

Determinación de disolventes de adhesivos de calzado (n-hexano y tolueno) en aire - Método de muestreadores pasivos por difusión / Cromatografía de gases

MTA/MA-015/R88

Palabras clave: n-Hexano, tolueno, aire, cromatografía de gases, muestreadores pasivos.

PRESENTACIÓN

El n-hexano y tolueno, normalmente son los componentes mayoritarios en los disolventes de adhesivos utilizados en la fabricación de calzado. Por esta razón, resulta de interés disponer de un método ensayado y validado para esta mezcla, lo que supone una mayor aproximación a la situación del ambiente industrial real.

El método "*Determinación de disolventes de adhesivos de calzado (n-Hexano y Tolueno) en aire, mediante muestreadores pasivos por difusión, desorción con sulfuro de carbono y cromatografía de gases*" es un **MÉTODO RECOMENDADO** por el [Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo \(INSHT\)](#). Como **MÉTODO RECOMENDADO** se entiende un método evaluado por el INSHT, según determinados criterios de validación y que ha sido suficientemente probado mediante ensayos de colaboración entre distintos laboratorios del INSHT.

El método que se presenta se ha estudiado siguiendo el protocolo de validación (10.3.) establecido por el INSHT que incluye la realización de pruebas interlaboratorios.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.2. Reactivos

4.3. Disoluciones

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Material para la toma de muestra

5.2. Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRA

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de la muestra

7.2. Preparación de patrones y calibración

7.3. Análisis cromatográfico

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

8. CÁLCULOS

8.1. Cálculo de la eficacia de desorción

8.2. Determinación de la concentración de analito presente en la disolución de desorción

8.3. Determinación de la cantidad de cada analito presente en la muestra

8.4. Determinación de la concentración de cada analito en aire

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la captación, mediante muestreadores pasivos, y análisis por cromatografía de gases, de vapores en aire de n-hexano y tolueno ó sus mezclas en ambientes laborales.

El resultado que se obtiene por este procedimiento es un valor medio integrado de la concentración a lo largo del tiempo de muestreo.

El método se ha ensayado para la mezcla de n-hexano y tolueno con el muestreador pasivo 3M-3500 en el intervalo de concentraciones siguientes (10.1, 10.2):

n-hexano (Nº CAS 110-54-3) de 626 mg/m³ aire a 27 mg/m³ aire.

tolueno (Nº CAS 108-88-3) de 660 mg/m³ aire a 29 mg/m³ aire.

Los datos de validación para estos intervalos se incluyen en el [anexo A](#).

El límite superior del intervalo se establece en función del tiempo de muestreo y la capacidad del muestreador. El límite inferior depende de una serie de factores tales como el nivel de ruido del detector, blancos de la muestra y reactivos, eficacia de desorción y las interferencias en el análisis cromatográfico.

Cualquier compuesto presente en el aire que pueda captarse en este muestreador pasivo y que tenga el mismo tiempo de retención que el n-hexano ó tolueno, en las condiciones descritas en el método, debe ser considerado como interferencia. Estas interferencias pueden minimizarse seleccionando las condiciones y columnas cromatográficas adecuadas.



2. DEFINICIÓN

2.1. Muestreador pasivo por difusión: es un dispositivo capaz de tomar muestras de contaminantes ambientales en forma de gas o vapor a velocidad controlada por un proceso físico tal como la difusión a través de orificios, membranas o medios porosos sin que precise un movimiento activo de aire a través del muestreador.

2.2. Velocidad de muestreo: es una constante característica para cada compuesto químico y cada modelo de muestreador, porque engloba la constante de diseño geométrico del mismo y el coeficiente de difusión del mencionado compuesto.

Esta constante permite relacionar la masa de contaminante recogida con la concentración ambiental del mismo y el tiempo de muestreo de acuerdo con la expresión:

$$SR = \frac{m}{C \times t}$$

donde:

SR es la velocidad de muestreo

m es la masa recogida

C es la concentración ambiental

t es el tiempo de exposición

Dimensionalmente, SR tiene unidades de caudal y puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual, un muestreo dinámico realizado durante el mismo periodo de tiempo, captaría la misma masa de contaminante que el pasivo.

Este valor viene especificado en la documentación técnica de cada modelo, si bien puede comprobarse experimentalmente mediante un protocolo similar al descrito en el [anexo A](#).

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra personal se capta con un muestreador pasivo, para lo cual se expone durante un periodo de tiempo determinado a los vapores de disolventes presentes en el aire. El contaminante se extrae con sulfuro de carbono y una parte alícuota de la muestra extraída, se inyecta en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama.

