1/8 de la concentración ponderada en el tiempo cuando se realiza un muestreo de 50 litros.

4.3 La eficiencia de recolección o adsorción de estos agentes en la sílica-gel es de 100% en la sección principal (150 mg) cuando el flujo de aire no rebasa los 50 litros de muestreo en 8 horas (100 cm^3/min).

4.4 Las curvas de eficiencia de desadsorción deberán ser desarrolladas en cada periodo de muestreo o cuando se utilicen nuevos lotes de tubos de sílica-gel a las concentraciones ponderadas en el tiempo de 1, 1/2 y 1/4 tratando que las pruebas abarquen el mayor número de concentraciones obtenidas en los muestreos. Para esto es importante el historial del comportamiento de las muestras en periodos anteriores.

4.5 La normalización de la respuesta cromatográfica deberá ser analizada con un mínimo de 3 patrones y por un mínimo de 5 veces, para las pruebas de eficiencia de desadsorción deberán ser desarrollados a 3 niveles de concentración y repetidos por un mínimo de 5 veces.

4.6 Los niveles mínimos detectables para las condiciones dadas en el método cromatográfico, son:

para MMA de 0.019 mg

para DMA de 0.014 mg

para TMA de 0.017 mg

5. Interferencias

5.1 La sílica-gel tiene una alta afinidad por el agua, algunos vapores orgánicos no son atrapados eficientemente en presencia de alta humedad relativa. Este efecto puede ser importante aunque no exista evidencia visual de condensación de agua en el tubo.

5.2 Los siguientes compuestos fueron probados y no causaron interferencias (relativo a tiempos de retención cromatográficos):

BUTILALDEHIDO

CROTONA0LDEHIDO

BUTANOL

DIMETILFORMAMIDA

ACETATO DE VINILO

ACIDO ACETICO

DIMETILCETONA

ISOPROPANOL

TOLUENO

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

a) el método puede ser usado para el análisis simultáneo de las 3 metilaminas presentes;

b) la desadsorción y preparación de muestras para su análisis involucra procedimientos y equipos simples.

6.2 Las naminas tienden a la oxidación en la superficie del adsorbente cuando son expuestas al aire, esto es evitado por la adición rápida de la solución de NaOH 1N a las dos secciones de adsorbente que se encuentran en los frascos y sellando rápidamente el frasco de vidrio con tapón de vinil, con capa de teflón y sello de aluminio.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bombas de muestreo personal calibradas, capaces de mantener un flujo de 100 cm^3/min ± 5%.

7.2 Tubos de sílica-gel de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior. Los tubos deberán contener 2 secciones de sílica-gel de malla 20/40. La parte frontal deberá contener 150 mg y la parte posterior 75 mg, separadas por fibra de vidrio.

7.3 Las terminales de los tubos deberán ser selladas a la flama. Deberán estar provistos de tapas de polietileno para sellar los tubos después del muestreo.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con polímero de estireno con un área nominal de 15 a 25 m^2/g y superficie de carácter básico (Chormosob 103) malla 50/80.

7.5 Graficador-integrador o equivalente.

7.6 Frascos de 20 cm^3 de capacidad con tapones de vinil con capa de teflón, sellos de aluminio y una selladora para frascos.

7.7 Jeringas para cromatografía de gases de 20, 25, 50 o 100 microlitros.

7.8 Frascos de 20 cm^3.

7.9 Balanza analítica.

7.10 Estufa.

7.11 Equipo para conocer temperatura, presión y humedad relativa en el ambiente.

8. Reactivos

8.1 Monometilamina al 40%.

8.2 Dimetilamina al 50%.

8.3 Trimetilamina al 40%.

8.4 Agua bidestilada libre de aldehídos.

8.5 Disolución 1N de NaOH.

8.6 Gases para cromatógrafo: aire comprimido grado seco filtrado, hidrógeno prepurificado, nitrógeno ultra alta pureza.

NOTA: La resolución de picos adyacentes deberá tener un valor mínimo de 2.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio. Debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada y secado en estufa.

9.2 Colección y almacenamiento de muestras.

9.2.1 Inmediatamente antes del muestreo rompa las puntas de los tubos de sílica-gel para proveer una abertura de aproximadamente 2 mm de diámetro interno.

9.2.2 Colocar en posición adecuada el tubo de muestreo en la bomba (entrada de aire en la sección mayor de sílica-gel).

9.2.3 Muestrear 50 litros de aire a una velocidad de 100 cm^3/min ± 5%. Se deberán anotar las condiciones de temperatura y presión. Si observa una humedad cercana al 100% se debe, muestrear un volumen menor, lo mismo si se sospecha de una alta concentración del agente contaminante.

9.2.4 Una vez tomada la muestra quitar el tubo de sílica-gel y transportarlo con sus tapas de polietileno. Transportar las muestras al laboratorio.

9.2.5 Obtener una muestra "blanco" de un tubo que se ha manejado en las mismas condiciones que las muestras, sin hacerle pasar el flujo de aire.

9.2.6 Las muestras no deberán ser almacenadas por más de dos días.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Preparación de muestras. Transferir las secciones del tubo de sílica-gel a frascos de vidrio de 20 cm^3 de capacidad. Identificar debidamente las muestras indicando el número de muestra y sección de sílica-gel.

9.3.2 Agregar 2 cm^3 de disolución 1N de NaOH a cada sección de sílica-gel en su recipiente.

9.3.3 Mantener la muestra en contacto con disolución 1N de NaOH durante una hora como mínimo con agitación esporádica.

9.4 Condiciones cromatográficas.

a)	temperatura inyector:	150 °C (423 K);
b)	temperatura detector:	200 °C (473 K);
c)	temperatura de horno inicial:	74 °C (374 K);
d)	incremento de temperatura:	4°C/min (277 K/min);
e)	temperatura de horno final:	121 °C (394 K);
f)	tiempo inicial:	0 min;
g)	tiempo final:	3 min;
h)	tiempo de equilibrio:	1 min;
i)	flujo de aire:	300 cm^3/min;
j)	flujo de hidrógeno:	30 cm^3/min;
k)	flujo de nitrógeno:	30 cm^3/ min.

9.5 El tamaño de muestra es de 0.2 microlitros.

10. Calibración y patrones

Los patrones deberán ser preparados conteniendo todos los reactivos y disoluciones utilizados en el procedimiento y expresados en mg/2 cm^3 del patrón. Deberán prepararse como mínimo 3 niveles de concentración, los correspondientes a 2, 1 y 1/2 de las concentraciones ponderadas en el tiempo.

Establecer las curvas graficando la concentración en mg/2 cm^3 contra el área de pico cromatográfico.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso en mg/2 cm^3 en la curva de calibración respectiva graficada contra el área de respuesta. Corregir el valor por el peso obtenido en el blanco, adicionar los pesos obtenidos en las segundas secciones de las muestras para obtener el peso total de los componentes en el volumen de aire muestreado.

11.2 Dividir el peso total obtenido entre la eficiencia de desadsorción para obtener el peso de muestra corregido.

11.3 Determinar el volumen de aire (VS, en m^3) del aire muestreado a condiciones ambiente, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$VS = 10^{-3} \text{ (f) (t)} \sqrt{\frac{P1}{P2}\left(\frac{T2}{T1}\right)}$$

donde:

f es el flujo de muestra (l /min)

t es el tiempo de muestreo (min)

P1 es la presión durante la calibración del muestreo de la bomba (torr)

P2 es la presión del aire muestreado (torr)

T1 es la temperatura de calibración durante el muestreo de la bomba (K)

T2 es la temperatura del aire muestreado (K)

11.4 La concentración de los componentes en el aire muestreado expresados en mg/m^3 será:

$$mg/m^3 = \frac{\text{mg de componente corregido}}{m^3 \text{ de aire muestreado}} = \frac{mg/2\,cm^3}{(VS)\quad E.D.}$$

11.5 La concentración de los componentes en el aire muestreado expresados en mg/m^3 es:

$$ppm = \left(mg/m^3\right)\left(\frac{24.45}{P.M.}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

PM es el peso molecular del agente contaminante

T es la temperatura en °C de aire muestreado

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

Pesos moleculares:

MMA = 31.06

DMA = 45.08

TMA = es de 59.11

12. Bibliografía

12.1 Methylamine & Cam 277. Jerry Dellwood. Industrial Hygiene Group Los Alamos Scientific Laboratory, NIOSH -IA-77-12.

12.2 Dimethylamine S-142. Test of validation of NIOSH. Contract No. CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 060: DETERMINACION DE 1-NAFTILAMINA Y 2-NAFTILAMINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: 1-2-naftilamina;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 4 a 70 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 9%;

e) procedimiento: recolección en filtros de fibra de vidrio y sílica gel, elusión con ácido acético en 2-propanol, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un contenedor de muestra de tres etapas, compuesto por un filtro de fibra de vidrio de alta eficiencia, seguido de dos soportes de sílica gel para recolectar aerosol y/o vapor de naftilaminas.

2.2 Transferir las secciones adsorbedoras y filtrantes del contenedor de muestra a tubos con tapones. Se desadsorben las naftilaminas con una solución de ácido acético en 1-propanol o 2-propanol. Esta solución desadsorbedora estabiliza las naftilaminas.

2.3 Inyectar una alícuota de esta solución a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 4 a 70 mg/m^3 cuando se usa 0.5 ml de solución desadsorbedora y 1 microlitro para la inyección en el cromatógrafo de gases, usando una muestra de 50 litros.

3.2 La cantidad de vapor de naftilamina retenida en el soporte primario de sílica gel, disminuye a medida que la humedad relativa del aire muestreado aumenta. Datos experimentales sugieren que para humedades mayores o menores a 80%, pueden muestrearse 100 litros de aire con pequeños riesgos de pérdidas de la muestra. Una pequeña fracción de naftilaminas puede encontrarse en el segundo soporte de sílica gel, bajo estas condiciones.

3.3 El límite de detección es de 0.01 mg por muestra.

4. Precisión y exactitud

4.1 Muestras de 1 y 2 naftilamina en filtros de sílica gel, demostraron inestabilidad a 22 °C después de 3 días. El almacenamiento de las muestras a -15 °C permitió la recuperación de por lo menos un 80% de naftilaminas después de 3 semanas.

4.2 La precisión del método analítico para 1-naftilamina a niveles de 0.4 microgramos/muestra (8 litros a 46 mg/m^3) fue de 8% de la desviación estándar relativa. La precisión para la 2-naftilamina a niveles de 0.2 microgramos/muestra (8 litros a 31 mg/m^3) fue de 9%. En ambos casos la velocidad de flujo fue de 0.8 litros/minuto y el aire muestreado estaba a 30 °C y 80% de humedad relativa.

5. Interferencias

5.1 Para soluciones que contienen naftilaminas en concentraciones de 4 nanogramos/microlitro, se detectó que los siguientes compuestos no interfieren cuando sus concentraciones son de 8 nanogramos/microlitro: o-cloroanilina, 4,4'-metilendianilina, 3,3'- diclorobencidina, 4,4'-metilen-bis-anilina (2-cloroanilina), anilina, bencidina, 2-nitronaftaleno, 1-naftol y 2-naftol. El tiempo de retención del 1-nitronaftaleno se encuentra entre el tiempo de retención de las naftilaminas, lo que interfiere en su análisis.

5.2 Cuando se sabe o sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tengan el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones

cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la humedad relativa tiene un efecto significativo en la eficiencia de recolección del adsorbente;

b) para flujos de muestreo de 0.2 litros/minuto, la velocidad lineal a través del tubo interior de 4 mm del soporte del filtro entrada del contenedor es de 26.5 cm/segundo. Se desconoce si esta velocidad de entrada es suficiente para la captura de todas las partículas analíticamente importantes;

c) las muestras de naftilamina son inestables a temperatura ambiente. Se deberán tomar precauciones especiales para el envío y almacenamiento de las muestras requeridas.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal: calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 El colector de muestras está dividido en 3 secciones: un tubo de fibra de vidrio de alta eficiencia seguido por dos soportes de sílica gel de 100 y 50 mg. La primera sección consta de un filtro de fibra de vidrio de 13 mm, grado espectro contenido en un soporte de filtros de 13 mm. El tubo adsorbedor mide 50 mm, es de vidrio pyrex de 6.4 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, sellado en un extremo. Este tubo de vidrio contiene a su vez las secciones de sílica gel (grado 407, 20/45 mallas, de 720
a 760 m^2/gr, 0.737 gr/cm^3). El adsorbente se sostiene en mallas de acero inoxidable de 3.5 mm de diámetro y 100 mallas, y anillos de teflón de 4 mm de diámetro externo; para conectar estas dos secciones, el soporte de filtro se presiona contra el extremo sellado del tubo adsorbedor. La caída de presión a través del colector de muestras con flujos de 0.2 litros/minuto es de .01310 atm. Se utilizan tapones de plástico de 6 mm de diámetro interno para sellar los extremos del colector de muestras.

7.3 Recipiente de material aislante adecuado para el transporte de muestras empacadas en hielo seco.

7.4 Hielo seco.

7.5 Un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama y un puerto de inyección.

7.6 Columna de vidrio de 1.8 m de longitud y 2 mm de diámetro interior empacada con fenilsilicona: cianopropilsilicona:metilsilicona 25:25:50 (G19 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 3% sobre tierra silicea blanca para cromatografía de gases malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.7 Registrador graficador potenciométrico.

7.8 Tubos de ensayo, de 1 ml, equipados con tapones de polietileno.

7.9 Jeringas de vidrio de 5 y 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.1 0 Pipetas de volúmenes convenientes para preparar las soluciones estándar.

7.11 Matraces volumétricos de tamaños conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.12 Centrífuga clínica.

7.13 Balanza analítica.

7.14 Agitador de tubos de ensayo, tipo vórtice.

8. Reactivos

8.1 1-propanol o 2-propanol, grado UV, destilado en vidrio.

8.2 Acido acético glacial.

8.3 Acetona destilada en vidrio.

8.4 Solución desadsorbedora: 0.05% (v/v) de ácido acético en 1-propanol o 2-propanol.

8.5 1-naftilamina y 2-naftilamina, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado en el análisis de laboratorio: debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada y alcohol metílico.

9.2 Calibración: la bomba personal de muestreo debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo se remueven los tapones de plástico de los extremos del colector de muestras y se guardan para volver a sellarlos después del muestreo.

9.3.2 El extremo adsorbente del colector de muestras se conecta a la bomba por medio de mangueras de hule o plástico. El colector de muestras se coloca en posición vertical durante el muestreo. El aire muestreado no se debe pasar a través de ningún dispositivo antes de entrar al colector de muestras.

9.3.3 Se toman muestras de la atmósfera manejando un flujo de 0.2 l/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.4 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel del mar.

9.3.5 El colector de muestras se vuelve a sellar con los tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.6 Se obtienen blancos tomando recolecciones al azar de la misma manera que las muestras, pero evitando la entrada de aire.

9.3.7 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado y enfriarse con hielo seco.

9.3.8 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que las muestras o los blancos.

9.3.9 Las muestras deberán almacenarse a temperaturas de -15 °C o menores, antes de realizar la prueba de análisis. Debido a la inestabilidad del material por analizar, las muestras deberán ser analizadas lo más rápido posible después de la recolección.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras. Colocar el filtro de fibra de vidrio y la sección de sílica gel de 100 mg en un tubo de ensayo de 1 ml. Colocar la sección de 50 mg de sílica gel en otro tubo de ensayo; el análisis de esta sección indicará si existen fugas en la sección de 100 mg. Los anillos de teflón, así como las mallas de acero inoxidable asociadas con las muestras, deberán ser analizadas en sus etapas apropiadas. Los tapones del colector de muestras pueden ser descartados.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Añadir 0.5 ml de la solución desadsorbedora en cada tubo de ensayo. Colocar tapones en cada uno y agitarlos con un agitador de tubos de ensaye. Dejarlos en agitación intermitente durante 1 hora. Centrifugarlos durante 10 minutos.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo de gas de arrastre (helio) de 24 cm^3/min.

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 85 cm^3/min.

c) (*) flujo del aire al detector de 378 cm^3/min.

d) temperatura del inyector a 463 K (190 °C).

e) temperatura del detector de 438 K (165 °C).

f) temperatura en la columna de 436 K (163 °C).

Las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

NOTA: En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toma 1 microlitro de solución muestra en la jeringa (para minimizar la entrada de partículas de materia), finalmente inyectar la alícuota al cromatógrafo de gases.

9.4.5 Medición del área.

9.4.6 El área de pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de sílica gel usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote. Colocar en tubos de ensayo de 1 microlitro, los filtros y sílica gel de muestras sin usar. Añadir a cada uno cierta cantidad conocida de naftilamina en 10 microlitros de 1-propanol o 2-propanol, usando la misma jeringa microlítrica para cada uno. Se preparan de ésta manera, 5 muestras de filtros y sílica gel a dos diferentes niveles dentro del intervalo de interés. Cerrar los tubos con sus tapones, colocarlos en el congelador y dejarlos durante al menos doce horas. Hacer lo mismo con un blanco paralelo (sin agregar material a analizar). Desadsorber y analizar las "muestras" y los blancos exactamente de la misma manera como se describe en 11.3.2. Preparar 2 o 3 patrones de varios niveles, añadiendo 10 microlitros de solución de naftilamina (usando la misma jeringa, tal como se indicio anteriormente) en 0.5 ml de solución desadsorbedora. Analizar estas soluciones con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de sílica gel utilizado.

Eficiencia de desadsorción (E.D.) = área muestra - área blanco - área estándar

10. Calibración

10.1 Para tener mayor exactitud en la preparación de estándares, se recomienda preparar uno de ellos con un volumen relativamente mayor y con una alta concentración. El primer estándar se preparará pesando una cantidad conocida de naftilamina (por ejemplo, 125 mg) en un matraz volumétrico de 250 ml (bajo actínico) y añadiendo la solución desadsorbedora hasta la marca de calibración. Las diluciones dentro del mg/microlitro, son hechas a partir de la solución estándar en existencia. Cuando no se usen las soluciones deberán guardarse en refrigeradores para minimizar la degradación.

10.2 Todas las soluciones estándar deberán ser analizadas bajo las mismas condiciones cromatrográficas y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras. Esto minimizará la inexactitud provocada por variaciones en el establecimiento de las condiciones instrumentales de cada día de trabajo.

10.3 Las curvas de calibración para cada naftilamina se obtienen al graficar el área de las curvas estándar contra la concentración de naftilamina en mg/0.5 ml.

11. Cálculos

11.1 Si se diera el caso en que a partir de un blanco se obtienen picos con el mismo tiempo de retención que el material a analizar, el analista deberá determinar la causa de interferencia de la que se trate, para posteriormente eliminarla o compensarla.

11.2 Leer el peso (M) en microgramos de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar.

11.3 El peso corregido (W) se calcula de la siguiente manera:

$$W = M / E.D.$$

11.4 Sumar los pesos encontrados en el colector de muestras, para tener el peso total de la muestra (Wt).

11.5 La concentración de cada naftilamina en el aire (C en mg/m^3), se calcula a partir de:

$$C\ mg/m^3 = \frac{Wt\ mg \times 10^3\ litros}{V\ litros \times m^3}$$

donde

V es el volumen de la muestra.

12. Bibliografía

12.1 Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método Nº 264.

12.2 R. Morales, S.M. Rappaport, R.W. Weeks, Jr., E.E. Campbell, and H.J. Ettinger, "Development of Sampling and Analytical Methods for Carcinogens: January 1-September 30, 1976" Progress Report LA-7058-PR, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, 1977. Available form the National Technical Information Service, Springfiel, VA.

PROCEDIMIENTO 061: DETERMINACION DE TETRAHIDROFURANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: tetrahidrofurano;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 323 a 1240 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.055;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 323 a 1240 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica, de 295.5 K (22.5 ºC) y 101.7 kPa (763 mmHg), usando una muestra de 9 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 15 mg de tetrahidrofurano, cuando la atmósfera de prueba contenía 1140 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.185 litros/min, durante 72 min; en ese momento la concentración de tetrahidrofurano en el efluente fue menor de 5%.

NOTA: Si en una atmósfera de prueba en particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 323 a 1240 mg/m^3 fue de 0.055. Este valor corresponde a 1.3 mg/m^3 de desviación estándar.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 2.3% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de el ±5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene
100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1l/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre la tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparación de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Tetrahidrofurano, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio: debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo: debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible a la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 9 litros, con un flujo de 0.2 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel del mar
(ver 11.6)

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras. Para el análisis de cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y se desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 50 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 65 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 500 cm^3/min;

d) temperatura de inyector a 463 K (190°C);

e) temperatura del detector de 523 K (250°C);

f) temperatura en la columna de 458 K (185°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

*__NOTA:__ En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra, y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4.9 a 5.0 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área:

El área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la Determinación: La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto, es necesario determinar al menos una vez el

porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote: El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg). Este carbón debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias. Cuando se utiliza un inyector de muestra automático, puede adaptarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestreador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1, 2 veces la concentración máxima permisible en ppm que se indica en la NOM-010-STPS) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración arriba mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$E.D. = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 9.4 para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa
en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen gráficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg. de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen, debido a que la curva estándar esta basada en mg por 1 cm^3 de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra.

$$mg = mg\ \text{muestra} - mg\ \text{blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$\text{ppm} = \text{mg/m}^3 \left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra mmHg

T es la temperatura (ºC) del aire de muestra

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25 ºC y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método No. S710.

PROCEDIMIENTO 062: DETERMINACION DE EPICLOROHIDRINA (1-CLORO-2-3-EPOXIPROPANO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: epiclorhidrina;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 11.7 a 43.1 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.057;

e) procedimiento: adsorción de carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 11.7 a 43.1 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 296 K (23 ºC) y 101.98 kPa (765 mmHg), usando una muestra de 20 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 2 mg de epiclorohidrina, cuando la atmósfera de prueba contenía 43.1 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.185 litros/min, durante 240 minutos; en ese momento la concentración de epiclorohidrina en el efluente fue menor de 5%.

NOTA: Si en una atmósfera de prueba en particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 11.7 a 43.1 mg/m^3 fue de 0.057. Este valor corresponde a 1.1 mg/m^3 de desviación estándar.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 0.7% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas se puede eliminar alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, un diámetro externo de 6 mm y un diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón

activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparación de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Epiclorohidrina, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio: debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo: debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 20 litros, con un flujo de 0.2 l/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud del ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel

del mar
(ver 11.6).

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis. A cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y se desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 240 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 50 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 65 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 500 cm^3/min;

d) temperatura del inyector a 448 K (175 ºC);

e) temperatura del detector de 488 K (215 ºC);

f) temperatura en la columna de 393 K (120 ºC);

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

*__NOTA:__ En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección:

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar el disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra, y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupa de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento deberá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área. El área de pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático, los tubos de carbón deben taparse con teflón y utilizarse en lugar de los tubos de vidrio. Se preparan 6 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1, 2 veces el LMPE) son preparados de la misma manera y se dejan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. Se preparan dos estándares a los mismos niveles de concentración arriba mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en miligramos}}{\text{peso adicionado en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11.4, para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa
en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen gráficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresada en mg/m^3.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{mg corregidos}(1000)\ (\text{litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregido a las condiciones normales de 25ºC y 760 mmHg).

$$\text{ppm} = (\text{mg/m}^3)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra (mmHg)

T es la temperatura (ºC) del aire de muestra

24.45 es al volumen molar (l/mol) a 25 ºC y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH, S-118.

PROCEDIMIENTO 063: DETERMINACION DE NITROPROPANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: nitropropano;

b) medio: aire

c) intervalo: de 5 a 100 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.03;

e) procedimiento: adsorción en carbón con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 5 a 100 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica, de 296 K (23°C) y 101.98 kPa (765 mmHg), usando una muestra de 2 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varia con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 374 mg de nitropropano, cuando la atmósfera de prueba contenía 36 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.2 litros/min; en ese momento la concentración de Nitropropano en el efluente fue menor de 5% (ver 9.2).

NOTA: Si en una atmósfera de prueba en particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 5 a 100 mg/m^3 fue de 0.03.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas se pueden eliminar alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) de este método es que la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón. Consisten en un tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6 m de longitud y 4 mm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobbre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Nitropropano, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio: debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo: debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible a la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 0.01 a 2 litros con un flujo de 0.01 a 0.05 litros/min. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel del
mar (ver 11.6).

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de el. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis. A cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y se desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condicones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (helio) de 20 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno);

c) (*) flujo de aire del detector;

d) temperatura del inyector a 473 K (200°C);

e) temperatura del detector de 463 K (190°C);

f) temperatura en la columna de 363 K (90°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

* **NOTA:** Seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0,2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área. El área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver **9.5.2**).

9.5 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático, puede adaptarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestrador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1, 2 veces el LMPE) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 11.4. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración arriba mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

9.5.3 La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11.4 para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Estándares y calibración

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas del mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área de pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen, debido a que la curva estándar esta basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{mg corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregido a las condiciones normales de 25ºC 760 mmHg).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra (mmHg)

T es la temperatura (°C) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °c y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presion a condiciones normales (K)

---

12. Bibliografía

Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método No. 272.

PROCEDIMIENTO 064: DETERMINACION DE HEXONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: hexona (metil isobutil cetona)

b) medio: aire

c) intervalo: de 208 a 836 mg/m^3;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.064;

e) procedimiento: adsorción de carbón, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área de pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para hexona en un intervalo de 208 a 836 mg/m^3 a una temperatura de 295 K y una presión atmosférica de 102.125 kPa (22 °C y 766 mmHg), usando una muestra de 10 litros. Bajo condiciones del tamaño de muestra de 10 litros, el intervalo probable de uso es 40 a 1230

mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dá una deflexión casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 12 mg.

El método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. Dicha eficiencia debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método es dependiente de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de hexona y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 20 mg de hexona cuando se muestreó una atmósfera de prueba con 1145 mg/m^3 de hexona a un flujo de 0.19 litros por minuto. Bajo estas condiciones experimentales, después de 91.7 minutos se detectó un rompimiento del 5%, la concentración de hexona en el efluente fue de 5% (57 mg/m^3) de la del efluente (1145 mg/m^3).

El tubo de muestreo consiste de 2 secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 9.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para todo el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 208.0 a 836.0 mg/m^3 fue de 0.064. Este valor corresponde a una desviación estándar de 17 mg/m^3 de la concentración de referencia.

4.2 El promedio de valores obtenidos usando el método de muestreo y análisis total fue de 4.8% más bajos que los valores "reales" al nivel de concentración de referencia.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares indican que una alta humedad hace que disminuya seriamente el volumen de rompimiento. El volumen de rompimiento es aquél que se presenta después de la sobresaturación del tubo de muestreo, provocándose la filtración de material de la parte superior a la inferior.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas debe ser transmitida con la muestra ya que la diferencia de polaridad de una puede desplazar a la otra del carbón activado.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de operación (empaque de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra mediante un simple cambio del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas
de operación programadas.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% a la encontrada en la sección anterior existe la posibilidad de pérdida de muestra;

b) la precisión del método esta limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de muestreo. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de mallas 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior 50 mg Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.3 KPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.916 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacado con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 1 ml, con tapones de vidrio o recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 microlitros y otros tamaños convenientes para preparar los patrones.

7.8 Pipetas volumétricas de 0.5 ml, o de 1 ml graduadas en escala de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, de calidad cromatográfica.

8.2 Hexona, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio: debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de bomba personal: debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza como respaldo para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de muestreo se coloca en dirección vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 10 litros, obtenida con un muestreo durante 50 minutos con flujo de 0.20 litros/m. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de diez muestras tomar un tubo que haya sido sujeto exactamente al mismo manejo que los demás usados en la recolección, excepto que no es muestreado aire a través de este tubo, que será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. A de cada tubo se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de 1 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se colocan alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante
este periodo.

9.4.3 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son las siguientes o también pueden utilizarse las condiciones de operación para columnas capilares.

a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno como gas acarreador;

b) 65 ml/min (24 psig) flujo de gas hidrógeno al detector;

c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;

d) 260°C temperatura del inyector;

e) 193°C temperatura del colector de escape (detector);

f) 65°C temperatura de la columna.

NOTA: En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con disolvente. La jeringa de 10 μl, es lavada con disolvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hacen pasar 3 μl de disolvente dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado, la aguja se remueve del disolvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μl para separar la cantidad de disolvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μl, tomando en cuenta el volumen de la aguja ya que la muestra de la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra y previo a la inyección, el émbolo
se jala 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.2 μl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área. El área pico de la muestra se mide por un integrador electrónico o por alguna otra técnica apropiada de medición de área, los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la discutida más adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 64 mm de longitud por 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafilm. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad de solución de hexona con una microjeringa, el tubo es tapado con más parafilm. Para la validación de este estudio la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros de aire al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0,5, 1 y 2 veces la concentración de referencia). Se dejan reposar los tubos al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestra. Paralelamente se debe de utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desorbidos y analizados de la manera descrita en **9.4.2**. Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 0,5 ml de disulfuro de carbono con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados conjuntamente.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividido entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$\text{E. D.} = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en la Sección 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Estándares y calibración

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de patrones variando su concentración en un intervalo de interés, bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/0.5 ml contra área pico.

NOTA: Cuando se usa el método de patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que las muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del FID.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen por que la curva patrón esta en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de la muestra inyectada es idénticos al volumen de los patrones.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la misma.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{peso total}}{\text{E. D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{mg corregidos (1000) (litros/m}^3\text{)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C 760 mmHg).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\left(\frac{24.45}{\text{PM}}\right)\left(\frac{760}{\text{P}}\right)\left(\frac{\text{T}+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra.

T es la temperatura (°C) del aire de muestra.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular.

760 es la presión a condiciones normales (K).

12. Bibliografía

12.1 White, L.D. et al, "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere", Amer, Ind. Hyg. Assoc. J., 31: 225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH validation Tests, NIOSH Contract No. CDC-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract HSM-99-71-31, "Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes," September 15, 1972.

12.4 Method NIOSH No. S-18. Validation Date: 11/8/74

PROCEDIMIENTO 065: DETERMINACION DE ACRILATOS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

a) sustancia: acrilatos;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 3.6 a 74.4 mg/m^3:

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): de 0.07 para acrilato de metilo y 0.05 para acrilato de etilo;

e) procedimiento: adsorción de carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 3.6 a 74.4 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica, de 293 K (20°C) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 5 litros/min para acrilato de metilo y 10 litros/min para acrilato de etilo.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 2.7 mg de acrilatos cuando la atmósfera de prueba contenía 59.0 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.2 litros/min durante 240 min; en ese momento la concentración de acrilatos en el efluente fue menor de 5% (ver 9.2)

NOTA: Si en una atmósfera de prueba particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 13.9 a 58.4 mg/m^3 fue de 0.07 para acrilato de metilo y 0.05 para acrilato de etilo. Este valor corresponde a 2.3 mg/m^3 de desviación estándar.

4.2 En promedio, usado el muestreo global y el método analítico, fueron 12.9% para Acrilato de Metilo y 6.3% para acrilato de etilo más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) La cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) La precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, un diámetro externo de 6 mm y un diámetro interno de 4mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 1 litro/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/200, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 Acrilatos, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 El material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 5 litros/min para acrilato de metilo y 10 litros/min para acrilato de etilo, con un flujo de 0.2 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa registre la altitud con respecto al nivel del mar
(ver 11.6).

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis: A cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras: previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe efectuarse durante 120 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases.

Las condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases son:

a) flujo del gas de arrastre (He) de 30 ml/min.

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min.

c) (*) flujo de aire del detector de 300 cm^3/min.

d) temperatura del inyector a 498 K (225°C).

e) temperatura del detector de 523 K (250°C).

f) temperatura en la columna de 343 K (70°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

(*) **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman tres microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de cinco microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja

también será inyectada. Después de retirar ésta en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 3% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área: el área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe en 9.5.2.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación: la eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote: el carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la substancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de las sustancias. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático puede dotarse el método con los frascos de vidrio requeridos por el muestreador, cuidando que se tapen herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Se preparan 2 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) de la misma manera y se colocan en posición vertical por lo menos durante 12 horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade nada de muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. Se preparan 2 estándares a los mismos niveles de concentración antes mencionados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

NOTA: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$E.D. = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11.4 para corregir pérdidas por desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los mg en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área del pico.

NOTA: cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área del pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar esta basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$mg = mg\,muestra - mg\,blanco$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/ m^3.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{mg corregidos } (1000)(\text{litros}/\ m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3}\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra

T es la temperatura (°C) del aire de muestra

24,45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

---

12. Bibliografía

12.1 Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método No. S38.

PROCEDIMIENTO 066: DETERMINACION DE 2-ETIL HEXANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: 2-etil hexanol;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 41.7 a 100 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.056;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo de sílica-gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapa, y la sustancia a analizar se desadsorbe con H_2SO_4 0.2 N en metanol al 10%.

2.3 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 41.7 a 834 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 293 K (20ºC) y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 10 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 2 mg de 2-etil hexanol cuando la atmósfera de prueba contenía 834 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire, y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.2 litros/min; en ese momento la concentración de 2-etil hexanol en el efluente fue menor de 10% (ver 9.2).

Si en una atmósfera de prueba en particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.2 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 41.7 a 834 mg/m^3 fue de 0.056. Este valor corresponde a 0.23 mg/m^3 de desviación estándar.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico, fueron 10% más bajas que las concentraciones "reales" para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se adsorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método

también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene
100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando
un flujo de 1 litro/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3 175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 2-etil hexanol, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material. Todo el material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo. Cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de tal manera de proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros, con un flujo de 0.2 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa registre la altitud con respecto al nivel del mar.

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis a cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y se desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere aun recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y se desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono deberá realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 240 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 10 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire del detector de 300 cm^3/min;

d) temperatura del inyector de 473 K (200°C);

e) temperatura del detector de 523 K (250°C);

f) temperatura en la columna de 393 K (120°C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

* **NOTA:** En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar el disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra el émbolo debe jalarse 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No se espera que haya más del 5% de diferencia en el área. Un inyector de muestras automático se puede utilizar. Este procedimiento debe adaptarse a la inyección en columnas capilares.

9.4.5 Medición del área. El área del pico de la muestra es medida mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar ya trazada, como se describe a continuación (ver 11.5.2).

9.4.6 Determinación de la eficiencia en la desadsorción.

9.4.6.1 Importancia de la determinación la eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro. Por lo tanto es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es recuperado durante el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón usado.

9.4.6.2 Procedimiento para determinar la eficiencia en la desadsorción por cada lote el carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de las muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar es inyectada con una jeringa en microlitros al carbón contenido en el tubo cerrado herméticamente para evitar evaporación de la sustancia. Cuando se utiliza un inyector de muestras automático, los tubos de carbón deben taparse con teflón y utilizarse en lugar de los tubos de vidrio. Se preparan 6 tubos a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) de la misma manera y se dejan en posición vertical por lo menos durante doce horas para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa.
Se considera a estos tubos como muestra. Un tubo de referencia paralelo debe ser tratado de la misma manera excepto que no se le añade ninguna muestra. Tanto las muestras como los estándares son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 11.4. Los otros estándares son preparados inyectando el mismo volumen del compuesto dentro de 1 cm^3 de disulfuro de carbono con la misma jeringa utilizada en la preparación de las muestras. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los miligramos en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área del pico.

Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas del mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área del pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$mg = mg\,muestra - mg\,blanco$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$mg\,corregidos = \frac{peso\,total}{E.D.}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{mg\ corregidos \quad (1000)\ (litros/m^3)}{volumen \quad de\ aire\ muestreado\ (litros)}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{mg}{m^3}\right)\left(\frac{24.45}{PM}\right)\left(\frac{760}{P}\right)\left(\frac{T+273}{298}\right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra

T es la temperatura (ºC) del aire de muestra

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 ºC y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K)

12. Bibliografía

Método Analítico de CELANESE C.G-004-05.

PROCEDIMIENTO 067: DETERMINACION DE O-CLORO FENOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: o-cloro fenol;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 1.70 a 34 mg/m^3;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): 0.057;

e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.

f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con las de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 1.70 a 34 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 293 K (20° C) Y 77.99 kPa (585 mmHg), usando una muestra de 40 litros.

3.2 El límite superior del intervalo en el método depende de la capacidad de adsorción en el tubo con carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo con carbón activado retenía un mínimo de 2 mg de o-cloro fenol cuando la atmósfera de prueba contenía 34 mg/m^3 de dicha sustancia en el aire, y era muestreada con una velocidad de flujo de 0.2 litros/min, durante 120 min; en ese momento la concentración de o-cloro fenol en el efluente fue menor de 10% (ver 9.2).

NOTA: Si en una atmósfera de prueba en particular se sospecha que la cantidad de contaminante es grande, se deben utilizar pequeños volúmenes de muestreo.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación total ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo en el intervalo de 1.70 a 34 mg/m^3 fue de 0.057 Este valor corresponde a 1.1 mg/m^3 de desviación estándar de la atmósfera de prueba.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el muestreo global y el método analítico fueron 10% más limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia ente las concentraciones "obtenidas" y las "reales" puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración "real" determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es muy grande, tanto que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no se absorben eficientemente. Experimentos preliminares usando tolueno indican que un ambiente muy húmedo hace que decrezca severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse junto con la muestra.

5.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (columna empacada, temperatura, etc.) deben modificarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no contiene líquidos. Las interferencias son mínimas y en la mayoría de ellas se puede eliminar su presencia alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando a una temperatura de operación isotérmica de una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas. La cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra.

Además, la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de ± 5% la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, diámetro externo de 6 mm y un diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40, separados por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón y la sección final contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de uretano se coloca entre la sección final del tubo y la sección inicial. Un tapón de fibra de vidrio se coloca enfrente de la sección adsorbente. Las caídas de presión en el tubo deben ser menores a 1 mmHg utilizando un flujo de 15 litros/min.

7.3 Un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicor (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silícea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Contenedores de muestra de 2 cm^3 con tapones de vidrio o teflón. Si se utiliza un inyector de muestras automático, se deben utilizar contenedores adicionales.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y cualquier otro tamaño conveniente para preparaciones de soluciones estándar.

7.8 Pipetas volumétricas de 1 cm^3.

7.9 Matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar.

7.10 Contenedores de vidrio de 30 ml.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono, grado cromatográfico o equivalente.

8.2 Nitrógeno purificado.

8.3 Hidrógeno prepurificado.

8.4 Aire comprimido filtrado.

8.5 o-cloro fenol, grado analítico.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza. El material de vidrio utilizado para el análisis de laboratorio debe ser lavado con detergente libre de fosfato, enjuagarse muy bien con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo con el respectivo tubo de carbón en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo adsorbente debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 40 litros, con un flujo de 0.2 litros/min o menor. El flujo debe ser conocido con una exactitud de ± 5%.