Mediante las áreas de los picos de n-hexano y tolueno se determina la cantidad de los mismos presente en la muestra y a partir de estos valores se calculan las concentraciones ambientales utilizando las constantes específicas del muestreador pasivo utilizado.

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.1.1. Nitrógeno purificado

4.1.2. Hidrógeno purificado

4.1.3. Aire sintético puro

4.2. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.2.1. Sulfuro de carbono (exento de compuestos que interfieran con los analitos de interés)

NOTA: SUSTANCIA MUY INFLAMABLE Y MUY TÓXICA. Frases (R) 12-26. Frases (S) 9-16-27-29-33-43-45. Real Decreto 2216/1985 (10.4).

4.2.2. n-Propilabenceno

NOTA: SUSTANCIA IRRITANTE. Frases (R) 10-37. Frases (S) 9-16-25-33. Real Decreto 2216/1985 (10.4).

4.2.3. n-Hexano

NOTA: SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 11-20-21-40. Frases (S) 9-16-23. Real Decreto 2216/1985 (10.4).

4.2.4. Tolueno

NOTA: SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE Y NOCIVA. Frases (R) 11-20. Frases (S) 16-29-33. Real Decreto 2216/1985 (10.4).

4.3. Disoluciones

4.3.1. Disolución para desorción al 0,1% (V/V) de n-propilbenceno en sulfuro de carbono

4.3.2. Disolución patrón para la calibración a un nivel de concentración en concentraciones similares a la muestra a analizar preparada según 7.1.

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Material para la toma de muestra

5.1.1. Muestreadores pasivos por difusión a través de membrana para vapores orgánicos 3M-3500.



5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Tubos con tapón roscado y junta de politetrafluoroetileno.

5.2.2. Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama capaz de detectar una inyección de 2 ng de n-hexano con una relación señal-ruido de al menos 5 a 1 para una atenuación de 16 x 1.

5.2.3. Columna cromatográfica de acero inoxidable de 6 m x 3,17 mm de diámetro externo, rellena con 10% de FFAP sobre Chromosorb W AW DMCS 80/100 mallas o cualquiera otra capaz de separar los analitos de interés.

5.2.4. Integrador electrónico u otro modo equivalente para la medida de las áreas de los picos.



6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Colocar el muestreador cerca de la zona de respiración siguiendo las instrucciones específicas del modelo utilizado.



6.2. Una vez terminado el periodo de captación desmontar la membrana y el aro de sujeción colocando en su lugar la tapa para la desorción, asegurando la hermeticidad de ésta y los tapones de la misma.



6.3. Anotar todos los datos de referencia y el momento en que se inicia y finaliza el muestreo. Es importante anotar también temperatura, humedad y aquellos datos que puedan resultar de interés desde el punto de vista higiénico.



6.4. Bajo condiciones de humedad elevada puede estar limitada la capacidad de adsorción para el n-hexano, lo que obligará a disminuir el tiempo de muestreo de acuerdo con las especificaciones del muestreador pasivo.



6.5. Durante el transporte, las muestras no deben someterse a temperaturas elevadas, y debe impedirse el contacto con productos que puedan contener componentes orgánicos volátiles.



6.6. En las condiciones de validación del [anexo A](#), el almacenamiento durante dos semanas a temperatura ambiente no produce pérdidas significativas. El almacenamiento durante periodos mayores deberá comprobarse previamente y en cualquier caso es recomendable realizarlo refrigerado.



7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de la muestra

Siguiendo las instrucciones específicas del muestreador desorber con 1,5 ml de la disolución descrita en [4.3.1.](#), dejando transcurrir un periodo de aproximadamente 30 minutos con agitación ocasional antes de inyectar la disolución, manteniéndolo siempre en posición horizontal.



7.2. Calibración

Se seguirá el método del patrón interno que consiste en añadir tanto a las muestras como a los patrones, la misma cantidad conocida de un compuesto que no interfiera el análisis (patrón interno). La medida de las áreas de los picos de los diferentes constituyentes de la muestra (corregidos con sus respectivos factores de respuesta) se comparan con la del área del pico del patrón interno.

Para minimizar errores de la adición del patrón interno en muestras y patrones, se utiliza en ambos casos la disolución de S₂C descrita en [4.3.1.](#), que lleva incorporado n-propilbenceno como patrón interno.