9.3.6 Deben de registrarse la temperatura y la presión atmosféricas durante el muestreo. Si no se cuenta con instrumentos para medir la presión en forma directa, registre la altitud con respecto al nivel del mar (ver 11.6).

9.3.7 Los cartuchos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con los tapones de plástico incluidos en los tubos. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura del tubo durante su traslado.

9.3.10 Una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras para el análisis: a cada tubo adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestras de 2 cm^3 con tapón. El material de separación se quita y desecha. La segunda sección es transferida a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado. Las muestras deben ser analizadas durante la primera semana después de ser recolectadas.

9.4.2 Desadsorción de las muestras: previo al análisis se adiciona 1 cm^3 de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono debe realizarse dentro de una campana extractora debido a su alta toxicidad. La desadsorción debe efectuarse durante 240 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como el disolvente sea añadido, para minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases:

a) flujo del gas de arrastre (helio) de 20 cm^3/min;

b) (*) flujo del gas detector (hidrógeno) de 30 cm^3/min;

c) (*) flujo de aire al detector de 300 cm^3/min;

d) temperatura del inyector a 473 K (200 °C);

e) temperatura del detector de 523 K (250 °C);

f) temperatura en la columna de 353 K (80 °C).

O las condiciones equivalentes para utilizar columnas capilares.

Nota: En caso de no poder alcanzar estos flujos de gases con el detector utilizado, seguir las recomendaciones del fabricante.

9.4.4 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa de 10 microlitros se llena primero varias veces con disolvente con el fin de humedecerla. Se toman 3 microlitros

del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 microlitros para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra que está en la aguja también será inyectada. Estos estándares son analizados junto con las muestras.

Nota: Este procedimiento se debe realizar por cada lote de carbón utilizado.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperado del tubo dividido entre el peso en mg adicionado al tubo, es decir:

$$E.D = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado del carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en 11 para corregir pérdidas de desadsorción.

10. Calibración y patrones

Expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los mg en microlitros. Para facilitar la medición se usa una jeringa en microlitros.

Se preparan una serie de estándares variando su concentración en el intervalo de interés, con las mismas condiciones del cromatógrafo de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentración por 1 cm^3 contra el área del pico.

NOTA: Cuando se usa el método estándar interno o el externo, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama

11. Cálculos

11.1 Leer el peso, en mg, de la curva correspondiente a cada área del pico de la curva estándar. No se necesitan hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en mg por 1 cm^3 del disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado.

11.2 Deberán realizarse correcciones al estándar para cada muestra:

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del blanco.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

11.3 Sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m^3.

$$mg/m^3 = \frac{(\text{mg corregidos})(1000)(\text{litros}/m^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregido a las condiciones normales de 25°C y 760 mmHg).

$$ppm = \frac{mg}{m^3} \left(\frac{24.45}{PM} \right) \left(\frac{760}{P} \right) \left(\frac{T + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire de muestra

T es la temperatura (°C) del aire de muestra

24,45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg

PM es el peso molecular

760 es la presión a condiciones normales (K).

---

12. Bibliografía

Método Analítico de CELANESE MEXICANA MA-CD IT - 13.

PROCEDIMIENTO 068: DETERMINACION DE POLVOS RESPIRABLES EN AIRE-METODO GRAVIMETRICO.

1. Especificaciones

a) sustancia: polvos respirables;

b) medio: aire;

c) intervalo: 0.5 a 10 mg/m3;

d) procedimiento: método gravimétrico.

2. Principio del método

2.1 Pesar los filtros de policloruro de vinilo, utilizando una balanza microanalítica.

2.2 Un volumen conocido de aire se hace pasar a través de los filtros de policloruro de vinilo para atrapar la sustancia a analizar.

2.3 Una vez realizado el muestreo, pesar nuevamente los filtros con la misma balanza microanalítica que se utilizó para pesarlos antes del muestreo.

3. Intervalo y sensibilidad

Este método fue validado sobre el intervalo de 0.5 a 10 mg/m3 para muestras de 200 litros probadas en campo y en laboratorio. Este método determina la concentración total en masa de polvos contaminantes volátiles respirables a la que un trabajador está expuesto.

4. Precisión y exactitud

La precisión del método depende de la sensibilidad de la balanza microanalítica, es de 10 μg para una balanza con sensibilidad de 0.001 mg y de 68 μg para una balanza con sensibilidad de 0.01 mg.

5. Interferencias

5.1 Se pueden presentar interferencias debido a la distribución del tamaño de las partículas. En algunos casos se han encontrado, por análisis microscópico en los filtros de ciclones, partículas mayores a 10 µm. Se sabe que la captura de partículas de gran tamaño se debe a que se invierte el ciclón después del muestreo.

5.2 Las cargas de polvos pesados, partículas cargadas, fibras y polvos saturados con agua, también interfieren con las propiedades selectivas de tamaño del ciclón.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es portátil y no involucra el manejo de líquidos.

6.2 Desventajas. El método mide la concentración en masa de polvos no volátiles respirables y de polvos inertes. Se recomienda para polvos respirables de carbón.

7. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de polvos respirables en el aire se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) muestreador con filtro de policloruro de vinilo de 37 mm de diámetro y 5 μm de tamaño de poro o equivalente, montados en un portafiltros de 37 mm y sellado con cinta adhesiva o banda ajustable de celulosa;

b) ciclón de nylon de 10 mm, tipo Higgins Dewel o equivalente;

c) sujetador de la cabeza del muestreador, para mantener al portafiltros, ciclón y acoplamientos rígidamente juntos, de manera que el aire de muestreo entre únicamente por la entrada del ciclón;

d) bomba de muestreo personal, calibrada a 1.7 l/min ± 5% para ciclón nylon o 2.2 l/min ± 5% para ciclón Higgins Dewel con tubos flexibles para conexión;

e) balanza microanalítica con una sensibilidad de 0.001 mg;

f) cámara ambiental para la balanza a 20 °C ± 1 °C y 50% ± 5% de humedad relativa;

g) desecador;

h) neutralizador electrostático;

i) espátula;

j) pinzas o fórceps de nylon.

8. Procedimiento

8.1 La preparación del filtro antes del muestreo se llevará a cabo de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) mantener los filtros y los portafiltros por lo menos 2 horas dentro del desecador para liberarlos y preservarlos de la humedad;

b) dentro del cuarto de pesado sacar los filtros del desecador y pesarlos en la balanza microanalítica, registrar el peso del filtro como peso inicial (W1), el pesado de los filtros debe hacerse de acuerdo a las siguientes instrucciones:

1) ajustar la balanza microanalítica a ceros antes de cada pesada;

2) asir el filtro con las pinzas o fórceps de nylon;

3) pasar el filtro a través de un neutralizador electrostático. Repetir la operación si el filtro no se libera fácilmente de los fórceps o atrae el plato de la balanza, ya que la electricidad estática puede causar errores en la lectura de los pesos;

4) pesar los filtros por lo menos tres veces. Si estos pesos difieren por más de 0.001 mg del primer peso, descartar el filtro.

c) ensamblar el filtro en el portafiltros sobre el soporte de celulosa debidamente identificado, de tal manera que el aire a muestrear tenga el primer contacto con el filtro, cerrar firmemente para que no ocurra ninguna fuga alrededor del mismo. Colocar un tapón en cada abertura del portafiltros y colocar una banda pequeña de celulosa o cinta adhesiva alrededor del portafiltros, dejar que seque e identificarlos con el mismo número que el soporte de celulosa;

d) quitar la tapa del ciclón y el visor del vórtice e inspeccionar el interior del mismo. Si la parte interna está rallada o marcada, se debe descartar este ciclón. Limpiar el interior del ciclón para eliminar las partículas mayores que pudieran haber sido retenidas;

e) ensamblar la cabeza del muestreador y verificar la alineación del portafiltros y el ciclón al inicio del muestreo para prevenir fugas.

8.2 Calibración del equipo y muestreo.

La calibración del equipo y muestreo se realizarán de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) cada bomba de muestreo personal debe ser calibrada con una muestra representativa en línea;

b) muestrear durante un periodo de 45 minutos a 8 horas, no exceder una carga total del filtro de 2 mg de polvos respirables;

c) no permitir que el dispositivo de muestreo sea invertido durante ni después del muestreo. Colocar dicho dispositivo ligeramente inclinado para evitar que el material pesado contenido en el ciclón se deposite sobre el filtro;

d) por cada lote de muestreo en campo, tomar de 2 a 4 muestras por duplicado para asegurar la calidad del procedimiento de muestreo. Por cada lote de muestras introducir un blanco de campo.

8.3 Preparación de las muestras.

La preparación de las muestras para el análisis, se llevará a cabo de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) limpiar el polvo de la superficie externa del portafiltros;

b) quitar los tapones superior e inferior del portafiltros. Colocar los portafiltros en el desecador por lo menos durante 2 horas para liberarlos de humedad;

c) quitar la banda del portafiltros, abrir el portafiltros y quitar el filtro. Manejar cuidadosamente los filtros por la orilla para evitar pérdidas de polvo. Si el filtro se adhiere por debajo de la parte superior del portafiltros, levantarlo cuidadosamente usando la punta de una espátula para evitar que se rompa el filtro.

9. Calibración y patrones

Llevar a cabo la calibración de la balanza y el control de calidad de la siguiente manera:

a) ajustar a ceros la balanza microanalítica antes de cada pesada. Use la misma balanza microanalítica para pesar los filtros antes y después de la recolección de muestras;

b) las muestras tomadas por duplicado para cada lote de muestreo, servirán para el control de calidad y deben ser tomadas con el mismo equipo, procedimiento y personal del muestreo de campo de rutina. Calcular la precisión de esas muestras y anotar la desviación estándar relativa. Tomar acciones correctivas cuando la precisión esté fuera de control.

10. Medición

Pese cada filtro muestreado, incluyendo los blancos de campo. Registre el peso como peso final (W_2). Anotar cualquier hecho notable acerca del filtro como sobrecarga, fuga, humedad, rompimiento u otros.

11. Cálculos

Calcule la concentración de polvos respirables en el volumen de aire muestreado, utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)}{V} \ (10^3)$$

donde:

C es la concentración de polvos respirables en la muestra, en mg/m3;

W_1 es el peso del filtro antes de muestrear, en mg;

W_2 es el peso del filtro después de muestrear, en mg;

B_1 es el peso del filtro usado como blanco de campo antes del muestreo, en mg;

B_2 es el peso del filtro usado como blanco de campo después del muestreo, en mg;

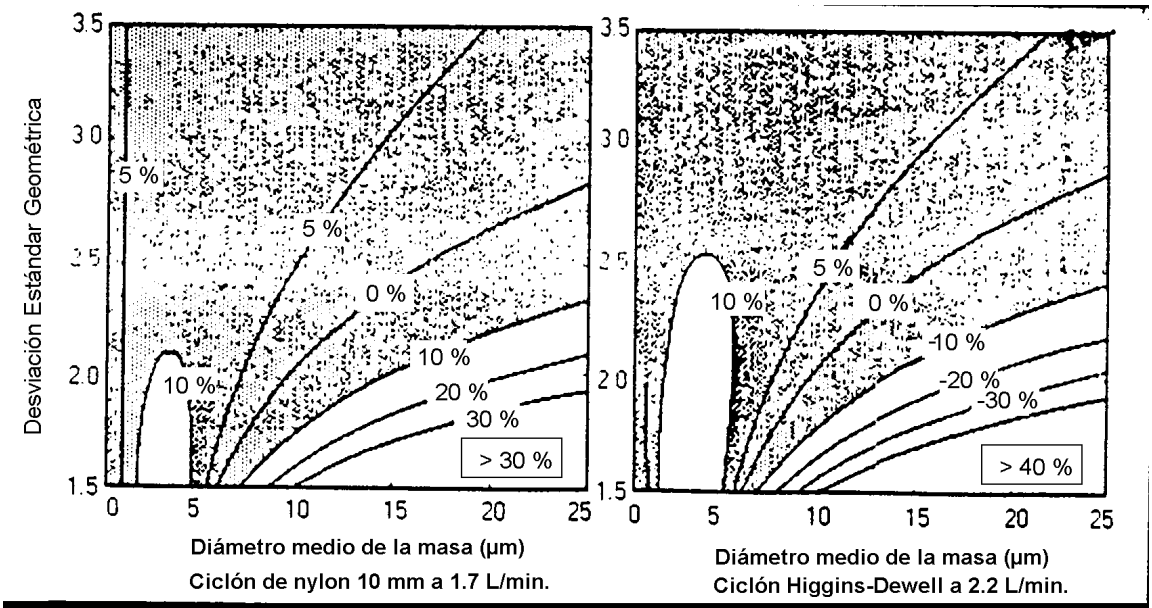
V es el volumen de aire muestreado, en litros.

12. Evaluación del método

12.1 Desviaciones en las mediciones de polvos respirables. Las desviaciones en una muestra son un cálculo relativo de acuerdo al criterio apropiado para polvos respirables. La teoría para calcular las desviaciones fue desarrollada por Bartley y Breuer. Para este método las desviaciones dependen del criterio internacional para polvos respirables, de las curvas de penetración de los ciclones y de la distribución del tamaño de partículas de polvo en el ambiente. Basado en medidas de las curvas de

penetración para flujo sin fluctuación, la desviación en este método se muestra en la figura 1 de este procedimiento.

FIGURA 1



Sesgo en la determinación de polvos respirables

Para la distribución del tamaño de partículas de polvos en la región sombreada, las desviaciones en este método permanecen dentro de un rango de ± 0.10 del criterio establecido por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene Ocupacional de los Estados Unidos de América (NIOSH por sus siglas en inglés) para la validación de métodos. En algunos centros de trabajo donde existan aerosoles, se pueden encontrar desviaciones mayores a ± 0.10. Sin embargo, desviaciones entre ± 0.20 se pueden esperar para polvos con desviaciones estándar geométricas mayores a 2, que es el caso en la mayoría de los centros de trabajo.

En un ciclón las desviaciones pueden ser causadas por el movimiento o la fluctuación de la bomba personal de muestreo. Bartley y sus colaboradores demostraron que los ciclones con flujo en constante fluctuación pueden tener desviaciones negativas mayores a -0.22 con relación a las muestras con flujo estable. La magnitud de la desviación depende de la amplitud de la fluctuación en la apertura del ciclón y de la distribución del tamaño de partícula. Para bombas con velocidades de flujo instantáneas dentro del 20% de la media, la fluctuación de las desviaciones es menor a -0.02 para la mayoría de las distribuciones del tamaño de polvos encontrados en los centros de trabajo.

Las cargas eléctricas en los polvos y en el ciclón también causan interferencias. Brian y Moss han encontrado desviaciones electrostáticas hasta de 50%, demostrando que los ciclones fabricados con grafito rellenos de nylon eliminan el problema.

12.2 Precisión. La precisión para 0.068 mg está basada en un estudio sobre el procedimiento de pesado antiguamente utilizado por la Administración de Salud y Seguridad en Minas de los Estados Unidos de Norteamérica (MSHA por sus siglas en inglés), en el cual el fabricante pesa los filtros antes del muestreo y MSHA lo realiza posterior al muestreo, usando una balanza con una sensibilidad de 0.010 mg.

Actualmente MSHA ha realizado un estudio, en el cual utiliza una balanza con una sensibilidad de 0.001 mg para el pesado de los filtros posterior al muestreo, encontrando una imprecisión de 0.029 mg.

La imprecisión igual a 0.010 mg fue usada para estimar el límite mínimo de detección, basándose en indicaciones específicas relacionadas con respecto al pesado de los filtros usando una balanza única con sensibilidad de 0.001 mg.

Este valor coincide con otro estudio de repetibilidad de los pesos del filtro, aunque la precisión alcanzada depende fundamentalmente del medio ambiente específico al cual se exponen los filtros durante el proceso de pesado.

13. Bibliografía

13.1 NIOSH, Manual of Analytical Methods, 0600, 5000, 2nd ad., V.S, 5349, U.S. Department of Health, Education and Wellfare, Publ. (NIOSH), (1994), USA.

13.2 Bartley, D.L., C.C. Chen, R. Song, and T.J. Fischbach. Respirable Aerosol Sampler Performance Testing. AIHA. J. (In press, 1994.), USA.

13.3 Bowman, J.D., D.L. Bartley, G.M. Breuer, and S.A. Shulman. The Precision of Coal Mine Dust Sampling, Dhew (NIOSH) Pub. No. 85-220721 (1985), USA.

13.4 Parobeck, P., T. F. Tomb, H. Ku, and J. Cameron. Measurement Assurance Program for the Weightings of Respirable Coal Mine Dust Samples, J. Qual. Tech., 13, 157 (1981).

13.5 1993 – 1994 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices, ACGIH, Cincinnati, OH (1993), USA.

13.6 ACGIH: Notice of Intended Change – Appendix D – Particle Size Selective Sampling Criteria for Airborne Particulate Matter. Appl. Occup. Env. Hyg. 6 (9) (1991), USA.

13.7 NIOSH Manual of Sampling Data Sheets, U.S. Department of Health, Education, and Wellfare, Publ. (NIOSH) 77-159 (1977), USA.

PROCEDIMIENTO 069: DETERMINACION DE HIDROCARBUROS HALOGENADOS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

a) sustancia: hidrocarburos halogenados;

b) medio: aire;

c) intervalo: tabla 2 del apéndice de este procedimiento;

d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): tabla 4 del apéndice de este procedimiento;

2. Principio del método

2.1 Pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para adsorber los vapores orgánicos presentes.

2.2 Transferir el carbón activado del tubo a un contenedor de muestras con tapa y desadsorber la sustancia a analizar con disulfuro de carbono.

2.3 Inyectar una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 Determinar el área del pico resultante y compararla con la de los estándares.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para hidrocarburos halogenados en los intervalos especificados en la tabla 2 del apéndice de este procedimiento.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción en el tubo de carbón activado. La capacidad varía con las concentraciones de la sustancia por analizar y de otras sustancias en el aire.

4. Precisión y exactitud

4.1 La precisión y exactitud para el método analítico y de muestreo se encuentran en la tabla 4 del apéndice de este procedimiento.

4.2 Cualquier diferencia entre las concentraciones cuantificadas y las esperadas puede no representar un error en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración real determinada experimentalmente, por lo tanto no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Un ambiente muy húmedo hace que disminuya severamente la eficiencia de adsorción del carbón activado.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha de la presencia de dos o más compuestos en el aire, dicha información deberá registrarse con la de la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia.

5.4 Los datos de tiempos de retención basados en una columna cromatográfica no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.5 Si existe la posibilidad de interferencia, los parámetros de separación cromatográfica como: columna empacada, temperatura u otros, deben modificarse para lograr una mejor resolución.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es portátil y no involucra el manejo de líquidos. Las interferencias son mínimas y se pueden eliminar modificando las condiciones cromatográficas. El contenido de los tubos es analizado mediante un método instrumental rápido. Este método también puede ser usado para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias que se sospeche estén presentes en la muestra, mediante un cambio en las condiciones de análisis del cromatógrafo de gases.

6.2 Desventajas:

a) la cantidad de muestra que debe de ser recolectada está limitada por el número de miligramos que el tubo adsorbente puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección final del tubo de carbón excede en 25% a la cantidad encontrada en la sección inicial, existe la posibilidad de pérdida de la muestra;

b) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo de carbón activado. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso.

7. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de hidrocarburos halogenados en el aire se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) bomba de muestreo personal capaz de trabajar continuamente durante 8 horas a un flujo determinado para el muestreo de 0.01 a 0.2 l/min, con una exactitud de ± 5% y con tubo flexible para la conexión;

b) tubo de carbón activado de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activado de malla 20/40;

c) cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama;

d) columna empacada de acuerdo a lo especificado en la tabla 3 del apéndice de este procedimiento o una columna equivalente;

e) integrador electrónico o cualquier otro instrumento adecuado para la medición de áreas del pico;

f) contenedores de vidrio de 2 ml de capacidad con tapones de teflón. Si se utiliza un inyector automático, se deben utilizar contenedores adicionales;

g) jeringas de 10 μl o cualquier otro tamaño conveniente para preparación de soluciones estándar;

h) pipetas volumétricas de 1 ml;

i) matraces volumétricos de tamaño conveniente para la preparación de soluciones estándar; barómetro.

8. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

a) disulfuro de carbono grado cromatográfico o equivalente;

b) nitrógeno o helio purificado;

c) hidrógeno prepurificado;

d) aire comprimido filtrado;

e) soluciones patrón certificadas, que de acuerdo al analito de interés pueden ser:

1) cloruro de bencilo 10 mg/ml n-heptano;

2) bromoformo 10 mg/ml n-hexano;

3) o-diclorobenceno 200 mg/ml acetona;

4) p-diclorobenceno 300 mg/ml acetona;

5) hexacloroetano 25 mg/ml tolueno;

6) decano, n-undecano, octano u otro estándar interno.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza. El material de vidrio utilizado en el análisis de laboratorio, debe ser lavado con detergente libre de fosfato y enjuagado inicialmente con agua de la llave y posteriormente con agua destilada.

9.2 Calibración de la bomba de muestreo personal: cada bomba debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón activado en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

Debe realizarse de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de carbón activado;

b) la sección más pequeña del tubo de carbón activado debe conectarse hacia la bomba de muestreo;

c) colocar el tubo de carbón activado en posición vertical durante el muestreo para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado;

d) el aire que está siendo muestreado no debe pasar por ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado;

e) se recomienda un tamaño de muestra dentro de los límites marcados en la tabla 2 del apéndice I de este procedimiento, con un flujo entre 0.1 y 0.2 lmin con una exactitud de ± 5%;

f) registrar la temperatura y presión atmosféricas del lugar de muestreo;

g) los tubos de carbón activado deben ser sellados inmediatamente después del muestreo con sus tapones de plástico. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón;

h) un tubo de carbón activado debe ser manejado de la misma manera que los tubos de muestreo, excepto que no se hace pasar aire a través de él. Este tubo será etiquetado como blanco;

i) los tubos de carbón activado que contengan la muestra deberán ser tapados y empacados adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o rotura del tubo durante su traslado;

j) una muestra del material será enviada al laboratorio en un recipiente de vidrio con tapones de teflón. Esta muestra no deberá ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

10. Análisis de las muestras

10.1 Las muestras se analizarán de acuerdo a las siguientes instrucciones:

10.1.1 A cada tubo de carbón activado adsorbente se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección mayor se transfiere a un contenedor de vidrio de 2 ml con tapón de teflón. El material de separación se quita y desecha. La segunda sección es transferida a otro contenedor con tapón de teflón. Estas dos secciones son analizadas por separado. En condiciones de refrigeración las muestras pueden ser analizadas hasta una semana después de su recolección. Adicionar 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra. Todo manejo y trabajo con disulfuro de carbono debe realizarse dentro de una campana de extracción debido a su alta toxicidad. En caso de que se use un estándar interno, adicione 0.1% (volumen/volumen) del estándar interno a cada una de las muestras. La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que es conveniente agitar ocasionalmente durante este periodo. Si se utiliza un inyector automático, los frascos de muestra deben taparse tan pronto como la solución desadsorbente sea añadida para minimizar la volatilización. Las condiciones típicas de operación del

cromatógrafo de gases, se encuentran enlistadas en las tablas 2 y 3 del apéndice de este procedimiento. Para determinar los flujos de los gases se deben seguir las recomendaciones del fabricante.

10.1.2 Inyección.

Para evitar dificultades durante el llenado, utilizar la técnica de inyección rápida. La jeringa se llena primero varias veces con disolvente para humedecerla. Se toman 3 μl del disolvente y se hacen pasar dentro de la jeringa, para aumentar su exactitud y la reproducción del volumen de muestra en la inyección. La aguja se saca del disolvente y el émbolo se jala cerca de 0.2 μl para separar al disolvente de la muestra con una capa de aire que va a ser utilizada como marca. La aguja se sumerge en la muestra, y se toma una alícuota de 5 μl tomando en consideración el volumen de la misma, ya que la muestra que está en ella también será inyectada. Después de retirar la aguja de la muestra, el émbolo debe jalarse 1.2 μl para minimizar la evaporación de la muestra por la punta de la aguja. Verifique que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y obtener el estándar. No debe haber más de 3% de diferencia en el área. Se puede utilizar un inyector de muestras automático. Este procedimiento podrá adaptarse a la inyección en columnas capilares;

10.1.3 Medición del área: el área del pico de la muestra se mide mediante un integrador electrónico o cualquier otra forma adecuada de medición de área.

10.1 Determinación de la eficiencia en la desadsorción. Se llevará a cabo de acuerdo a las siguientes instrucciones:

10.2.1 Preparar tres tubos para cada una de las tres concentraciones (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), más tres blancos promedios, los tubos de carbón activado deben ser del mismo lote que los usados en el muestreo. Descartar la sección posterior del tubo del carbón activado (la más pequeña). El extremo abierto del tubo es tapado herméticamente con su tapón de plástico. Inyectar una cantidad conocida de 2 a 20 μl del analito puro o de la solución estándar de calibración directamente a la sección frontal del tubo de carbón activado. Tapar el tubo y colocarlo en posición vertical por lo menos durante toda la noche para asegurar que la adsorción del compuesto a analizar en el carbón activado sea completa. Desadsorber como se indica en los apartado 11.1 del presente procedimiento y analizar paralelamente con los estándares de trabajo. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, por lo tanto, es necesario determinarla por lo menos una vez para cada lote de tubos de carbón activado usados para el muestreo.

10.2.2 La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperados del tubo dividido entre el peso en mg adicionados al tubo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{E.D.} = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende del analito recuperado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra el peso encontrado del compuesto a analizar. Esta curva se utiliza en el inciso 12 c para corregir pérdidas de desadsorción.

11. Calibración y patrones

Se deben preparar y realizar de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) expresar la concentración de los estándares en términos de 1 ml de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de dicha sustancia. La densidad del compuesto a analizar se utiliza para convertir los mg en μl;

b) calibrar diariamente al menos con 6 estándares de trabajo por encima del rango apropiado, de acuerdo a la tabla 2 del apéndice de este procedimiento. Adicionar cantidades conocidas del analito puro o soluciones estándar en un matraz volumétrico de 10 ml y aforar a la marca, analizar paralelamente con muestras y blancos. Preparar la gráfica de calibración, graficando el área del pico contra los mg del analito;

c) cuando se usa el estándar interno, las soluciones deben ser analizadas el mismo día en el que se hace el análisis de muestras. Esto minimizará el efecto de las variaciones que se presentan día con día y de las variaciones del detector de ionización de flama.

12. Cálculos

Calcular la concentración de hidrocarburos halogenados en la muestra de aire, cumpliendo lo señalado en los siguientes incisos:

a) determinar el peso en mg del analito encontrado en la sección frontal (Wf) y en la sección posterior (Wb) del tubo de carbón (muestra y blanco). Corregir usando la eficiencia de desadsorción. No es

necesario hacer correcciones al volumen debido a que la curva estándar está basada en miligramo por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen del estándar inyectado. Utilice las siguientes ecuaciones:

$$Wf = MUESTRA - BLANCO$$

donde:

Wf es el peso de la sección frontal del tubo de carbón activado, en mg;

MUESTRA es el peso encontrado en la sección frontal del tubo de muestreo, en mg;

BLANCO es el peso encontrado en la sección frontal del blanco, en mg.

Un proceso similar se sigue para las secciones posteriores.

Si el peso de la sección posterior del tubo (Wb) es mayor al 10% del peso de la sección frontal (Wf) esta muestra se desecha.

b) sumar los pesos encontrados en la sección frontal y posterior del mismo tubo de muestra para tener el peso total de la misma;

c) usando la eficiencia de desadsorción de la curva, corregir la masa encontrada en la muestra. Divida el peso total entre la eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos de muestra:

$$\text{miligramos corregidos} \frac{\text{peso total}}{\text{E.D.}}$$

d) la concentración del compuesto analizado en la muestra de aire puede ser expresado en mg/m3, utilizando la siguiente ecuación:

$$mg/m^3 = \frac{\text{miligramos corregidos (1000)}}{\text{volumen en litros de aire muestreado}}$$

13. Evaluación del método

Las pruebas de laboratorio fueron desarrolladas con muestras recolectadas en campo y en atmósferas creadas, utilizando tubos de carbón activado SKC, cuyos resultados se muestran en la tabla 4 del apéndice de este procedimiento.

14. Bibliografía

14.1 Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método No. 1003 EUA. 1994

14.2 TLV's Threshold Limit Values and Biological Exposure indices for 1992-1993. ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH, E.U.A. 1992.

14.3 Pocket to Chemical Hazards, NIOSH. U.S. Department of Healt and Human Services, Public Healt Services Centers for Disease Control, National Institute For Occupational Safety and Health. E.U.A. Junio 1990.

APENDICE I

Tabla 1
HIDROCARBUROS HALOGENADOS

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.COMPUESTO	**PESO MOLECULAR** g/ mol	**PTN ****	**SINONIMOS**
CLORURO DE BENCILO ($C_6 H_5 CH_2 Cl$) *	126.58	5.17	(CLOROMETIL)BENCENO: ∝-CLOROTOLUENO CAS # 100-44-7
BROMOFORMO ($CH Br_3$)	252.75	10.33	TRIBROMOMETANO CAS # 75-25-2

TETRACLORURO DE CARBONO ($C Cl_4$) *	153.84	6.29	TETRACLOROMETANO CAS # 56-23-5
CLOROBENCENO ($C_6 H_5 Cl$)	112.56	4.60	MONOCLOROBENCENO; CLORURO DE FENILO CAS # 108-90-7
CLOROBROMOMETANO ($CH_2 Br Cl$)	129.39	5.29	BROMOCLOROMETANO; HALON 1011: CAS # 74-97-5
CLOROFORMO ($CH CL_3$) *	119.39	4.88	TRICLOROMETANO CAS # 67-66-3
o-DICLOROBENCENO ($1,2-C_6 H_4 Cl_2$)	147.00	6.01	1,2-DICLOROBENCENO CAS # 95-50-1
p-DICLOROBENCENO* ($1,4-C_6 H_4 Cl_2$)	147.00	6.01	1,4-DICLOROBENCENO CAS # 106-46-7
1,1-DICLOROETANO ($CH_3 CH Cl_2$)	98.95	4.05	CLORURO DE ETILIDENO CAS # 75-34-3
1,2-DICLOROETILENO ($Cl CH=CH Cl$)	96.94	3.96	DICLORURO DE ACETILENO 1,2-DICLOROETENO CAS # 540-59-0
DICLORURO DE ETILENO ($Cl CH_2 CH_2 Cl$) *	98.96	4.05	1,2-DICLOROETANO CAS # 107-06-2
HEXACLOROETANO ($C Cl_3 C Cl_3$) *	236.74	9.68	PERCLOROETANO CAS # 67-72-1
1,1,1-TRICLOROETANO ($CH_3 C Cl_3$)	133.42	5.45	METIL CLOROFORMO CAS # 71-55-6
TETRACLOROETILENO ($Cl_2 C=C Cl_2$) *	165-836	6.78	PERCLOROETILENO CAS # 127-18-4
1,1,2-TRICLOROETANO* ($Cl_2 CH CH_2 CL$)	133.41	5.45	TRICLORURO DE VINILO CAS # 79-00-5
1,2,3-TRICLOROPROPANO ($CH_2 Cl CH CL CH_2 Cl$) *	147.43	6.03	TRICLORURO DE ALILO TRICLOROHIDRIN GLICEROL CAS # 96-18-4

*Se sospechan carcinogénicos

** Factor de conversión de mg/m^3 a ppm en condiciones normales

Tabla 2
LIMITES DE MUESTREO

COMPUESTO ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.	**VOLUMEN DE AIRE MUESTREADO EN LITROS**				**INTERVALO DE TRABAJO, EN ppm PARA EL VOLUMEN**
	CPT ppm	**MINIMO**	**MAXIMO**	**RECOMENDADO**	**MAXIMO DE MUESTREO**
CLORURO DE BENCILO	1.0	6.0	50	10	0.6 a 5.8
BROMOFORMO	0.5	4.0	70	10	0.2 a 4.0
TETRACLORURO DE CARBONO	10.0	3.0	150	15	2.0 a 105.0
CLOROBENCENO	75.0	1.5	40	10	10.0 a 430.0
CLOROBROMOMETANO	200.0	0.5	8	5	18.0 a 450.0
CLOROFORMO	50.0	1.0	50	15	2.0 a 190.0
o-DICLOROBENCENO	50.0	1.0	60	3	16.0 a 1100.0
p-DICLOROBENCENO	75.0	1.0	10	3	27.0 a 330.0

1,1-DICLOROETANO	100.0	0.5	15	10	4.0 a 250.0
1,2 DICLOROETILENO	200.0	0.2	5	3	16.0 a 560.0
DICLORURO DE ETILENO	50.0	1.0	50	3	16.0 a 1320.0
HEXACLOROETANO	1.0	3.0	70	10	0.3 a 8.3
1,1,1-TRICLOROETANO	350.0	0.1	8	3	18.0 a 1450.0
TETRACLOROETILENO	100.0	0.2	40	3	9.0 a 1900.0
1,1,2 TRICLOROETANO	10.0	2.0	60	10	1.8 a 64.0
1,2,3 TRICLOROPROPANO	50.0	0.6	60	10	3.0 a 310.0

Tabla 3
PARAMETROS DE MEDICION

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. **COMPUESTO**	**COLUMNA**	**TEMPERATURA EN °C** **COLUMNA/INYECTOR/ DETECTOR**	**INTERVALO (mg/muestra)**
CLORURO DE BENCILO	A	160/170/210	0.02 a 0.15
BROMOFORMO	A	130/170/210	0.02 a 0.15
TETRACLORURO DE CARBONO	B	60/155/200	0.2 a 7.0
CLOROBENCENO	A	105/190/250	0.4 a 10.0
CLOROBROMOMETANO	A	80/170/210	0.5 a 15.0
CLOROFORMO	B	75/155/200	0.4 a 11.0
o-DICLOROBENCENO	C	140/225/250	0.1 a 3.0
p-DICLOROBENCENO	A	140/225/275	0.2 a 4.0
1,1-DICLOROETANO	A	50/100/175	0.4 a 12.0
1,2 DICLOROETILENO	A	60/170/210	0.2 a 7.0
DICLORURO DE ETILENO	C	70/225/250	0.1 a 4.0
HEXACLOROETANO	D	110/170/210	0.02 a 0.3
1,1,1-TRICLOROETANO	C	70/225/250	0.6 a 17.0
TETRACLOROETILENO	C	90/225/250	0.4 a 12.0
1,1,2 TRICLOROETANO	C	70/250/225	0.05 a 2.0
1,2,3 TRICLOROPROPANO	E	160/180/230	0.3 a 9.0

A 3m x 3mm OD acero inoxidable 10% SP-1000 en malla 80/100 Chromosorb WHP

B 6m x 3mm OD acero inoxidable 10% SP-1000 en malla 80/100 Chromosorb WHP

C 3m x 3mm OD acero inoxidable, 10% OV 101 en malla de 100/120, Chromosorb WHP

D 3m x 6mm OD vidrio, 3% SP-2250 en malla 80/100 Chromosorb WHP

E 3m x 3mm OD acero inoxidable, 10% FFAP en malla 80/100, Chromosorb WHP

OD diámetro externo

WHP blanco de alta resolución (tierras diatomáceas tratadas con grupos silanos)

Tabla 4
EVALUACION DEL METODO

Las pruebas en los laboratorios fueron realizadas usando carbón activado de cáscara de coco y los resultados fueron:

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.COMPUESTO	INTERVALO EN mg/m³	TAMAÑO DE LA MUESTRA EN LITROS	SESGO %	PRECISION TOTAL	MEDICION DE CVT	EXACTITUD ± %	EFICIENCIA DE DESADSORCION
CLORURO DE BENCILO	2 - 8	10	-8.4	0.096	0.031	25.6	0.90 @ 0.03-0.1 mg
BROMOFORMO	3 - 10	10	-1.3	0.071	0.043	14.0	0.80 @ 0.025 mg
TETRACLORURO DE CARBONO	65 - 299	15	-1.6	0.092	0.037	18.0	0.96 @ 1.3-4.8 mg
CLOROBENCENO	183 - 736	10	0.3	0.056	0.025	11.0	0.91 @ 1.8-7.1 mg
CLOROBROMO METANO	640 - 2655	5	3.4	0.061	0.051	14.0	0.94 @ 3.3-13 mg
CLOROFORMO	100 - 416	15	1.3	0.057	0.047	11.6	0.97 @ 1.8-7.4 mg
o-DICLORO BENCENO	150 - 629	3	-1.9	0.068	0.013	13.7	0.86 @ 0.5-1.9 mg
p-DICLORO BENCENO	183 - 777	3	-4.3	0.052	0.022	12.5	0.91 @ 0.7-2.7 mg
1,1-DICLOROETANO	212 - 838	10	2.6	0.057	0.011	12.4	1.00 @ 1.9-8 mg
1,2 DICLORO ETILENO	475 - 1915	3	-2.9	0.052	0.017	11.3	1.00 @ 2.4-9.5 mg
DICLORURO DE ETILENO	195 - 819	3	-2.0	0.079	0.012	15.7	0.96 @ 0.6-2.5 mg
HEXACLORO ETANO	5 - 25	10	-6.6	0.121	0.014	25.4	0.98 @ 0.05-0.2 mg
1,1,1-TRICLOROETANO	904-3790	3	-0.6	0.054	0.018	10.6	0.99 @ 2.9-11 mg
TETRACLORO ETILENO	655-2749	3	-7.2	0.052	0.013	15.1	0.96 @ 2.1-8 mg
1,1,2 TRICLORO ETANO	26-111	10	-9.0	0.057	0.010	17.5	0.97 @ 0.3-1.2 mg
1,2,3 TRICLORO PROPANO	163-629	10	2.1	0.068	0.027	14.2	0.95 @ 1.5-6 mg

PROCEDIMIENTO 070: DETERMINACION DE OXIDO DE ETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

I. Con cromatógrafo de gases portátil

Este procedimiento es alterno a la sección II con cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. Se usa cuando se requiere establecer el nivel de concentración del contaminante en un momento determinado.

1. Especificaciones

a) sustancia: óxido de etileno;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.0018 a 1800 mg/m^3;

d) la determinación de óxido de etileno en el medio ambiente laboral se puede llevar a cabo por medio de cromatógrafo de gases portátil o fijo.

2. Definiciones

Para efectos del presente procedimiento se entiende por:

a) Carbopack BHT: carbón negro grafitado, donde B indica área superficial cromatográfica de 100 m^2/g y HT tratamiento con hidrógeno para desactivación.

b) PTFE: politetrafluoroetileno.

3. Principio del método

Este método se recomienda cuando las atmósferas no son complejas y se basa en el muestreo con jeringas herméticas al gas o bien con bolsas inertes, haciendo pasar el contenido de la bolsa o jeringa directamente al cromatógrafo de gases portátil, obteniendo los valores de concentración de manera instantánea.