7.2.1. Preparación de la disolución patrón.

Es aconsejable preparar esta disolución en concentraciones similares a las que se vayan a determinar en las muestras, expresando estas concentraciones en términos de mg/ml de disolución desorbente. Pueden utilizarse microjeringas de precisión si se conoce la densidad de los compuestos.

Esta disolución patrón debe prepararse por triplicado y se analiza como las muestras.

7.3. Análisis cromatográfico

7.3.1. Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de trabajo son las siguientes:

- Gas portador nitrógeno: 35 ml/min
- Hidrógeno: 35 ml/min
- Aire sintético: 220 ml/min
- Temperatura del inyector: 200 °C
- Temperatura del horno: 110 °C
- Temperatura del detector: 200 °C

7.3.2. Inyección

Se inyectan alícuotas de 1 a 5 µl de las disoluciones resultantes de la desorción de las muestras y de la disolución patrón, siendo recomendable la utilización de la técnica de tapón de disolvente. Con la jeringa previamente humedecida con sulfuro de carbono se toma 1 µl de éste, 1 µl de aire y un volumen entre 1 y 5 µl de muestra o disolución patrón, se tira hacia atrás del émbolo para evitar que quede líquido en la aguja de la jeringa y se lleva a cabo la inyección en el cromatógrafo.

El área de los picos correspondientes a los analitos y patrón interno se miden, tanto en las muestras como en la disolución patrón, con un integrador electrónico u otro método equivalente.

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción se determina mediante el coeficiente de recuperación que normalmente viene dado en las guías de especificaciones técnicas de cada modelo de muestreador, no obstante se recomienda su cálculo por cada usuario.

Para calcular dicha eficacia, se adiciona una cantidad conocida de la mezcla de n-hexano y tolueno a 3 muestreadores, una vez sustituida la membrana de difusión por la tapa de desorción. Con la misma jeringa se adicionan idénticas cantidades de n-hexano y tolueno a 3 tubos que contienen 1,5 ml de la disolución descrita en 4.3.1., manteniéndolos en frigorífico.

Transcurridas 24 horas se adicionan 1,5 ml de la disolución 4.3.1. a los muestreadores y se analizan muestreadores y tubos según el procedimiento descrito en 7.3 (10.5, 10.6, 10.7).

8. CÁLCULOS

8.1. Eficacia de desorción

La eficacia de desorción (ED) se calcula mediante la expresión:

$$C_R = \frac{m_i}{m_v}$$

donde:

m_i es la cantidad promedio analizada en los muestreadores.

m_v es la cantidad promedio analizada en los tubos (7.4.).



8.2. Determinación de la concentración de analito presente en la disolución de desorción

8.2.1. Determinación del factor de respuesta

Se calcula el factor de respuesta para los analitos y el patrón interno con los datos obtenidos al analizar las disoluciones patrón (7.2.1.), según el procedimiento descrito en 7 mediante la expresión:

$$F_r = \frac{m}{A}$$

donde:

m es la cantidad de analito o de patrón interno en las disoluciones patrón.

\bar{A} es el área promedio correspondiente al pico del analito o patrón interno en las disoluciones patrón.

8.2.2. Determinación del factor de respuesta relativo.

Se determina el factor de respuesta relativo para cada analito según la expresión:

$$f_i = \frac{F_r \text{ analito}}{F_r \text{ patrón interno}}$$

8.2.3. Determinación de la concentración de cada analito en la disolución de desorción.

Se determina la concentración en mg/ml de cada analito en la disolución de desorción según la expresión:

$$F_r = \frac{A_i \times c_o \times f_i}{A_c}$$

dónde:

c_i es la concentración de analito en mg/ml de disolución desorbente.

c_o es la concentración de patrón interno en mg/ml de disolución desorbente.

A_i es el área correspondiente al pico de cada analito.

A_o es el área correspondiente al pico del patrón interno.



8.3. Determinación de la cantidad de analito presente en la muestra

Una vez conocida la concentración de analito en la disolución de desorción, se calcula la masa de cada compuesto captada por el muestreador mediante la expresión:

$$m_i = c_i \cdot V_d$$

dónde:

m_i es la masa de compuesto captada por el monitor (expresada en mg).

V_d es el volumen de desorción (1,5 ml).

8.4. Determinación de la concentración de analito en el aire

La concentración ambiental de n-hexano y tolueno se determina mediante la siguiente expresión general:

$$C_i = \frac{m_i \times 10^6}{SR \times CR \times t}$$

dónde:

C_i es la concentración ambiental del contaminante (mg/m^3).

m_i es la masa de contaminante captada (mg).