4. Intervalo y sensibilidad

Este método fue validado en el intervalo de trabajo de 0.0018 a 1800 mg/m^3 a una temperatura y presión de 25°C y 760 mmHg, teniendo una precisión de <0.09 y una exactitud de ### 17%.

5. Precisión y exactitud

5.1 El límite mínimo de detección es de 2.5 pg cuando se realizan inyecciones al cromatógrafo de 1 ml (0.001 ppm) y la precisión cualitativa es de <0.07 @ 0.05 a 0.2 ppm, para un intervalo de trabajo de 0.0018 a 1800 mg/m^3.

5.2 La diferencia entre las concentraciones obtenidas y las reales puede no representar un error sistemático en el método de análisis y muestreo, pero sí una variación aleatoria de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe aplicarse ninguna corrección al resultado final.

6. Interferencias

6.1 No causan interferencia el bióxido de carbono, el freón 12, ni los alcoholes. Otros compuestos con tiempos de retención similar bajo las mismas condiciones cromatográficas son interferencias potenciales.

6.2 Cuando se sabe o se sospecha la presencia de dos o más sustancias en el aire, se deberá hacer esta anotación en las hojas de registro.

6.3 Se debe enfatizar que cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el compuesto que se va a analizar bajo las condiciones de operación descritas en este procedimiento, es una interferencia, en cuyo caso los datos de tiempos de retención basados en una columna no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

6.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación como columna empacada y temperatura, entre otros, deben modificarse para evitar el problema.

7. Ventajas y desventajas en el método

7.1 Ventajas. El intervalo de trabajo es de 0.0018 a 1800 mg/m^3 en atmósferas no complejas como cámaras de esterilización.

El equipo de muestreo es ligero, portátil y no involucra el uso de líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas se pueden eliminar modificando las condiciones cromatográficas.

En las áreas donde se conoce la composición de la atmósfera, éste resulta ser un método instrumental rápido.

7.2 Desventajas. Las determinaciones se deben realizar directamente en el lugar del muestreo.

8. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de óxido de etileno en el aire se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) cromatógrafo de gases portátil con detector de fotoionización; columna de 1.2 m x 3 mm de diámetro externo PTFE, empacada con Carbopak BHT malla 40/100 y un graficador portátil o integrador con cargador de baterías, reguladores y otros aparatos auxiliares necesarios para los instrumentos individuales;

b) bomba de muestreo personal capaz de trabajar continuamente durante 8 horas a un flujo de 0.02 a 4 l/min apropiado para el llenado de las bolsas, con conexiones y mangueras flexibles;

c) jeringas herméticas para gas de 0.01 a 1 ml y de 1.00 a 2 litros;

d) bolsas de plástico inerte para muestreo como las de poliéster aluminizado o de tedlar, con capacidad de 2 a 20 litros;

e) barómetro.

Debe asegurarse que la bomba, bolsas y mangueras sean de material inerte e impermeable al óxido de etileno.

9. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

a) aire puro para preparar las muestras estándar y purgar las bolsas para muestreo;

b) aire grado cromatográfico como gas de arrastre;

c) óxido de etileno para las muestras estándares en concentraciones conocidas (ejemplo: 88/12, freón 12/óxido de etileno);

d) nitrógeno grado cromatográfico.

10. Procedimiento

Colectar las muestras por alguno de los siguientes métodos:

a) muestreo con jeringa. Purgar la jeringa hermética varias veces con aire grado cromatográfico. Posteriormente colectar la muestra de aire en el lugar de interés. Esta técnica requiere menos equipo y se utiliza para la toma de muestras instantáneas, ya que es un método de análisis inmediato. No se aplica fácilmente para calcular valores LMPE-PPT. Antes de tomar la muestra se debe estimar el tamaño de la misma. Se recomienda que en atmósferas muy saturadas, se tome una muestra de 10 ###l y en ambientes menos saturados de 1ml;

b) muestreo con bolsas para estimar los valores de LMPE-PPT. Purgar la bomba con aire grado cromatográfico antes de abrir la válvula de la bolsa de muestreo. Recolectar la muestra en la bolsa usando una bomba con el flujo predeterminado.

Con esta técnica se puede obtener una muestra en poco tiempo. Por ejemplo, a un flujo de 4 l/min muestreando pocos segundos, se obtendrá un litro de muestra necesario para realizar varios análisis. Si se selecciona una velocidad de flujo de 10 ml/min y una bolsa de muestreo de 5 litros, se pueden obtener muestras para compararlas con los valores de LMPE-PPT para 8 horas. La muestra mínima razonable es de un litro. El volumen máximo de muestreo está limitado por el tamaño de las bolsas y por el espacio que se tenga para almacenarlas.

11. Calibración y patrones

11.1 Calibrar el cromatógrafo portátil diariamente en el lugar del muestreo.

11.2 Para preparar muestras estándares se deben seguir las siguientes instrucciones:

a) para la preparación de estándares, adicione en la bolsa un volumen conocido de óxido de etileno a un volumen conocido de aire grado cromatográfico. Esto creará un estándar de concentración conocida en ppm (###l de óxido de etileno/litros de aire);

b) purgar el aire contenido en la bolsa de muestreo utilizando una jeringa de 1 a 2 litros;

c) extraer con una jeringa hermética aire grado cromatográfico, oxígeno o nitrógeno de un cilindro suministrador; medido el volumen transferirlo a la bolsa de muestreo. Alternativamente, si no se dispone de aire grado cromatográfico, pasar aire ambiente a través de un filtro con carbón adsorbente, previo a la jeringa, hasta que la bolsa de muestreo contenga 5 litros de aire;

d) agregar a la bolsa de muestreo una cantidad conocida de óxido de etileno, o una mezcla estándar de óxido de etileno, por medio de una jeringa hermética para gas.

Ejemplo: Con una jeringa hermética para gas, tome 50 ###l de óxido de etileno puro y adiciónelos dentro de la bolsa que contiene 5 litros de aire, creando un estándar de 18 mg/m^3. Alternativamente para obtener 19.5 mg/m^3 de muestra estándar, tomar con una jeringa hermética 200 ###l de una mezcla (volumen/volumen) al 27% de óxido de etileno y agregarla a los 5 litros de aire;

e) permitir que la mezcla de gases se haga homogénea (llegue al equilibrio) durante un tiempo de 5 minutos:

f) analizar alícuotas de varios tamaños para establecer una gráfica de calibración. Analizar tres o más réplicas para cada punto;

Nota: En un instrumento con alta atenuación (baja sensibilidad), es posible inyectar 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 ml, que correspondería a inyecciones de 2, 4, 6, 8 y 10 ###l. Para bajas atenuaciones (alta sensibilidad) se recomiendan inyecciones de 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 ml.

g) graficar el volumen en ###l de óxido de etileno contra las áreas o alturas de los picos. Esta gráfica debe ser una línea recta;

h) a lo largo del día, periódicamente corroborar la calibración, repitiendo la inyección de algunos de los estándares.

11.3 Verificar el equipo de muestreo para prevenir contaminación de la muestra seleccionando:

a) para el muestreo con jeringas: utilizar jeringas diferentes tanto para el muestreo como para la preparación de soluciones estándar. Identificar cada jeringa con un número único. Después de más de una docena de purgas, la jeringa puede retener y transferir pequeñas cantidades de óxido de etileno a la siguiente muestra;

b) para el muestreo con bolsas se deben seguir las siguientes instrucciones:

1) comprobar el carácter inerte y de impermeabilidad de todo el sistema de muestreo. Esto se realiza mejor en el laboratorio antes de ir al lugar de muestreo. Purgar con aire grado cromatográfico la bolsa antes de utilizarla; llenar con aire grado cromatográfico y una cantidad de óxido de etileno para crear una concentración que esté dentro del rango de interés. Tomar muestras por duplicado de esa bolsa e inyectarlas en el cromatógrafo de gases. Medir las alturas de los picos. Bombear el contenido de esta bolsa a través del sistema de muestreo en una segunda bolsa. Analizar muestras por duplicado de la segunda bolsa inmediatamente después de transferirlo a intervalos de una hora;

Si la concentración encontrada inmediatamente después de transferido es igual a aquella tomada antes de la transferencia, el sistema de muestreo no está alterando la concentración del óxido de etileno. Si la concentración no cambia con el tiempo, se puede decir que las bolsas son inertes;

2) considerar cualquier residuo del muestreo, el cual puede quedar en la bolsa después de su uso, ya que de esto depende que se puedan reutilizar las bolsas. Una o dos purgas con aire limpio son suficientes para remover los residuos de óxido de etileno, a menos que la concentración de la muestra previa haya sido extremadamente alta. Analizar una muestra de aire limpio tomado de la bolsa durante su purga final. Si no se encuentra óxido de etileno la bolsa está lista para reutilizarse. Si las bolsas después de varias purgas siguen manifestando residuo de muestreo, deben desecharse;

3) separar las bolsas que se usan para la recolección de la muestra de aquellas que se utilizan para estándares de calibración.

12. Medición

12.1 Llenar la jeringa hermética y purgarla varias veces con la muestra contenida en la bolsa de muestreo, tomar el volumen deseado e inyectarlo al cromatógrafo con un movimiento rápido y firme. Anotar la identificación de la muestra. Analizar por duplicado para determinar la repetitividad del análisis. Si no se tiene el dato de la concentración esperada, use un volumen de inyección de 10 a 25 ###l a una alta atenuación para reducir la posibilidad de sobrecarga de la columna y el detector. Dependiendo de los resultados de esta inyección, se pueden seleccionar volúmenes más grandes o atenuación más baja.

12.2 Además de la identificación de la muestra, registrar el volumen de inyección en ml, la atenuación del cromatógrafo y la altura del pico o el área resultante.

13. Cálculos

Divida el volumen de óxido de etileno en ###l obtenido por la interpolación en la gráfica de calibración, entre el volumen de inyección en ml para calcular la concentración de óxido de etileno en la muestra en ppm, según la siguiente ecuación.

$$ppm = \frac{\text{volumen de óxido de etileno obtenido}}{\text{volumen de inyección}}$$

14. Evaluación del método

Este método se evaluó en un laboratorio en el que se determinó su exactitud y precisión, comparando los valores que se midieron con las concentraciones aceptadas como referencia obtenidas con un sistema de generación dinámica (tubo permeable) y confirmadas por medio de un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama. La evaluación de campo se realizó en hospitales e instalaciones de manufactura y esterilización, en las que se usan mezclas comerciales de óxido de etileno-freón 12 u óxido de etileno-bióxido de carbono, respectivamente.

15. Bibliografía

15.1 Manual de Métodos Analíticos de NIOSH. Método No. 3702 EUA, 1995.

15.2 TLV's Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1992-1993. ACGIH, American Conference of Gobernmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH, E.U.A. 1992.

15.3 Pocket Guide to Chemical Hazard. NIOSH. U.S. Deparment of Health and Human Services, Public Health Services Centers for Disease Control. National Institute for Occupational Safety and Health, E.U.A. 1990.

II. Con cromatógrafo de gases fijo con detector de ionización de flama

Este procedimiento es alterno a la sección I con cromatógrafo portátil de gases. Se usa cuando se requiere cuantificar la concentración de óxido de etileno durante toda la jornada de trabajo.

16. Especificaciones

e) sustancia: oxido de etileno;

f) medio: aire;

g) intervalo: de 1 a 200 mg/m^3;

h) la determinación de óxido de etileno en el medio ambiente laboral se puede llevar a cabo por medio de cromatógrafo de gases portátil o fijo.

NOTA: El vapor del disulfuro de carbono es tóxico; debe evitarse el contacto por cualquier vía. Su uso debe ser en una campana de extracción. Es altamente inflamable por lo que debe estar siempre disponible un extinguidor de fuego adecuado.

17. Principio del método

Se muestrea un volumen conocido de aire a través de un tubo de vidrio con carbón activado, el cual adsorbe el óxido de etileno. Posteriormente se realiza un proceso de desadsorción utilizando un disolvente adecuado, obteniendo una solución que se analiza en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama.

18. Intervalo y sensibilidad

18.1 El procedimiento es adecuado para la medición de óxido de etileno en un rango de concentración de 1 a 200 mg/m^3 (alrededor de 0.5 a 100 ppm, volumen/volumen) para muestras de 5 litros de aire.

18.2 El límite superior del rango útil está dado por la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado empleado. Esta capacidad es medida como el volumen de saturación de aire que no debe ser excedido durante el muestreo.

18.3 El procedimiento descrito se aplica para la determinación del LMPE-PPT de gas de óxido de etileno en las atmósferas de trabajo y es el adecuado para periodos de muestreo en el rango de 10 minutos
a 8 horas.

18.4 El límite inferior del rango útil depende de varios factores que incluyen el nivel de ruido en el detector, la adecuada eficiencia de desadsorción y la interferencia con el pico del disolvente en el análisis cromatográfico del gas.

18.5 Siempre y cuando la capacidad de adsorción del carbón activado no se exceda, la eficiencia de muestreo será del 100%. Si esta capacidad se rebasa, ocurrirá una saturación del analito en la primera sección del tubo, emigrando a la parte posterior. El volumen de saturación puede medirse muestreando una atmósfera estándar, mientras se monitorea el afluente de aire con detector equivalente. Las atmósferas estándar pueden prepararse en el laboratorio. La saturación se define como el punto en el cual la concentración del afluente alcanza el 5% de la concentración de la atmósfera estándar.

19. Precisión y exactitud

19.1 La precisión de este procedimiento se espera superior al 10%. Esta estimación considera un error en la bomba del 5%.

19.2 El sesgo esperado de este procedimiento es mayor al 10%. La fuente principal del sesgo se encuentra en la determinación de la eficiencia de desadsorción.

20. Interferencias

20.1 Cuando el porcentaje de humedad en el aire es muy alto, ocurre condensación en el tubo de muestreo, por lo que el óxido de etileno no puede recolectarse eficientemente y los resultados deben descartarse.

20.2 Cualquier compuesto que coincida con el analito de interés en las condiciones de operación escogida para el análisis, es una interferencia potencial; cambiando la polaridad de la fase estacionaria de la columna se puede eliminar esta interferencia. La correspondencia en el tiempo de retención en una sola columna no puede considerarse como una prueba de identidad.

20.3 Cuando se sabe o se sospecha que existen compuestos interferentes en el aire, la identidad de éstos debe anotarse en la hoja de registro.

21. Ventajas y desventajas

21.1 Ventajas. El método puede ser usado para monitoreo en puntos fijos.

El equipo de muestreo es portátil y no involucra el manejo de líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de ellas se pueden eliminar cambiando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan mediante un método instrumental rápido. Este procedimiento también puede usarse para efectuar análisis simultáneos de dos o más sustancias de las que se sospeche su presencia en la muestra mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

21.2 Desventajas. La cantidad de muestra que puede recolectarse está limitada por la capacidad del tubo de carbón activado.

La precisión del método está limitada por la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará al flujo y causará un volumen impreciso, debido a que la bomba está calibrada para un tubo solamente.

Si las muestras se almacenan por un periodo mayor a 1 día sin refrigeración antes del análisis, puede ocurrir una migración de la sustancia de la parte anterior del tubo a la parte posterior del mismo. Si se almacenan por más de 4 días sin refrigeración, puede existir una pérdida mayor a un 10% de la sustancia muestreada. Las muestras son estables por lo menos 3 semanas si son almacenadas a -20°C.

22. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de óxido de etileno en el aire se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) tubos de vidrio con ambos lados sellados a la flama, de 150 mm de longitud, 8 mm de diámetro externo y 6 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de 0.4 a 0.8 mm de carbón activado (malla 20-40) separadas por una porción de 2 mm de espuma de uretano. La sección frontal de adsorción contiene 700 mg de carbón y la sección posterior contiene 390 mg. Una porción de 3 mm de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 25 mmHg a un flujo de aire de 1 l/min;

b) bomba de muestreo capaz de trabajar continuamente por 8 horas a un flujo recomendado de 10 ml/min. Para muestreos de menor tiempo el flujo se puede incrementar proporcionalmente, pero nunca exceder un flujo de 200 ml/min. La bomba debe ser segura para usarse en atmósferas inflamables;

c) cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama;

d) existe una diversidad de columnas cromatográficas que pueden usarse para el análisis de óxido de etileno en solución, son recomendadas las siguientes columnas:

1) columna de acero inoxidable de 6.1 m de largo por 3.17 mm de diámetro, empacada con 30% de TERGITOL TMN-3% Sodio metilado, en Cromosorb W, NAW, malla 60-80;

2) columna de cobre de 3.66 m de largo por 3.17 mm de diámetro, empacada con 20% de UCON I.B 550 X en Cromosorb P, AW, malla 80-100.

La elección de la columna dependerá de qué compuestos, si es que están presentes, puedan interferir en el análisis cromatográfico. Otra elección conveniente puede ser una columna de vidrio de 2 m de longitud por 2 mm de diámetro interno empacada con Carbopack BHT operando a 70°C, o empacada con una mezcla de Porapak S y Porapak T operando a 130°C, o cualquier otra columna equivalente señaladas en la tabla 1 del apéndice del presente procedimiento;

e) viales con capacidad de 10 ml y tapones recubiertos con teflón;

f) jeringas herméticas de 1 a 2 ml de capacidad con bajo volumen muerto en la aguja;

g) jeringas de 10 y 100 ml o cualquier otro tamaño conveniente para preparar los estándares.

23. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos de grado cromatográfico:

1) óxido de etileno líquido, envasado a presión en recipientes de acero inoxidable;

2) disulfuro de carbono;

3) nitrógeno purificado;

4) hidrógeno prepurificado;

5) aire filtrado.

6) agua destilada

NOTA: El vapor del disulfuro de carbono es tóxico; debe evitarse el contacto por cualquier vía. Su uso debe ser en una campana de extracción. Es altamente inflamable por lo que debe estar siempre disponible un extinguidor de fuego adecuado.

24. Procedimiento

24.1 Todo el material de vidrio utilizado en el análisis debe ser lavado con detergente y escrupulosamente enjuagado inicialmente con agua común y después con agua destilada.

24.2 Cada bomba personal debe ser calibrada con el respectivo tubo de carbón activado en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres referentes al volumen de muestra recolectado.

24.3 La recolección y manejo de muestras se debe realizar conforme a lo siguiente:

a) inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo de carbón activado de tal manera que su abertura sea de al menos la mitad del diámetro interno del tubo;

b) la sección posterior del tubo de carbón activado debe colocarse lo más cerca posible a la bomba de muestreo;

c) para el muestreo personal, el tubo de carbón activado debe colocarse a la altura de la zona de respiración del trabajador en posición vertical durante el muestreo, para minimizar los acanalamientos a través del carbón activado;

d) el aire que se está muestreando no debe pasar por ningún conducto antes de entrar al tubo de carbón activado;

e) se recomienda un tamaño de muestra de 5 litros con un flujo de 10 ml/min. El flujo debe conocerse con una exactitud de ± 5 %;

f) debe registrarse el flujo, el tiempo de muestreo, la temperatura y la presión barométrica durante el muestreo;

g) los tubos de carbón activado deben sellarse inmediatamente después del muestreo con sus tapones de plástico. Bajo ninguna circunstancia se debe utilizar otro tipo de tapón;

h) etiquetar un tubo de carbón activado como blanco de campo, el cual debe manejarse de la misma manera que los tubos de carbón activado de muestreo, excepto que no se hace pasar aire a través de él. Manejar un blanco por cada área de trabajo y por cada 10 muestras;

i) los tubos sellados deberán empacarse adecuadamente antes de ser transportados, de tal manera que se minimice la posibilidad de escape o ruptura de los mismos durante su traslado;

j) si las muestras no son analizadas inmediatamente, deben manejarse y almacenarse a temperaturas inferiores a -5°C.

25. Análisis de las muestras

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca en la punta de la sección frontal con una lima y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se quita y desecha. El carbón de la sección frontal se transfiere a un vial para muestras de 10 ml con septum y tapón de teflón. El material de separación se quita y desecha. La sección posterior es transferida a otro vial con tapón de teflón. Estas dos secciones son analizadas por separado. (Se recomienda que las muestras se analicen inmediatamente después de ser recolectadas).

26. Desadsorción de las muestras

26.1 Previo al análisis, se adicionan 5 ml de disulfuro de carbono en cada vial. La desadsorción debe efectuarse durante 30 minutos. Agitar durante este periodo. Si no se utiliza un inyector automático de muestras, los viales deben taparse nuevamente después de la toma de la muestra para minimizar su volatilización.

26.2 Desadsorber el blanco de la misma manera.

27. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Las condiciones ideales de operación del cromatógrafo de gases se describen a continuación.

Para la columna de acero inoxidable:

a) temperatura máxima de acondicionamiento: 75°C;

b) temperatura de la columna: 60°C;

c) detector: ionización de flama;

d) temperatura del detector: 200°C;

e) temperatura del inyector: 60°C;

f) flujo del gas de arrastre (nitrógeno purificado): 22 cm^3/min;

g) flujo de aire: 242 cm^3/min;

h) flujo de hidrógeno prepurificado: 22 cm^3/min;

i) volumen de inyección: 1 ###l;

j) tiempo aproximado de retención: 6.3 min.

Para la columna de cobre:

a) temperatura de la columna: 60°C;

b) detector: ionización de flama;

c) temperatura del detector: 200°C;

d) temperatura del inyector: 60°C;

e) flujo del gas de arrastre (nitrógeno prepurificado): 22 cm^3/min.;

f) flujo de aire: 242 cm^3/min.;

g) flujo de hidrógeno prepurificado: 22 cm^3/min.;

h) volumen de inyección: 1 ###l;

i) tiempo aproximado de retención: 4.2 min.

28. Calibración y patrones

28.1 A partir de una solución patrón estándar de 180 ###g/ml deben prepararse otras soluciones estándar para cubrir el rango de interés (10 ###g/ml a 10 mg/ml). El rango de concentraciones de interés debe exceder al rango de concentraciones de las muestras desadsorbidas. Es indispensable preparar soluciones estándar recientes con cada lote de muestras.

28.2 Preparación de solución estándar de óxido de etileno 180 ###g/ml.

a) pipetear 10 ml de disulfuro de carbono en un vial, tapar y enfriar en hielo seco. Obtener gas óxido de etileno puro a presión atmosférica mediante el llenado parcial de una bolsa de plástico de 1 a 5 litros limpia y vacía;

b) extraer 1 ml de óxido de etileno de la bolsa de plástico con una jeringa hermética;

c) insertar la punta de la aguja de la jeringa en el vial que contiene el disulfuro de carbono, abrir la válvula de la jeringa y extraer el émbolo levemente de tal manera que el disulfuro de carbono entre en la jeringa. La mezcla de óxido de etileno y disulfuro de carbono crean un vacío y la jeringa se llena con el disolvente. La solución se regresa al vial y la jeringa se enjuaga dos veces con la solución. Permitir que la solución alcance la temperatura ambiente antes de usarse. Las concentraciones dadas de óxido de etileno son para el caso en el que el óxido de etileno gas se encuentre a 20ºC y 760 mmHg;

d) inyectar al cromatógrafo de gases un volumen conocido de cada solución estándar en el rango de 1 a 5 ###l. Elaborar la curva de calibración graficando la altura o área de los picos contra la concentración del analito.

29. Determinación de la eficiencia de desadsorción

29.1 La eficiencia de desadsorción del óxido de etileno puede variar con el tipo de tubo y lote utilizado, por lo tanto es necesario determinar la eficiencia de desadsorción en el rango de concentración de la muestra para cada lote de tubos de carbón activado. Esto se debe realizar muestreando una atmósfera estándar a las condiciones apropiadas de concentración, humedad y temperatura de tal manera que no se llegue al volumen de saturación.

29.2 La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual al peso promedio en mg recuperados del tubo, dividido entre el peso en mg adicionados al tubo, es decir:

$$E.D. = \frac{\text{peso promedio recuperado en mg}}{\text{peso adicionado en mg}}$$

29.3 Graficar los valores de E.D. contra el peso recuperado de cada nivel de carga de óxido de etileno. Son suficientes tres muestras de cada nivel de concentración de óxido de etileno. Se debe determinar un número suficiente de puntos para definir la curva de la E.D., sobre el intervalo de concentración. Si este procedimiento no es práctico, el carbón puede cargarse directamente con un volumen conocido de gas de óxido de etileno y analizarlo de la misma manera. Si la E.D. al nivel de la carga de la muestra es menor de 75%, el resultado indica que el lote de tubos debe descartarse.

30. Cálculos

30.1 Calcular la concentración del óxido de etileno en mg/m^3, corrigiendo con los valores correspondientes a los blancos, la eficiencia de desadsorción y la presencia de algún analito en la sección posterior del tubo, considerando el volumen de aire de muestreo utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{CONCENTRACION DE OXIDO DE ETILENO} = \frac{(mf + mp - mb)(1000)}{(E.D.)(V)}$$

donde:

mf es el peso del óxido de etileno en la sección frontal del tubo de carbón, en mg;

mp es el peso del óxido de etileno en la sección posterior del tubo de carbón, en mg;

mb es el peso del óxido de etileno en el blanco, en ambas secciones del tubo, en mg;

E.D. es la eficiencia de desadsorción, leída directamente de la curva de E.D., tomando mf como el peso recuperado;

V es el volumen de aire muestreado, en litros.

30.2 Este cálculo asume que no ha ocurrido una saturación sustancial, si es encontrado en la sección posterior más del 10% del analito, el resultado se descarta.

31. Bibliografía

31.1 British Occupational Safety and Health, Methods for the Determination of Hazard Sustances 26, "Ethylene Oxide in Air", July 1983, ENGLAND

31.2 Chemical Industries Association, Ltd, "Exposure to Gases and Vapours. Notes on Treatment". CIA: London 1978, ENGLAND.

31.3 Qazi, A.H. and Ketchman, N.H. Am, Ind. Hyg. Assoc. Journal 38 (1977) 635.

31.4 National Institute for Occuppational Safety and Health, "Manual of Analytical Methods, 2nd. edition. Vol. 3. DHEW (NIOSH) Publication 77-185 (1977) USA.

31.5 Health and Safety Executive, 1981 MDHS 3, "Generation of test atmospheres by the syringe injection technique." HSE, London, 1981, ENGLAND.

31.6 IDEM, MDHS 4 "Generation of test atmospheres by the permeation tube method" HSE; London, 1981, ENGLAND.

31.7 Health and Safety Executive. "Desorption efficiency and storage of ethylene oxide on Columbia JXC Charcoal tubes. HSE Internal Report IR/L/AO/82/16 (1982) USA.

31.8 Kirk-Othmer,- "Encyclopedia of Chemical Technology. Eds. H.F. Mark *et al*.- 3rd. Edition (1979) vol.9 pp. 432-471 (article on ethylene oxide). Wíley-Interciense: New York, USA.

31.9 Patty, F.A.- "Industrial Hygiene and Toxicology", Eds, D, W, Fasset y D.D. Irish, 3rd. edition, 3 Vols. Interscience-Publishers; New York, 1979-81, USA.

31.10 ASTM. D4413-88 "Standard test method for determination of ethylene oxide in work place atmospheres". (Charcoal tube Methodology), 1988, USA.

31.11 ASTM. D3686-89 "Standard practice por sampling", 1989, USA.

APENDICE

Tabla 1
Columnas de Cromatografía de gases para la determinación de óxido de etileno

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.Columna	Longitud	Diámetro	Flujo de arrastre recomendado	Temperatura (°C)		Tiempo de retención del óxido de etileno
			(ml/min)	Columna	Detector	(min)
(1) Chromosorb 102 (malla 60/80)	2.0 m	3.17 mm	30	140	250	1.4
(2) Phenapiwax 12%	6.1 m	3.17 mm	20	80	300	3.8
(3) Porapak QS, (malla 100/299)	2.0 m	2.00 mm	30	140	250	1.5

PROCEDIMIENTO 071: DETERMINACION DE CADMIO EN EL AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA CON FLAMA.

1. Especificaciones

a) sustancia: cadmio;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.1 a 2.0 mg/m^3, para una muestra de 25 litros de aire y de 0.01 a 0.2 mg/m^3 para una muestra de 250 litros de aire;

d) precisión: coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.06;

e) procedimiento: espectrofotometría de absorción atómica.

NOTA: El manejo de las digestiones ácidas manejarlas con extremo cuidado y con campana de extracción, porque los compuestos de cadmio son tóxicos, considerados como cancerígenos

2. Principio del método

Para la determinación de cadmio en el aire se deben seguir en orden las siguientes instrucciones:

a) un volumen conocido de aire se hace pasar a través de un filtro de membrana de éster de celulosa para atrapar la sustancia a analizar;

b) las muestras se someten a digestión ácida para destruir el filtro y otros materiales orgánicos presentes en la muestra;

c) las soluciones de las muestras y soluciones estándar, son atomizadas en una flama oxidante de aire-acetileno de un espectrofotómetro de absorción atómica.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 El intervalo de trabajo es de 0.1 a 2.0 mg/m^3, para una muestra de 25 litros de aire y de 0.01 a 0.2 mg/m^3 para una muestra de 250 litros de aire.

3.2 Para la evaluación de concentraciones atmosféricas menores a 0.01 mg/m^3, se puede usar una disolución final menor, aumentar el tiempo de muestreo o expander la escala para incrementar la respuesta del instrumento de medición.

3.3 El método se puede ampliar a mayores intervalos de trabajo por dilución de las muestras.

3.4 El límite mínimo de detección es de 0.05 ###g por muestra.

4. Precisión y exactitud

4.1 En este método la precisión o coeficiente de variación total es de 0.06.

4.2 La precisión analítica es de 0.05 para el intervalo de 3 a 23 ###g por muestra.

4.3 El sesgo esperado es de -1.57% y la exactitud es de ± 13.23%.

5. Interferencias

5.1 Se requiere de corrección de fondo para controlar la absorción molecular o de la flama.

5.2 El hierro interfiere cuando se tienen más de 20 partes de hierro por 1 parte de cadmio.

6. Ventajas y desventajas

6.1 El equipo de muestreo es portátil y no involucra el manejo de líquidos.

6.2 Las muestras recolectadas en los filtros se analizan con un método instrumental rápido.

6.3 Se pueden analizar separadamente alícuotas de las muestras digeridas para otros metales.

6.4 Este es un análisis elemental y no puede distinguir el cadmio en humos del cadmio en polvos.

7. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de cadmio en el aire se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) muestreador con filtro de membrana de éster de celulosa con tamaño de poro de 0.8 ###m y 37 mm de diámetro, montado en un portafiltros;

b) bomba de muestreo personal capaz de trabajar continuamente durante 8 horas a un flujo determinado para el muestreo de 1 a 3 l/min, con una exactitud de ± 5% y con tubo flexible para la conexión;

c) espectrofotómetro de absorción atómica que debe contar con quemador para flama de aire-acetileno, lámpara de cátodo hueco para cadmio y corrector de fondo de deuterio o de hidrógeno;

d) regulador de dos pasos, para aire y acetileno;

e) vasos de precipitado Griffin de 50 ml o matraces Phillips de 125 ml;

f) vidrios de reloj;

g) matraces volumétricos de 10, 25, 100 y 1000 ml;

h) micropipetas de 5 a 300 ###l;

i) parrilla eléctrica capaz de mantener una temperatura de superficie de 400°C.

8. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

a) ácido nítrico concentrado, ultrapuro;

b) ácido nítrico grado reactivo (1:1);

c) ácido clorhídrico concentrado, ultrapuro;

d) ácido clorhídrico 0.5 N, para lo cual se debe agregar 41.5 ml de ácido clorhídrico ultrapuro al agua y aforar a 1 litro;

e) solución estándar certificada de cadmio, con 100 μg de cadmio/ml, disponible comercialmente o disolver 100 mg de cadmio metálico valorado en un volumen mínimo de ácido clorhídrico (1:1) y aforar a 1 litro con ácido clorhídrico 0.5 N;

f) agua destilada deionizada;

g) aire filtrado;

h) acetileno, calidad absorción atómica.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio usado durante el procedimiento debe seguir una técnica de limpieza escrupulosa con el fin de evitar contaminación por cadmio de análisis anteriores, de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) antes de usarse, todo material de vidrio se debe remojar en una solución de detergente para remover toda grasa o residuos químicos;

b) después de la limpieza inicial todo material de vidrio deberá sumergirse en ácido nítrico, grado reactivo (1:1), durante 8 horas, enjuagarse con agua destilada y secarse.

9.2 Calibración de la bomba de muestreo personal: cada bomba de muestreo personal debe calibrarse con su respectivo portafiltros y filtro en la línea, esto minimizará errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Recolección y embalaje de muestras. Debe realizarse de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) ensamblar el filtro muestreador sobre el cojín de celulosa en el portafiltros y cerrar firmemente para asegurar su sellado;

b) remover el tapón posterior del portafiltros y unirlo a la manguera de la bomba de muestreo personal, colocar el portafiltros en la zona de respiración del trabajador, destapar el tapón frontal y activar la bomba;

c) el aire que se muestrea no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros;

d) muestrear a un flujo volumétrico conocido entre 2 y 3 l/min durante 15 minutos, para mediciones del LMPE-CT y para mediciones del LMPE-PPT de 1 a 3 l/min durante 8 horas. No exceder la carga
del filtro en 2 mg de polvos totales, al terminar el muestreo colocar nuevamente los tapones del portafiltros;

e) anotar el flujo volumétrico y el tiempo de muestreo;

f) ya que existe la posibilidad de que un filtro llegue a taparse con una cantidad de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire, el rotámetro de la bomba debe observarse frecuentemente y en caso de que exista falla en el sistema, el muestreo deberá interrumpirse;

g) anotar cuidadosamente la identidad de la muestra, así como todos los aspectos relevantes durante el muestreo;

h) por cada lote de muestreo, por área, incluir el 10% del mismo lote de filtros usados para la recolección de muestras y someterlo al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar los filtros como blancos de campo;

i) los portafiltros donde se han recolectado las muestras deben manejarse en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir cualquier daño a las muestras durante el traslado.

10. Análisis de las muestras

Realizar todas las digestiones ácidas en una campana de extracción, ya que los compuestos de cadmio son tóxicos, considerados como carcinogénicos y deben ser manejados con extremo cuidado.

Las muestras se analizarán de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) abrir los portafiltros, sacar las muestras, los blancos de campo y los blancos de reactivos; colocarlos en diferentes vasos de precipitado Griffin o matraces Phillips;

b) agregar 2 ml de ácido nítrico concentrado ultrapuro, cubrir los vasos de precipitado o matraces con un vidrio de reloj, calentar en la parrilla eléctrica a 140°C hasta que el volumen se reduzca a 0.5 ml. Repetir la operación dos veces más;

c) agregar 2 ml de ácido clorhídrico concentrado ultrapuro, cubrir el vaso de precipitado o matraz con un vidrio de reloj, calentar sobre la parrilla eléctrica a 400°C hasta que el volumen se reduzca
a 0.5 ml. Repetir la operación 2 veces más, si es necesario continúe repitiendo la operación hasta que la solución quede transparente;

d) no permitir en ningún momento que la solución llegue a la sequedad;

e) enfriar la solución y adicionar 10 ml de agua destilada deionizada;

f) transferir toda la solución a un matraz volumétrico de 25 ml;

g) diluir hasta la marca con agua destilada deionizada.

11. Calibración y patrones

Se deben preparar y realizar de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) para cada análisis se debe calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica con por lo menos seis estándares de trabajo, el rango de los estándares debe ser de 0 a 30 ###g/ml. Agregar cantidades conocidas de la solución estándar certificada de cadmio en matraces volumétricos de 100 ml y diluir al volumen con ácido clorhídrico 0.5 N, asegurando que las puntas desechables usadas en las micropipetas no contengan cadmio;

b) analizar los estándares de trabajo junto con los blancos de reactivo, los blancos de campo y las muestras de acuerdo al capítulo 13 incisos a y b del presente procedimiento;

c) construir la curva de calibración, graficando la absorbancia contra la concentración de la solución estándar de trabajo en ###g/ml;

d) aspirar un estándar de trabajo después de cada 10 muestras para verificar el comportamiento del instrumento;

e) verificar la recuperación del analito por lo menos con dos blancos con adición por cada 10 muestras;

f) utilizar ocasionalmente el método de las adiciones para verificar las interferencias.

12. Medición

Las muestras, estándares y blancos se deben medir de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) ajustar el espectrofotómetro de acuerdo a las recomendaciones del fabricante y a las condiciones siguientes:

1) flama: aire-acetileno, oxidante;

2) longitud de onda: 228.8 nm;

3) corrector de fondo: deuterio o hidrógeno.

b) aspirar los estándares, las muestras y los blancos y registrar las lecturas de absorbancia, si los valores de la absorbancia de las muestras se encuentran por arriba del rango lineal de los estándares, diluir la solución con ácido clorhídrico 0.5 N y volver a realizar el análisis y utilizar el factor de dilución apropiado para los cálculos.

13. Cálculos

Calcular la concentración de cadmio en la muestra a partir de los valores de absorbancia de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) usando los valores de absorbancia calcular a partir de la gráfica de la curva de calibración, las concentraciones de cadmio en la muestra y la concentración promedio de las muestras blanco de filtro;

b) usando los volúmenes de solución de las muestras y de las muestras blanco de filtro, calcular la concentración de cadmio en el volumen de aire muestreado, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(CmVm - CbVb)}{V}$$

donde:

C es la concentración de cadmio en la muestra de aire, en mg/m^3;

Cm es la concentración de cadmio en la muestra, en ###g/ml;

Cb es la Concentración promedio de cadmio en los blancos, en ###g/ml;

Vm es el volumen de la muestra, en ml;

Vb es el volumen de los blancos, en ml;

V es el volumen de aire muestreado, en l.

14. Evaluación del método

Este método se basa en la evaluación correspondiente al método 7048 NIOSH, el cual a su vez se apoya en el método S 312 NIOSH, validado sobre el rango de 0.12 a 0.98 mg/m^3 para una muestra de 25 litros de polvos que contienen óxido de cadmio y en el método S 313 NIOSH, validado sobre el rango de 0.12 a 0.57 mg/m^3 para una muestra de humos que contienen cadmio y sobre el rango de 0.04 a 0.018 mg/m^3 para una muestra de 140 litros de humos que contienen cadmio.

15. Bibliografía

15.1 Documentation of the NIOHS Validation Test, S 312 and S 313, U.S. Departament of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977). EUA

15.2 NIOSH Manual of Analytical Methods, U.S Department of Health and Human Services. Provided by CCOHS, Cadmium and compounds, as Cd. 7048 (1995). EUA

15.3 User Check, UBTL, NIOSH Seq. 3990-M (unpublished, November 29, 1983). EUA

15.4 Current Intelligence Bulletin 42: Cadmium. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 84-116 (sept. 27, 1984). EUA

15.5 NIOSH Manual of Analytical Methods, V.3, Method S 312, U.S. Departament of Health, Education, and Welfare. Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977). EUA

15.6 Ibid, 2nd ed. v.5, P&CAM 173, U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Publ. (NOISH) 79-141 (1979).

15.7 Ibid, Method S 313.

15.8 Criteria for a recomendation standard. Occupational Exposure to Cadmium Apendix II, U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Publ. (NIOSH) 76-192 (1976). EUA

PROCEDIMIENTO 072: DETERMINACION DE BERILIO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA CON HORNO DE GRAFITO.