SR es el caudal de muestreo específico para cada contaminante determinado según se detalla en el anexo A (ml/min).

CR es el coeficiente de recuperación específico para cada contaminante determinado (8.1.).

t es el tiempo de exposición (minutos).

Los valores de SR obtenidos para los intervalos de concentración ensayados, indicados en el anexo A son:

n-Hexano: $SR = 31,18 \pm 1,13 \text{ ml}/\text{min}$.

Tolueno: $SR = 30,59 \pm 0,81 \text{ ml}/\text{min}$.

NOTA: Opcionalmente pueden utilizarse los valores SR y CR correspondientes a n-hexano y tolueno especificados en la Guía Técnica para el muestreador 3M-3500 (10.9.).

9. PRECISIÓN

Los datos de precisión se han obtenido a través de una prueba interlaboratorios (11 laboratorios) sobre tres niveles de concentración, que cubren el campo de aplicación del método (A.3.).

La repetibilidad y reproducibilidad para cada uno de:

| COMPUESTO | | CONCENTRACIÓN mg/m^3 | r | R |
|-----------|---|---|-------|--------|
| n-Hexano | A | 29,62 | 6,08 | 6,24 |
| | B | 343,23 | 19,04 | 60,82 |
| | C | 704,30 | 58,23 | 146,01 |
| Tolueno | A | 30,70 | 6,62 | 7,55 |
| | B | 360,93 | 18,05 | 40,06 |
| | C | 744,10 | 63,69 | 69,63 |

10. BIBLIOGRAFÍA

- 10.1. F Periago, **Validación y evaluación de muestreadores pasivos 3M-3500 para n-Hexano y Tolueno**. Jornadas Técnicas sobre Bioestadística de la Prevención. I.N.S.H.T, Madrid 1989.
- 10.2. F. Periago, **Field comparison of charcoal tubes and diffusive samplers for the determination of nHexano and Toluene in the air**. "The Diffusive Monitor", 3,5-6,1989. CAR/WG5 HSE, U.K.
- 10.3. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. **"Protocolo de validación de muestreadores pasivos por difusión"** (pendiente de publicación). 10.4. . 13.9.88).

- 10.4. Real Decreto 2216/1985 de 23.10. (Presid., BB.OO.E. 27-11-85, rect. 9.5.86). "**Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas**" ⁽¹⁾, modificado por: Real Decreto 725/1988 de 3.6. (Minist. Rel. Cortes BB.OO.E. 9.7.77, rect. 4.8.88). Orden 7.9.1988. (Minist. Rel. Cortes B.O.E)
- 10.5. S.T. RODRIGUEZ, D.W, GOSELINK, H.,F MULLINS, **Determination of desorption efficiencies in the 3M-3500 organic vapor monitor**. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 43, 569-574,.1982
- 10.6. RICHARD A. DOMMER; RICHARD G. MELCHER, **Phase equilibrium method for determination of desorption efficiencies**. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 39, 240-246, 1978.
- 10.7. JAN KRAJEWSKI, JAN GROMIEC y MAREK DOBECKI, **Comparison of methods for determination of desorption efficiencies**. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol, 41, 1980, 531-534.
- 10.8. "**Precision of test methods.- Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory test**". International standard ISO 5725.
- 10.9. **3M Organic Vapor Monitor 3500**, Analysis Guide, 1989.



ANEXO A

Resultados de validación y evaluación del método

A.1. ESTUDIO EN ATMÓSFERA CONTROLADA

A.1.1. Se ha utilizado el sistema descrito en la [figura 1](#) mediante inyección dinámica con jeringa.

Se utilizó n-hexano y tolueno de calidad analítica. El muestreador ensayado fue el 3M-3500.

A.1.2. Límites estudiados

Concentración:

n-Hexano = 626 - 27 mg/m³

Tolueno = 660 - 29 mg/m³

Tiempo de muestreo = 30 - 360 minutos.

Los ensayos se han realizado para la mezcla de lo: dos compuestos.

A.1.3. Eficacia de desorción

Se determinó mediante el coeficiente de recuperación obteniéndose los siguientes valores.

CR (n-Hexano) = 1,01

CR (Tolueno) = 0,99

A.1.4. Velocidad del aire en la cámara de captación.