1. Especificaciones

a) sustancia: berilio;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.5 a 10 mg/m3, para una muestra de 90 litros de aire.

d) precisión ($\overline{CV_T}$): de 0.064;

e) procedimiento: espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.

NOTA: el manejo de las digestiones ácidas manejarlas con extremo cuidado y con campana de extracción, por que los compuestos de cadmio son tóxicos, considerados como cancerígenos

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se hace pasar a través de un filtro de membrana de éster de celulosa para capturar la sustancia a analizar.

2.2 Las muestras se someten a digestión ácida para destruir el filtro y otros materiales orgánicos presentes en la muestra.

2.3 Las soluciones blanco, de muestras y estándar, se atomizan en un tubo de grafito pirorrecubierto y se mide la respuesta en un espectrofotómetro de absorción atómica, con horno de grafito, corrector de fondo y lámpara de cátodo hueco para berilio.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 El intervalo de trabajo es de 0.5 a 10 mg/m^3, para una muestra de 90 litros de aire.

3.2 Para la evaluación de concentraciones atmosféricas menores a 0.5 mg/m^3, se puede usar una disolución final menor, aumentar el tiempo de muestreo o expander la escala para incrementar la respuesta del instrumento de medición.

3.3 El intervalo de trabajo se puede ampliar a valores más grandes por dilución de las muestras.

3.4 El límite de detección es de 0.005 μg por muestra.

4. Precisión y exactitud

4.1 La precisión o coeficiente de variación total es de 0.064.

4.2 La precisión analítica es de 0.008.

4.3 El sesgo esperado es de -0.39% y la exactitud de ± 12.42%.

5. Interferencias

5.1 La interferencia provocada por el calcio se resuelve adicionando 3% (volumen/volumen) de ácido sulfúrico.

5.2 El sodio, potasio y aluminio aumentan la absorbancia del berilio; este efecto se elimina adicionando 2% (peso/volumen) de sulfato de sodio a los estándares, muestras y blancos.

5.3 Los ácidos perclórico, fosfórico y fluorhídrico pueden producir picos interferentes no atómicos por lo cual deben eliminarse; esto se logra llevando la digestión hasta la sequedad.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El equipo de muestreo es pequeño, portátil y no involucra el manejo de líquidos.

Las muestras recolectadas en los filtros se analizan por medio de un método instrumental rápido.

Se pueden analizar separadamente alícuotas de las muestras digeridas para otros metales adicionales.

6.2 Desventajas. Debe conocerse la presencia de interferencias, tales como: calcio, sodio, potasio y aluminio.

7. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de berilio en el aire, se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) muestreador con filtro de membrana de éster de celulosa con tamaño de poro de 0.8 μm y 37 mm de diámetro, ensamblado en portafiltros de dos piezas;

b) bomba de muestreo personal capaz de trabajar continuamente durante 8 horas a un flujo determinado para el muestreo de 1 a 4 l/min, con una exactitud de ± 5% y con tubo flexible para conexión;

c) espectrofotómetro de absorción atómica, con horno de grafito y corrector de fondo;

d) lámpara de cátodo hueco para berilio;

e) regulador de presión, de dos pasos para argón;

f) vasos de precipitado Phillips de 125 ml;

g) vidrios de reloj;

h) matraces volumétricos de 10 ml;

i) pipetas volumétricas de 10 ml;

j) micropipetas de 5 a 300 μl;

k) parrilla eléctrica capaz de mantener una temperatura de superficie de 150 a 400°C;

l) baño maría;

m) frascos de polietileno de 25 ml.

8. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

a) ácido nítrico concentrado, grado reactivo (1:1);

b) ácido nítrico concentrado ultrapuro;

c) ácido sulfúrico concentrado ultrapuro;

d) ácido clorhídrico concentrado ultrapuro;

e) sulfato de sodio, grado reactivo;

f) solución de sulfato de sodio al 2% (peso/volumen) y ácido sulfúrico al 3% (volumen/volumen), la cual se obtiene adicionando 10 g de sulfato de sodio y 15 ml de ácido sulfúrico; diluir cuidadosamente a 500 ml con agua destilada deionizada;

g) solución estándar certificada de berilio, 1000 μg berilio/ml, disponible comercialmente o disolver 1 g de berilio metálico certificado en un volumen mínimo de ácido clorhídrico (1:1) y aforar a 1 litro con ácido clorhídrico 1% (volumen/volumen);

h) argón prepurificado para absorción atómica;

i) agua destilada deionizada.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo material de vidrio usado durante el procedimiento debe seguir una técnica de limpieza escrupulosa con el fin de evitar contaminación por berilio de análisis anteriores de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) antes de usarse, todo material de vidrio se debe remojar en una solución de detergente para remover toda grasa o residuos de sustancias químicas;

b) después de la limpieza inicial, todo material de vidrio deberá sumergirse en ácido nítrico, grado reactivo (1:1) durante 8 horas, enjuagarse con agua destilada deionizada y secarse a 100°C.

9.2 Calibración de la bomba de muestreo personal: cada bomba debe calibrarse con su respectivo portafiltros y filtro en la línea. Esto minimizará errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección de muestras. Debe realizarse de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) montar el filtro sobre el cojín de celulosa en el portafiltros y cerrar firmemente para asegurar su sellado;

b) remover el tapón posterior del portafiltros y unirlo a la manguera de la bomba de muestreo personal; colocar el portafiltros en la zona de respiración del trabajador, con el orificio de entrada hacia abajo, retirar el tapón frontal y activar la bomba;

c) el aire que se muestrea no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros;

d) muestrear a un flujo volumétrico conocido de entre 2 y 3 l/min durante 15 minutos para mediciones de LMEP-CT y de 1 a 4 l/min para mediciones de LMEP-PPT durante 8 horas. No exceder la carga del filtro en más de 2 mg de polvo total, al terminar el muestreo colocar nuevamente los tapones del portafiltros;

e) anotar el flujo volumétrico y el tiempo de muestreo;

f) ya que existe la posibilidad de que el filtro llegue a taparse con una cantidad de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire, el rotámetro de la bomba debe observarse frecuentemente y, en caso de que exista falla en el sistema, el muestreo deberá interrumpirse;

g) anotar cuidadosamente la identidad de la muestra, así como todos los aspectos relevantes durante el muestreo;

h) por cada lote de muestreo, por área, incluir el 10% del mismo lote de filtros usados para la recolección de muestras y someterlo al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar estos filtros como blancos de campo;

i) los portafiltros donde se han recolectado las muestras deben manejarse en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir cualquier daño a las muestras durante el traslado.

10. Análisis de las muestras

Realizar todas las digestiones ácidas en una campana de extracción, ya que los compuestos de berilio son tóxicos, considerados como carcinógenos y deben ser manejados con extremo cuidado.

Las muestras se analizarán de la siguiente manera:

a) abrir los portafiltros y transferir los filtros a los vasos de precipitado Phillips;

b) agregar 10 ml de ácido nítrico concentrado ultrapuro y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado ultrapuro, cubrir el vaso Phillips con un vidrio de reloj;

c) calentar en una parrilla eléctrica a 150°C hasta que desaparezcan los vapores cafés de ácido nítrico, después a 400°C hasta la aparición de humos densos de ácido sulfúrico;

NOTA: Verificar que los componentes de la muestra sean solubles con este procedimiento de digestión; por ejemplo, las muestras de minerales pueden requerir ácido fluorhídrico en la digestión. Si se emplean ácidos adicionales para digestión, por ejemplo, ácido fluorhídrico, ácido perclórico o ácido fosfórico, evaporar a sequedad.

d) enfriar y enjuagar el vidrio de reloj y las paredes del vaso de precipitado con agua destilada deionizada y evaporar a sequedad, quitar el vaso de precipitado inmediatamente y enfriar a temperatura ambiente;

e) adicionar al vaso de precipitado 10 ml de la solución de 2% sulfato de sodio/3% de ácido sulfúrico y tapar. Iniciar en este paso con el blanco de reactivos;

f) calentar en baño maría de 60 a 70°C durante 10 minutos, dejar en reposo durante toda la noche, antes del análisis, para asegurar la disolución completa del sulfato de berilio.

11. Calibración y patrones

Se deben preparar y realizar de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) calibrar diariamente por lo menos con seis estándares de trabajo; el intervalo de los estándares debe ser de 0.005 a 1.000 μg de berilio por muestra. Preparar estándares de trabajo a partir de la solución estándar certificada de berilio, diluyendo con la solución de sulfato de sodio al 2%/ácido sulfúrico al 3% y guardar en frascos de polietileno. Estos estándares son estables durante 4 semanas;

b) construir la curva de calibración graficando la absorbancia contra la concentración de la solución en μg/ml, asegurarse que las puntas desechables usadas en las micriopipetas no contengan berilio;

c) analizar los estándares de trabajo junto con los blancos de reactivo y las muestras.

NOTA: Analizar los estándares de trabajo alternadamente con las muestras para compensar el incremento en la señal de berilio por envejecimiento del tubo de grafito.

12. Medición

Las muestras, estándares y blancos se deben medir de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) ajustar el espectrofotómetro de acuerdo a las recomendaciones del fabricante y a las condiciones siguientes:

1) longitud de onda: 234.9;

2) corrector de fondo: deuterio o hidrógeno.

3) condiciones de operación del horno de grafito:

Etapa	Tiempo (segundos)	Temperatura (°C)
Secado	20	110
Calcinado	10	900
Atomizado	18	2800

NOTA: El flujo de argón prepurificado que es usado como purga durante el procedimiento deberá ajustarse de acuerdo a las características particulares del equipo.

b) inyectar alícuotas de 10 μl de los blancos, estándares y muestras en el tubo de grafito, registrar las lecturas de absorbancia (altura de pico);

c) leer la absorbancia de las muestras, la absorbancia promedio de los blancos, la absorbancia promedio de los blancos de reactivo sulfato, y la absorbancia promedio de los estándares de trabajo.

13. Cálculos

a) usando las lecturas de absorbancia de la muestra, blancos y estándares calcular la concentración de berilio en el volumen de aire muestreado, a partir de la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(A - Ab)\ (Cs)\ (10^3)}{(As - Ar)\ (V)}$$

donde:

C es la concentración de berilio en la muestra de aire, en $\mu g/m^3$;

V es el volumen de aire muestreado, en litros;

Cs es la concentración de estándares de trabajo, en $\mu g/ml$;

A es la absorbancia de la muestra;

Ab es la absorbancia promedio de los blancos;

Ar es la absorbancia promedio de los blancos de reactivo;

As es la absorbancia promedio de los estándares de trabajo.

14. Evaluación del método

Este método fue evaluado utilizando el material de referencia NTIS* No. 2675 para berilio en el intervalo de 0.1 a 0.4 mg berilio/filtro (equivalente a 0.5 a 2 veces el OSHA PEL**). La recuperación del berilio fue de 98.2% con una desviación estándar relativa (Sr) de 0.008. Este método es una mejora del método
NIOSH S 339, el cual fue validado en el intervalo de 2.68 a 11.84 mg/m^3 utilizando una muestra de 40 litros. Se obtuvo un coeficiente de variación total de 0.064 y la recuperación promedio fue 106.9%.

15. Bibliografía

15.1 Documentation of the NIOSH Validation Test, S 339, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-1985 (1977) E.U.A.

15.2 NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd edition, V.5, P&CAM 288, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ. (NIOSH) 79-141 (1979) E.U.A.

15.3 Ibid., V.3, S339, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977) E.U.A.

15.4 Criteria for a Recommended Standard Ocupational Exposure to Beryllium, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ. (NIOSH) 72-10268 (1972); and as revised in August, 1977 in NIOSH testimony at OSHA hearing.

*NTIS es la NATIONAL TECHNICAL INFORMATIVE SERVICE, SPRINGFIELD, VA.

**OSHA PEL es la OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION, PERMISSIBLE EXPOSURE LIMIT.

PROCEDIMIENTO 073: DETERMINACION DE SILICE CRISTALINA EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION INFRARROJA.

1. Especificaciones

a) sustancia: sílice cristalina;

b) medio: aire;

c) intervalo: de 0.025 a 0.4 mg/m^3 para muestra de aire de 400 litros;

d) precisión ($\overline{CV_T}$): menor a 0.15 en muestras que contengan 30 ###g de sílice por muestra, en polvo
de carbón;

e) procedimiento: espectrofotometría de absorción infrarroja.

NOTA: precauciones se recomienda usar equipo de protección personal como guantes de neopreno y anteojos o pantalla facial.

2. Principio del método

Para la determinación de sílice cristalina en aire se deben seguir en orden las siguientes instrucciones:

2.1 Un volumen conocido de aire se hace pasar a través del filtro de policloruro de vinilo para atrapar la sustancia a analizar.

2.2 La muestra se calcina para eliminar la materia orgánica.

2.3 La muestra calcinada se mezcla con bromuro de potasio y se comprime para formar una pastilla de 13 mm de diámetro,

2.4 La sílice se determina por espectrometría de absorción infrarroja en el intervalo de 1000 a 600 cm^{-1}.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 El intervalo de trabajo es de 0.025 a 0.4 mg/m^3 para muestra de aire de 400 litros.

3.2 El límite de detección es de 5 ###g de cuarzo.

3.3 El rango analítico es de 10 a160 ###g de cuarzo.

4. Precisión y exactitud

El coeficiente de variación total debe ser menor a 0.15 en muestras que contengan 30 ###g de sílice por muestra, en polvo de carbón.

5. Interferencias

5.1 La sílice amorfa, calcita, cristobalita, kaolinita y tridimita interfieren.

5.2 Las interferencias de silicatos y de las diversas formas cristalinas presentes simultáneamente en la muestra pueden resolverse de acuerdo al procedimiento señalado en el apéndice.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. Requiere una menor manipulación y resulta más directa su aplicación.

6.2 Desventajas:

a) no permite identificar las otras formas cristalinas;

b) más de dos formas cristalinas, causan interferencia;

c) dado que el método depende del tamaño de las partículas, si no es equivalente el tamaño de las partículas de estándares y muestras, se obtiene un sesgo sin posibilidades de corrección.

7. Instrumentación y equipo

Para el muestreo y análisis de sílice cristalina se requiere del siguiente equipo e instrumentación:

a) muestreador con filtro de policroruro de vinilo, con tamaño de poro de 5.0 ###m y 37 mm de diámetro, montado en un portafiltros de dos piezas de 37 mm (preferentemente conductivo), manteniéndolo sellado mediante una banda adhesiva de celulosa. Conectar el filtro directamente al muestreador;

b) ciclón de nylon de 10 mm o tipo Higgins-Dewell;

c) soporte del sistema de muestreo, el cual deberá mantener al portafiltros y ciclón acoplados de tal forma que el aire penetre únicamente por el conducto ciclónico. Cuando se realizan muestreos de área, no se requiere el ciclón;

d) bomba de muestreo personal, capaz de trabajar continuamente durante 8 hrs. con el flujo determinado para el muestreo de 1.7 l/min para ciclón de nylon, 2.2 l/min para ciclón Higgins-Dewell y para muestreo de área de 2.0 a 4.0 l/min, con una exactitud de ### 5%;

e) parrilla magnética de precisión capaz de mantener una temperatura de 240°C ### 5°C y rotor de velocidad variable en intervalos de 30 a 80 r.p.m;

f) espectrofotómetro de absorción Infrarroja;

g) prensa con dado de 13 mm, para elaborar pastillas;

h) incinerador de baja temperatura (RF plasma);

i) charolas de aluminio para pesado;

j) mufla o calcinador de baja temperatura RF;

k) platillos de platino o crisoles de porcelana;

l) mortero de ágata de 50 mm de diámetro con pistilo;

m) espátula de metal;

n) balanza microanalítica con una sensibilidad de 0.001mg;

o) pinzas no magnéticas y no dentadas;

p) desecador;

q) brocha de pelo de camello;

r) papel glassine;

s) sistema de filtración al vacío constituido por: embudo para filtración al vacío, membrana de policloruro de vinilo con tamaño de poro 5 ###m y 47 mm de diámetro y matraz de kitasato.

8. Reactivos

Todas las sustancias químicas deben cumplir con los requerimientos de pureza. Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

a) cuarzo grado infrarrojo o equivalente;

b) bromuro de potasio, grado infrarrojo o equivalente;

c) etanol al 95% para la limpieza del equipo y material, ver precauciones especiales;

d) 2-propanol, grado reactivo;

e) ácido clorhídrico al 9% (v/v), diluir 25 ml de ácido clorhídrico concentrado al 37% en 100 ml de agua deionizada;

f) estándar certificado de sílice 0.5 % (p/p) o pesar cuidadosamente y mezclar completamente 5 gr de bromuro de potasio (secado durante unas doce horas a 110°C) con 25 mg de cuarzo certificado y almacenarlo en un frasco dentro del desecador;

g) agua deionizada.

Precauciones especiales: se recomienda usar equipo de protección personal como guantes de neopreno y anteojos o pantalla facial.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del material: todo el material de vidrio usado durante el procedimiento debe seguir una técnica de limpieza escrupulosa con el fin de evitar contaminación por sílice de análisis anteriores, de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) antes de usarse, todo material de vidrio se debe remojar en una solución de detergente para remover toda grasa o residuos químicos;

b) después de la limpieza inicial todo material de vidrio deberá enjuagarse con agua destilada y secarse.

9.2 Calibración de la bomba de muestreo personal: cada bomba de muestreo personal debe calibrarse con su respectivo portafiltros y filtro en la línea, esto minimizará errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Pesar los filtros antes y después del muestreo, utilizando la balanza microanalítica. Manipule los filtros con cuidado para evitar que se rompan.

9.4 Muestrear de 400 a 800 litros fijando el flujo de la bomba como se describe en el inciso 8 d), no exceder más de 2 mg de carga de polvo en el filtro. No debe permitirse que el ensamble del muestrador se

invierta en ningún momento cuando se retire el ciclón. Voltear el ciclón algo más que la orientación horizontal puede provocar el depósito del material del cuerpo del ciclón al filtro.

10. Análisis de las muestras

Las muestras se analizarán de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) colocar los filtros con muestras y blancos en lo crisoles de porcelana o platillos de aluminio, cubrir y calcinar. Utilizar cualquiera de los siguientes métodos para calcinar las muestras y blancos:

1) calcinación a baja temperatura (RF plasma): colocar los filtros en platillos de aluminio correctamente identificados (previamente enjuagados con agua destilada, etanol y secados con aire seco), colocar los platillos en el calcinador de baja temperatura de tal forma que la exposición de la muestra al plasma sea óptima. Calcinar de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Asegurarse que antes de sacar los platillos, el equipo se encuentre a presión atmosférica.

2) calcinación en mufla: colocar los filtros en los platillos de aluminio o crisoles de porcelana correctamente identificados (previamente enjuagados con agua destilada, etanol y secados con aire seco), en la mufla y calcinar durante 2 hrs. a 600°C (800°C si hay grafito presente).

b) añadir 300 mg de bromuro de potasio ### 0.1 mg (previamente secado durante la noche a 110°C) directamente a la muestra calcinada;

c) mezclar completamente las cenizas de la muestra y el bromuro de potasio con un pistilo, si es necesario pasar la mezcla al mortero de ágata para completar la homogeneización;

d) transferir la mezcla a un dado evacuable de 13 mm usando el papel glassine y el cepillo de pelo de camello;

e) elaborar la pastilla usando la técnica estándar. Pesar la pastilla con una exactitud de 0.1 mg;

f) calcular la relación de peso (peso de la pastilla terminada/peso agregado de bromuro de potasio); esta relación es aproximadamente de 0.98;

g) limpiar con etanol todo el equipo y material utilizado después de cada muestra.

La humedad relativa baja facilita el manejo de muestras cuando se usa bromuro de potasio.

Durante el procedimiento de calcinación de muestra y preparación de pastillas, utilizar blancos de filtro y blancos con adición para monitorear pérdidas o contaminación.

11. Estándares y calibración

Se deben preparar y realizar de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) elaborar y analizar las pastillas estándares de trabajo de la siguiente manera:

1) pesar cantidades de patrón de calibración que contengan de 10 a 200 ug de cuarzo ### 0.1 ###g;

2) añadir 300 mg de bromuro de potasio ### 0.1 mg a cada una de esas cantidades. Proceder como se establece en el punto en 11c;

3) preparar las pastillas correspondientes como se establece en 11e y calcular como en 11f;

4) Determinar la absorbancia a 800 cm^{-1} para cada pastilla estándar. Graficar la absorbancia vs ###g de óxido de silicio.

b) si la calcinación de las muestras es a baja temperatura y hay presencia de kaolinita, preparar pastillas que contengan de 100 a 600 ug de kaolinita. Determinar la obsorbancia como abscisas a 800 cm^{-1} y a 915 cm^{-1} Preparar al menos cinco diferentes concentraciones de kaolinita.

Usar esta curva para corregir el valor de la absorbancia a 800 cm^{-1} para cualquier muestra que contenga kaolinita.

c) preparar los blancos de filtro y blancos con adición de acuerdo a lo señalado en el punto 11.

12. Medición

Las muestras, estándares y blancos se deben medir de acuerdo a las siguientes instrucciones:

a) ajustar el espectrofotómetro infrarrojo en el modo de absorbancia y establecer las condiciones apropiadas para análisis cuantitativo. Realizar barridos de 1000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}. Rotar la pastilla 45° y realizar un nuevo espectro. Repita dos veces más hasta obtener 4 espectros. Si el pico obtenido en 800 cm^{-1} es pequeño, usar la expansión de la ordenada de 5X para aumentar la altura del pico. Trazar una línea base desde aproximadamente 820 a 670 cm^{-1}. Medir la absorbancia a 800 cm^{-1} desde el máximo hasta la línea base en unidades de absorbancia; promediar los cuatro valores para cada muestra;

b) si se calcinó la muestra a baja temperatura la presencia de kaolinita se indicará por una banda de absorción máxima a 915 cm^{-1}. Trazar la línea de base desde 960 a 860 cm^{-1} y medir la absorbancia a 915 cm^{-1} desde la línea base hasta el punto máximo del pico.

13. Cálculos

Calcular la concentración de sílice, cumpliendo con lo señalado en los siguientes incisos:

a) corrección para kaolinita: determinar la absorbancia a 915 cm^{-1} debido a la presencia de kaolinita, refiérase a la curva de kaolinita para encontrar la absorbancia a 800 cm^{-1}. Tomar este valor para corregir los valores de cuarzo en la muestra;

b) si no es requerida la corrección por la presencia de kaolinita, tomar el valor de la absorbancia a 800 cm^{-1} para encontrar el peso del cuarzo (Wq) de la gráfica de calibración;

c) calcular la concentración de sílice en el volumen de aire muestreado, utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{Wq}{V}$$

Para determinar el porcentaje de cuarzo, dividir el peso del cuarzo, Wq, entre el total del peso de la muestra, Ws:

$$\%Q = \frac{Wq \times 100}{Ws}$$

donde:

C es la concentración de sílice en la muestra de aire, en mg/m^3;

Wq es el peso del cuarzo en la muestra, en ###g;

V es el volumen de aire muestreado, en litros;

Ws es el peso de la muestra, en ###g;

%Q es el porcentaje de cuarzo en la muestra.

14. Bibliografía

14.1 NIOSH Manual of analytical Methods, 2nd De., V. 1, P&CAM 110, U.S. Departament of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977).

14.2 Talvitie N.A. Determination of Quartz in the Presence of Silicates Using Phosphoric Acid, Analt. Chem., 23, 623-626 (1951).

14.3 Larsen D.J., L.J. von Loenhoff and J.V. Crable. The Quantitative Determination of Quartz in Coal Dust by Infrarred Spectroscopy, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 23; 3657-372 (1972).

14.4 Dondson, J. And W. Whittaker, The Determination of Quartz in Respirable Dust Samp, es by infrarred Spectrophotometry 1: The Potassium Bromide Disc Method, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34:298-305 (1973).

14.5 Cares J.Q., A.S. Doldiin, J.J. Lynch and W.A. Brugess. The Determination of Quarz in Airbone Respirable Granite Dust by Infrarred Spectrophotometry, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34; 298-305 (1973).

14.6 Taylor, D.G., C.M. Nenadic and J.V. Crable. Infrarred Spectra for Mineral Identification, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 100-108 (1970).

14.7 Citeria For a Recommended Standard Occupatinal Exposure to Crystalline Silic, U.S. Department of Health, Education, and welfare, Publ. (NIOSH) 75-120 (1974).

APENDICE

INTERFERENCIAS

Cuando están juntos el cuarzo y la cristobalita pueden determinarse utilizando bandas menos sensibles a 695 cm^{-1} (cuarzo) y 625 (cristobalita). La tridimita puede ser determinada únicamente en ausencia de las otras dos formas cristalinas y se encuentra en raras ocasiones en muestra industriales. Los silicatos interferentes pueden removerse utilizando un procedimiento de limpieza a base de ácido fosfórico.

La cristobalita y la tridimita interfieren positivamente en el pico de 800 cm^{-1} aunque raramente están presentes en muestras industriales.

La kaolinita, un componente común del carbón, cuando se encuentra presente en cantidades importantes, pueden interferir cuando el incinerador de plasma (RF) se utiliza para calcinar el filtro colector. En los puntos 12f y 14a se describen los procedimientos para eliminar esta interferencia.

La calcita, en cantidades mayores al 20% de la carga total de polvos, pueden interferir reaccionando con el cuarzo durante la calcinación con la mufla. Un método para eliminar esta interferencia se describe en el punto 11a-1.

La sílice amorfa puede interferir si se encuentra presente en grandes cantidades. Esta interferencia se puede minimizar tomando en cuenta su absorbancia al construir la línea base.

APENDICE III

DICTAMENES DE UNIDADES DE VERIFICACION Y REPORTES DE LABORATORIOS DE PRUEBAS

III.1 Para el dictamen de unidades de verificación

III.1.1 Datos del centro de trabajo:

a) nombre, denominación o razón social;

b) domicilio completo;

c) nombre y firma del representante legal.

III.1.2 Datos de la unidad de verificación:

a) nombre, denominación o razón social;

b) número de registro otorgado por la entidad de acreditación;

c) número de aprobación otorgado por la STPS;

d) fecha en que se otorgó la acreditación y aprobación;

e) determinación del grado de cumplimiento del centro de trabajo con la presente Norma y, en su caso, salvedades que determine la unidad de verificación;

f) resultados de la verificación;

g) nombre y firma del representante legal;

h) lugar y fecha de la firma del dictamen;

i) vigencia del dictamen.

III.2 Para el reporte del laboratorio de pruebas

III.2.1 Datos del centro de trabajo:

a) nombre, denominación o razón social;

b) domicilio completo;

c) nombre y firma del representante legal.

III.2.2 Datos del laboratorio de pruebas:

a) nombre, denominación o razón social;

b) número de registro otorgado por la entidad de acreditación;

c) número de aprobación otorgado por la STPS;

d) fecha en que se otorgó la acreditación y aprobación;

e) contenido del estudio de acuerdo a lo establecido en el capítulo 8, a excepción de las medidas de control a desarrollar y el programa de implantación;

f) resultados de la evaluación;

g) nombre y firma del representante legal;

h) lugar y fecha de la firma del reporte;

i) vigencia del reporte.

11. Vigilancia

La vigilancia en el cumplimiento de la presente Norma, corresponde a la Secretaría del Trabajo y Previsión Social.

12. Bibliografía

a) Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 1 de julio de 1992, reformada mediante Decretos publicados en el **Diario Oficial de la Federación** el 24 de diciembre de 1996 y el 20 de mayo de 1997.

b) NOM-CC-13-92, Criterios generales para la operación de los laboratorios de prueba. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 25 de junio de 1992. México.

c) A Commentary on the AIHA Position Statement and White Paper on a Generic Exposure Assessment Standard Keith Tait, American Industrial Hygiene Association. U.S.A. November 1994.

d) A Generic Exposure Assessment Standard, American Industrial Hygiene Association White Paper, U.S.A. November 1994.

e) A Guideline for Managing the Industrial Hygiene Sampling Function, Joe Damiano, American Industrial Hygiene Association JOURNAL, Pittsburgh. PA 15219, July 1989.

f) A Strategy for Occupational Exposure Assessment, Caps. 3 y 4; Nell C. Hawkins, Samuel K. Norwood, James C. Rode. American Industrial Hygiene Association. Akron, Ohio, U.S.A. 1991.

g) Chemical Saftey Training Modules, International Programme on Chemical Saftey. Finnish Institute of Occupational Health. Helsinkin, Finland, 1998.

h) Industrial Health Risk Assessment: Industrial Hygiene for Technology Transition, H. Gregg Claycamp. American Industrial Hygiene Association JOURNAL, U.S.A. May 1996.

i) Managing Workplace Exposure Information, Christopher L. Holzner, Richard B. Hirsh, Janet B. Perper, American Industrial Hygiene Association. U.S.A., January 1993.

j) Niosh Ocupational Exposure Sampling Strategy Manual; by Nelson A. Leidel, Kenneth A. Busch, and Jeremiah R. Lynch. NIOSH publication #77-173.

k) Pocket Guide to Chemical Hazards.- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).- U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Centers for Disease Control.

l) Threshold Limit Values.- For Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices.- By the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) 1996.

m) Two methods for establishing industrial Hygiene priorities, R.R. Langner, S.K. Norwood, G.E. Socha and H.R. Hoyle, American Industrial Hygiene Association JOURNAL, U.S.A. December 1979.

n) Written Comments of the American Industrial Hygiene Association, Concerning the OSHA proposed Rule on a Generic Standard for Exposure Monitoring, Submitted March 17, 1989, to the Docket Officer, OSHA. William H. Krebs, PH.D., C.I.H., President. Gerald E. Devitt, C.I.H., C.S.P. Acting Managing Director, American Industrial Hygiene Association, June, 1989.

13. Concordancia

Esta Norma no concuerda con ninguna norma internacional, por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

14. Transitorios

PRIMERO.- La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los ciento ochenta días después de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**, excepto el apartado 10.3 que entrará en vigor a los trescientos sesenta y cinco días.

SEGUNDO.- A la entrada en vigor de la presente Norma Oficial Mexicana, se cancelan las normas oficiales mexicanas siguientes:

NORMA	FECHA DE PUBLICACION EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION
NOM-031-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN EL AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	15 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-032-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL MEDIO-AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACROLEINA EN EL AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO.	15 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-033-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE PLOMO Y COMPUESTOS INORGANICOS DE PLOMO-METODO DE ABSORCION ATOMICA.	12 DE ENERO DE 1994.
NOM-034-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE NIEBLA DE ACEITE MINERAL EN EL AIRE METODO-ESPECTROFOMETRICO DE FLUORESCENCIA.	20 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-035-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE MONOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO ELECTROQUIMICO.	16 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-036-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE FORMALDEHIDO EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO.	16 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-037-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE TETRACLORURO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	12 DE ENERO DE 1994.
NOM-038-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLORURO DE VINILO EN AIRE-METODO DE MUESTREO PERSONAL.	14 DE ENERO DE 1994.
NOM-039-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACETONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	17 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-040-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLOROFORMO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	13 DE ENERO DE 1994.
NOM-041-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE DIOXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	13 DE ENERO DE 1994.
NOM-042-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE 2-BUTANONA (METIL ETIL CETONA) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	13 DE ENERO DE 1994.
NOM-043-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE DICLORURO DE ETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	17 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-044-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE TRICLOROETILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	5 DE ENERO DE 1994.

NOM-045-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE BENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	20 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-046-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE TETRACLOROETILENO (PERCLORO-ETILENO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	5 DE ENERO DE 1994
NOM-047-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE XILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	23 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-048-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE FIBRAS DE ASBESTO SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA OCUPACIONAL-METODO DE MICROSCOPIA.	14 DE MARZO DE 1994.
NOM-049-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ESTIRENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	23 DE DICIEMBRE DE 1993.
NOM-050-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE TOLUENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	6 DE ENERO DE 1994.
NOM-051-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE SILICE LIBRE EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.	6 DE ENERO DE 1994.
NOM-052-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLORURO DE METILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	14 DE MARZO DE 1994.
NOM-053-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACIDO SULFURICO EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.	6 DE ENERO DE 1994.
NOM-054-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLORO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.	6 DE ENERO DE 1994.
NOM-055-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE AMONIACO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.	14 DE MARZO DE 1994.
NOM-056-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ALCOHOL ETILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	4 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-057-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACIDO CLORHIDRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.	7 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-058-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE FENOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-059-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE DIOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	9 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-060-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACRILONITRILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-061-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.	9 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-062-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE OXIDO DE PROPILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	9 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-063-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACIDO NITRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.	10 DE FEBRERO DE 1994.

NOM-064-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	10 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-065-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACIDO FOSFORICO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.	10 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-066-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE BUTADIENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	11 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-067-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	11 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-068-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	21 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-069-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CLOROBENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	21 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-070-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE HIDROXIDO DE SODIO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.	17 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-071-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION EN AIRE DE CROMO METALICO Y SUS COMPUESTOS INSOLUBLES-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA.	17 DE FEBRERO DE 1994.
NOM-073-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ALCOHOL ISOBUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	29 DE ABRIL DE 1994.
NOM-074-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ALCOHOL N-BUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-075-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ALCOHOL ISOPROPILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-076-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE CICLOHEXANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-077-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACRILATO DE METILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-078-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACRILATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-079-STPS-1993. HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACETATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-081-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ANILINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE MARZO DE 1994.
NOM-082-STPS-1993, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE NITROTOLUENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	2 DE FEBRERO DE 1994.

NOM-083-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE SUSTANCIAS QUIMICAS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	23 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-084-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACION DE METALES-METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.	28 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-085-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE POLVOS TOTALES EN EL AMBIENTE LABORAL-METODO DE DETERMINACION GRAVIMETRICA.	28 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-086-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACETATO DE VINILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	30 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-087-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE DIMETIL AMINA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	30 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-088-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ANHIDRIDO MALEICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	30 DE NOVIEMBRE DE 1995.
NOM-089-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ISOPROPANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	5 DE DICIEMBREDE 1995.
NOM-090-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE FTALATO DE OCTILO (FTALATO DE D1-2 ETIL HEXILO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	5 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-091-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE METILAMINAS EN EL AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	5 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-092-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE 1 NAFTILAMINA Y 2 NAFTILAMINA EN EL AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-093-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE TETRAHIDROFURANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE DICIEMBRE DE1995.
NOM-094-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE EPICLOROHIDRINA (1-CLORO,-2,3 EPOXIPROPANO) EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	7 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-095-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE NITROPROPANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	12 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-096-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE HEXONA EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	15 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-097-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE ACRILATOS EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	15 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-098-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE 2-ETIL HEXANOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	18 DE DICIEMBRE DE 1995.
NOM-099-STPS-1994, HIGIENE INDUSTRIAL-MEDIO AMBIENTE LABORAL-DETERMINACION DE O-CLORO FENOL-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.	18 DE DICIEMBRE DE 1995.

TERCERO.- Durante el lapso señalado en el transitorio primero, los patrones cumplirán con la Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1993, Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral, o bien realizarán las adaptaciones para observar las disposiciones de la presente Norma Oficial Mexicana y, en este último caso, las autoridades del trabajo proporcionarán a petición de los patrones interesados asesoría y orientación para instrumentar su cumplimiento, sin que los patrones se hagan acreedores a sanciones por el incumplimiento de la Norma en vigor.

CUARTO.- Anualmente la Secretaría podrá revisar la presente Norma para adecuarla, conforme al procedimiento previsto en el artículo 51 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, particularmente en lo que se refiere a los Apéndices I y II.

Sufragio Efectivo No Reelección.

México, Distrito Federal, a los veinte días del mes de enero de dos mil.- El Secretario del Trabajo y Previsión Social, **Mariano Palacios Alcocer**.- Rúbrica.

GUIA DE REFERENCIA A

ESTRATEGIAS PARA LA EVALUACION DE LA EXPOSICION LABORAL A LOS AGENTES QUIMICOS

El contenido de esta guía es un complemento para la mejor comprensión de la Norma y no es de cumplimiento obligatorio.

A.1 De los resultados que se obtengan de todas las muestras de cada grupo de exposición homogénea, el límite superior de confianza debe ser menor que el LMPE, y se asume que el CV_T se conoce por experiencia previa o a partir de una fuente como el Manual de Estrategias de Muestreo de la ACGIH que presenta una tabla, la cual lista los CV_T para compuestos analizados por los métodos recomendados por NIOSH. De otra manera el laboratorio puede tener estimados para los CV_T y se calcula según los siguientes casos:

a) muestras consecutivas en un periodo completo. Para la determinación del cumplimiento, se calcula un límite superior de confianza de 95% según la ecuación (1).

$$LSC = \overline{X} + 1.645\frac{(CV_T)(LMPE)}{\sqrt{n}} \qquad (1)$$

donde:

LSC es el límite superior de confianza

$\overline{X}$ es el valor promedio CMA

CV_T es el coeficiente de variación total (medición y análisis)

n es el número de muestras promedio

Si el LSC < LMPE se está en cumplimiento.

b) muestreo continuo en un periodo completo. Para la determinación del cumplimiento, se calcula un límite superior de confianza de 95% según la ecuación (2).

$$LSC = \overline{X} + 1.645\ (CV_T)\ (LMPE) \qquad (2)$$

Si el LSC < LMPE se está en cumplimiento.

c) muestras consecutivas en un periodo parcial. Para la determinación del cumplimiento, se calcula un límite inferior de confianza de 95%. Se debe calcular el factor de corrección f, con la siguiente ecuación:

$$f = \left(\frac{\text{tiempo del LMPE}}{\text{tiempo real de la muestra}}\right)(LMPE) \qquad (3)$$

A.2 posteriormente se calcula el límite inferior de confianza con la ecuación (4).

$$LIC = \overline{X} - \frac{[1.645\ (CV_T)\ (f)]}{\sqrt{n}} \qquad (4)$$

donde:

LIC es el límite inferior de confianza

CV_T es el coeficiente de variación total

f es el factor de corrección

Si el LIC $<$ f se está en cumplimiento.

A.3 Si la CMA se encuentra por abajo del LMPE pero por arriba del nivel de acción, el resultado se debe comparar con el resultado de calcular el límite superior de confianza del 95% de acuerdo con la siguiente expresión:

$$LSC = \overline{X} + 1.645\frac{(CV_T)(LMPE)}{\sqrt{n}} \qquad (5)$$

El valor obtenido del LSC debe ser menor que el LMPE.

El coeficiente de variación total se puede obtener de los datos calculados por el laboratorio que realiza el muestreo.