0,7 -1 m/s

A.1.5. Estudio de muestreo-análisis

Atmósfera de n-Hexano

| Condiciones de la atmósfera | SR (cm ³ /min) |
|-----------------------------|---------------------------|
| | t = 152 min |
| C = 255 mg/m ³ | 31,80 |
| Hr = 42% | 30,70 |
| | 31,20 |
| T = 22 °C | 30,10 |

C = Concentración de la atmósfera

Hr = Humedad relativa

T = Temperatura del aire

Atmósfera de Tolueno

| Condiciones de la atmósfera | SR (cm ³ /min) |
|-----------------------------|---------------------------|
| | t = 163 min |
| C = 339 mg/m ³ | 30,40 |
| Hr = 40% | 29,90 |
| T = 22 °C | 31,90 |

C = Concentración de la atmósfera

Hr = Humedad relativa

T = Temperatura del aire

Atmósfera de n-Hexano y Tolueno

a) Hexano

| | | SR (cm ³ /min) | | | |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------|--|
| | | 30 min | 150 min | 360 min | |
| 0,1 V.L. | Condiciones de la atmósfera | | | | |
| | | C = 27 mg/m ³ | 32,49 | | |
| | | | 31,28 | | |
| | | Hr = 50% | 32,26 | | |
| | | | 32,86 | | |
| | | T = 22°C | 32,95 | | |
| | | 31,51 | | | |
| | C = 27 mg/m ³ | | | 32,00 | |
| | | | | 29,89 | |
| | | Hr = 55% | | 31,20 | |
| | | | | 30,01 | |
| | | T = 22°C | | 30,80 | |
| | | | | 29,78 | |
| | V. L. | Condiciones de la atmósfera | | 31,81 | |
| | | | C = 252 mg/m ³ | 31,22 | |
| | | | 31,45 | | |
| Hr = 45% | | | 31,15 | | |
| | | | 31,70 | | |
| T = 22°C | | | 32,20 | | |
| 2 V.L. | Condiciones de la atmósfera | | 33,08 | | |
| | | C = 550 mg/m ³ | 32,11 | | |
| | | | 31,40 | | |
| | | Hr = 50% | 31,20 | | |
| | | | 31,90 | | |
| | | T = 23°C | 31,70 | | |
| | C = 626 mg/m ³ | | | 30,28 | |
| | | | | 29,09 | |
| | | Hr = 50% | | 29,23 | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

| | |
|----------|-------|
| T = 22°C | 29,60 |
| | 29,61 |
| | 29,92 |

C = Condición de la atmósfera SR = 31,18

Hr = Humedad relativa. $\sigma_{n-1} = 1,13$

T = Temperatura del aire.

V.L. = Límite de exposición.

FIGURA 1

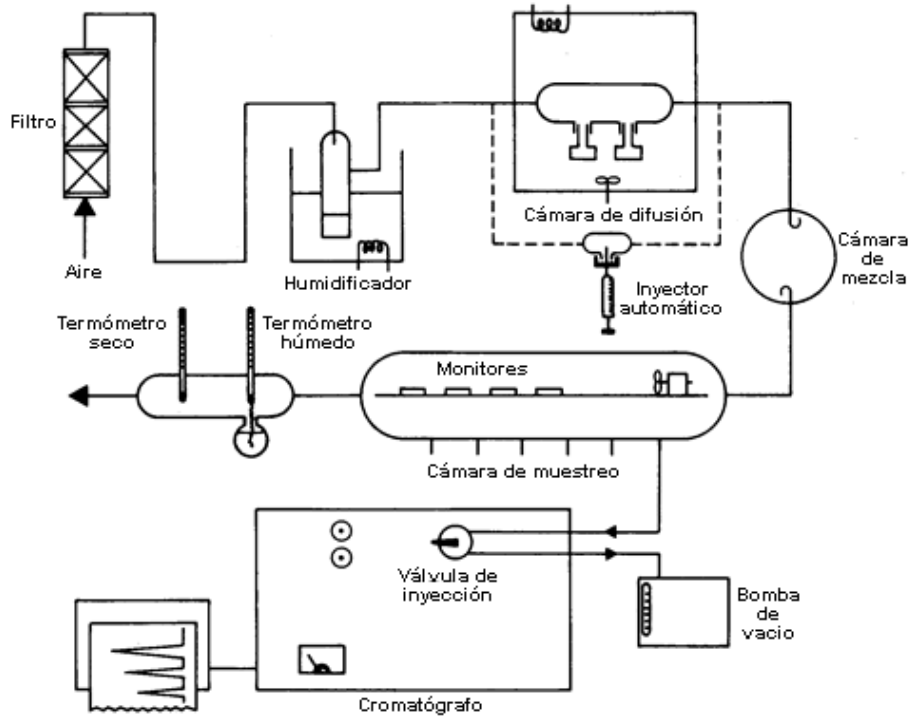


FIGURA 2

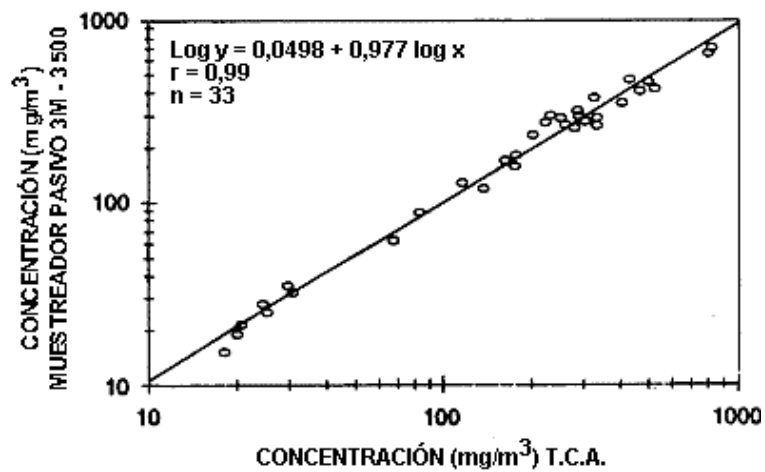
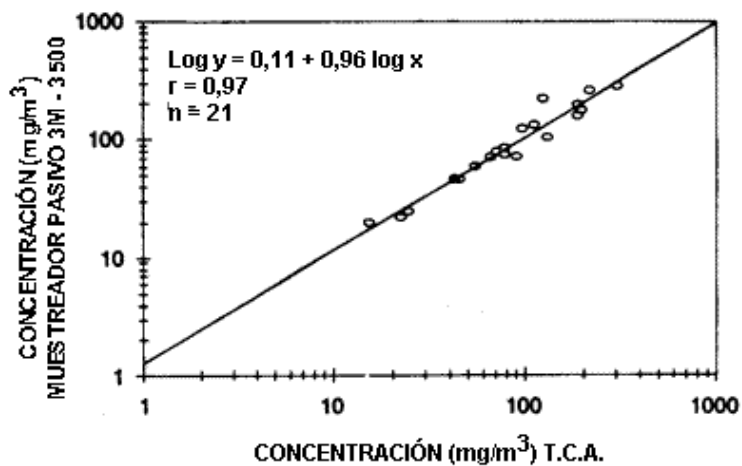


FIGURA 3



b) Tolueno

| | | SR (cm ³ /min) | | | |
|--|---|---------------------------|---------|---------|-------|
| Condiciones de la atmósfera | | 30 min | 150 min | 360 min | |
| 0,1 L.E. | C = 29 mg/m ³ Hr = 50% T = 229 °C | 32,09 | | | |
| | | 30,16 | | | |
| | | 32,10 | | | |
| | | 31,80 | | | |
| | | 30,50 | | | |
| | | 31,40 | | | |
| | C = 30,5 mg/m ³ Hr = 55% T = 23 °C | | | | 31,60 |
| | | | | | 29,10 |
| | | | | | 30,70 |
| | | | | | 30,94 |
| | | | | 30,10 | |
| | | | 30,25 | | |
| L.E. C = 341 mg/m ³ Hr = 45% T = 22 °C | | | 30,70 | | |
| | | | 30,45 | | |
| | | | 29,95 | | |
| | | | 29,30 | | |
| | | | 30,00 | | |
| | | 30,51 | | | |
| 2 L.E. | C = 581 mg/m ³ Hr = 50% T = 23 °C | 31,49 | | | |
| | | 31,38 | | | |
| | | 30,92 | | | |
| | | 30,82 | | | |
| | | 31,43 | | | |
| | | 30,69 | | | |
| | C = 660 mg/m ³ Hr = 50% T = 22 °C | | | | 30,35 |
| | | | | | 28,98 |
| | | | | | 30,02 |
| | | | | | 29,98 |
| | | | | 30,15 | |
| | | | 29,93 | | |

C = Condición de la atmósfera SR = 31,18

Hr = Humedad relativa. $\sigma_{n-1} = 1,13$

T = Temperatura del aire.

V.L = Límite de exposición.

Resultados del estudio de muestreo/análisis en atmósfera controlada.

n-Hexano

| | 30 min. | 150 min. | 360 min. |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| 0,1 V.L. | Sesgo = 3,1% | | Sesgo = 0,4% |
| | C.V. = 2,2% | | C.V. = 2,1% |
| | 5,3% | | 2,5% |
| 1 V.L. | | Sesgo = 1,3% | |
| | | C.V. = 1,2% | |
| | | 2,5% | |
| 2 V.L. | Sesgo = 2,3% | | Sesgo = 5,0% |
| | C.V. = 1,0% | | C.V. = 1,4% |
| | 3,3% | | 6,4% |

Tolueno

| | 30 min. | 150 min. | 360 min. |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| 0,1 V.L. | Sesgo = 2,6% | | Sesgo = 0,5% |
| | C.V. = 2,8% | | C.V. = 2,7% |
| | 5,4% | | 3,2% |
| 1 V.L. | | Sesgo = 1,4% | |
| | | C.V. = 1,6% | |
| | | 3,0% | |
| 2 VI. | Sesgo = 1,7% | | Sesgo = 2,2% |
| | C.V. = 1,1% | | C.V. = 1,5% |
| | 2,8% | | 3,7% |

$$X - X_{ref}$$

$$\text{Sesgo relativo} = \frac{X - X_{ref}}{X_{ref}} \times 100$$

C.V.: Coeficiente de variación

A.1.6. Difusión reversa

| | Concentración | A | | B | |
|----------|----------------------|---|-------|---|-------|
| | | N | SR | N | SR |
| n-Hexano | 27 mg/m ³ | 6 | 32,22 | 2 | 32,69 |
| Tolueno | 2g mg/m ³ | 6 | 31,42 | 2 | 32,16 |

A.- Muestreadores expuestos durante 30 minutos a las concentraciones indicadas.

B.- Muestreadores expuestos durante 30 minutos a las concentraciones indicadas manteniéndolos posteriormente a concentración 0 durante 4 horas.

A.1.7. Almacenamiento

| | | A | | B | |
|----------|-----------------------|---|-------|---|-------|
| | Concentración | N | SR | N | SR |
| n-Hexano | 626 mg/m ³ | 6 | 29,30 | 2 | 30,07 |
| Tolueno | 660 mg/m ³ | 6 | 30,88 | 2 | 31,42 |

A.- Muestreadores expuestos durante 360 minutos a la concentración indicada y analizados inmediatamente después de finalizar la exposición.

B.- Muestreadores expuestos durante 360 minutos a la concentración indicada y analizados a las dos semanas.

A.2. ESTUDIO DE CAMPO

Se han realizado muestreos apareados con muestreadores pasivos y tubos de carbón activo conectados a bombas personales de aspiración, colocando ambos sistemas muy próximos en la solapa de cada trabajador.

La relación funcional entre ambos métodos se aproxima mediante un análisis de regresión lineal, realizando previamente una transformación logarítmica de las concentraciones determinadas por ambos sistemas.

Los resultados obtenidos se representan en la [figuras 2 y 3](#).

A.3. PRUEBAS INTERLABORATORIOS

Se ha realizado una prueba con 11 laboratorios cuyos resultados se recogen en las [tablas 1 y 2](#). Se rechazaron todos los resultados del laboratorio n° 2 por considerarlos anómalos, realizándose de nuevo las pruebas de Cochran y Dixon a los restantes resultados (10.8). En la [tabla 3](#), se indican con las letras C y D los resultados rechazados según estas pruebas.

La [Tabla 4](#) resume los datos de precisión para la mezcla de n-hexano y tolueno.

TABLA 1

| n-HEXANO | | | |
|-------------|-------|--------|--------|
| Laboratorio | A | B | C |
| 1 | 33,40 | 374,33 | 793,30 |
| | 32,74 | 384,91 | 767,84 |
| 2 | 24,47 | 257,08 | 528,02 |
| | 24,57 | 262,40 | 522,85 |
| 3 | 30,47 | 335,32 | 690,36 |
| | 29,65 | 336,47 | 668,4g |
| 4 | 36,21 | 328,70 | 617,23 |
| | 30,25 | 318,78 | 571,09 |
| 5 | 30,42 | 332,51 | 659,56 |
| | 30,59 | 321,76 | 642,36 |
| 6 | 29,76 | 320,77 | 646,33 |
| | 30,26 | 329,20 | 637,57 |
| 7 | 29,10 | 316,14 | 648,31 |
| | 28,77 | 315,81 | 654,76 |
| 8 | 30,89 | 325,83 | 684,18 |
| | 29,76 | 331,34 | 734,23 |
| 9 | 35,46 | 308,78 | 670,89 |
| | 28,77 | 317,72 | 633,18 |
| 10 | 28,90 | 324,90 | 664,84 |
| | 2g,43 | 314,93 | 647,48 |
| 11 | 43,98 | 351,15 | 657,62 |
| | 39,02 | 368,41 | 630,02 |

TABLA 2

| TOLUENO | | | |
|-------------|-------|--------|--------|
| Laboratorio | A | B | C |
| 1 | 29,15 | 346,60 | 743,09 |
| | 29,15 | 356,21 | 713,60 |
| 2 | 25,51 | 267,24 | 548,14 |
| | 24,86 | 273,31 | 540,75 |
| 3 | 32,89 | 356,59 | 737,29 |
| | 32,10 | 357,56 | 717,40 |
| 4 | 38,42 | 371,21 | 719,84 |
| | 34,21 | 357,39 | 663,23 |
| 5 | 32,02 | 361,10 | 707,88 |
| | 31,68 | 345,60 | 694,23 |
| 6 | 32,52 | 353,01 | 721,02 |
| | 33,53 | 363,80 | 704,85 |
| 7 | 30,84 | 343,58 | 692,04 |
| | 30,33 | 339,20 | 694,74 |
| 8 | 33,02 | 345,42 | 710,52 |
| | 31,45 | 350,93 | 767,36 |
| 9 | 38,92 | 360,93 | 749,16 |
| | 31,10 | 366,24 | 721,87 |
| 10 | 30,50 | 335,82 | 705,52 |
| | 31,60 | 336,30 | 690,80 |
| 11 | 33,86 | 316,33 | 662,72 |
| | 28,84 | 326,10 | 606,20 |

TABLA 3

| COMPUESTO | LABORATORIO | A | B | C |
|-----------|-------------|---|---|---|
| n-Hexano | 1 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| | 7 | | | |
| | 8 | | | |

| | | | | |
|---------|----|---|--|---|
| | 9 | | | |
| | 10 | | | |
| | 11 | D | | |
| Tolueno | 1 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| | 7 | | | |
| | 8 | | | |
| | 9 | | | |
| | 10 | | | |
| | 11 | | | D |

TABLA 4
DATOS DE PRECISIÓN PRUEBA INTERLABORATORIOS (N = 10)^{(d)(e)}

| COMPUESTO | VALOR VERDADERO ^{(a)(c)} | VALOR MEDIO ^{(b)(c)} | SESGO % | REPETIBILIDAD ^(f) | | REPRODUCIBILIDAD | |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|------------------------------|-------|------------------|------|
| | | | | ABSOLUTA | % | ABSOLUTA | % |
| n-Hexano | 29,62 | 30,82 | +4,05 | 6,08 | 19,72 | 6,42 | 20,2 |
| | 343,23 | 332,88 | -3,01 | 19,04 | 5,7 | 60,82 | 18,2 |
| | 704,30 | 665,48 | -5,51 | 58,23 | 8,7 | 146,01 | 21,9 |
| Tolueno | 30,70 | 32,30 | +5,21 | 6,62 | 20,4 | 7,55 | 23,3 |
| | 360,93 | 349,49 | -3,16 | 18,05 | 5,1 | 40,06 | 11,4 |
| | 744,10 | 714,13 | -4,02 | 63,69 | 8,9 | 69,63 | 9,7 |

(a) El valor verdadero es la concentración calculada de la atmósfera.

(b) El valor medio es la media aritmética de los resultados obtenidos por todos los laboratorios.

(c) Tanto el valor verdadero como el valor medio están expresados en mg/m³

(d) Las pruebas se han llevado a cabo con 2 muestras por celda.

(e) Los resultados están obtenidos de mezclas de los dos contaminantes.

(f) Los valores de repetibilidad y reproducibilidad están calculados de acuerdo con la norma ISO 5725, después de eliminar los resultados anómalos aplicando las pruebas de Cochran y Dixon.

ADENDA

Revisión normativa

⁽¹⁾El Real Decreto 2216/1985 fue sustituido por el [Real Decreto 363/1995](#). Sufre periódicamente modificaciones por lo que es conveniente consultar los listados que en esta Web se trata de mantener actualizados

Para cualquier observación o sugerencia en relación con este Método puede dirigirse al

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

[Centro Nacional de Verificación de Maquinaria](#)

Camino de la Dinamita, s/n Monte Basatxu-Cruces - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)

Tfn. 944 990 211 - 9 44 990 543 Fax 944 990 678

Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

