

DETERMINACIÓN DE METALES Y SUS COMPUESTOS IÓNICOS EN AIRE. MÉTODO DE CAPTACIÓN EN FILTRO/ESPECTROGRAFÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA

MTA/MA – 025/A16



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire. Método de captación en filtro / espectrofometría de absorción atómica con llama

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)

Dirección y Coordinación de la colección:

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)

C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid

Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27

www.insht.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSHT

Edición:

Madrid, diciembre 2016

NIPO (en línea): 272-16-059-7

Hipervínculos:

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

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

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Centro Nacional de Condiciones de Trabajo - Barcelona
- Centro Nacional de Medios de Protección - Sevilla
- Centro Nacional de Nuevas Tecnologías - Madrid
- Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://publicacionesoficiales.boe.es>

Catálogo de publicaciones del INSHT:

<http://www.insht.es/catalogopublicaciones/>





DETERMINACIÓN DE METALES Y SUS COMPUESTOS IÓNICOS EN AIRE. MÉTODO DE CAPTACIÓN EN FILTRO / ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA

Palabras clave: Metales, aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, plata, plomo, aire, espectrofotometría de absorción atómica.

1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, plata y plomo y sus compuestos iónicos en el aire de los lugares de trabajo, mediante su captación en filtro y análisis por espectrofotometría de absorción atómica (AAF). (12.1 – 12.5).

El método es aplicable a todo tipo de metales y sus compuestos iónicos excepto para aquellos que se presenten en forma de gas o vapor, o de sus compuestos orgánicos y permite, asimismo, la determinación de las diferentes fracciones por tamaño de partícula de los aerosoles contempladas en la norma UNE-EN 481 (12.6) siempre que se utilicen para su captación los muestreadores adecuados (12.7) y (12.8).

El intervalo de aplicación del método depende del intervalo lineal de la calibración y del volumen de aire muestreado, y cubre desde la décima parte del valor límite hasta el doble del valor límite de exposición diaria (VLA-ED) (12.9). El límite inferior del método está condicionado por el límite de cuantificación y el límite superior por la colmatación del filtro. En la Tabla 3 se recogen los intervalos de aplicación para la determinación de aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, plata y plomo.

Este método de toma de muestra y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de metales en aire, en tomas de muestra personales y en lugares fijos. Por ello, puede ser utilizado para realizar mediciones de comparación con los valores límite de exposición profesional y mediciones periódicas (12.10) y (12.11). También podría utilizarse para realizar mediciones de evaluación inicial de la concentración media ponderada en el tiempo (12.10).

2 DEFINICIONES

A efectos de este documento se consideran de interés las siguientes definiciones provenientes de la norma UNE-EN 1540 (12.12):

2.1 Aerosol

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

NOTA:

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

2.2 Fracción inhalable

Fracción en masa de las partículas totales en suspensión en el aire que se inhala a través de la nariz y la boca.

2.3 Fracción torácica

Fracción en masa de las partículas inhaladas que penetra más allá de la laringe.

2.4 Fracción respirable

Fracción en masa de las partículas inhaladas que penetra hasta las vías respiratorias no ciliadas.

2.5 Muestreador de partículas (en suspensión en el aire)

Muestreador que se utiliza para transportar las partículas en suspensión en el aire a un elemento de retención.

2.7 Elemento de retención

Medio en el que se recogen los agentes químicos y/o

biológicos en suspensión en el aire para su análisis posterior.

NOTA:

Los filtros, las espumas de poliuretano y el conjunto filtro + portafiltro de algunos muestreadores son algunos ejemplos de elementos de retención para partículas en suspensión en el aire.

2.7 Sistema de muestreo

Conjunto de componentes cuya misión es separar la fracción del aerosol de interés (inhalable, torácica o respirable) y recogerla en un determinado elemento de retención. La bomba de muestreo, el muestreador y el elemento de retención forman parte del sistema de muestreo.

2.8 Procedimiento de medida

Conjunto de operaciones descritas específicamente para el muestreo y el análisis de los agentes químicos o biológicos en el aire.

NOTA:

Un procedimiento de medida normalmente incluye la preparación del muestreo, el muestreo, el transporte y el almacenamiento, la preparación de las muestras para el análisis y el análisis.

2.9 Límite de detección, LOD

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

NOTA 1:

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

NOTA 2:

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

2.10 Límite de cuantificación, LOQ

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

NOTA 1:

El límite de cuantificación se puede calcular como diez veces la desviación típica de las medidas de un blanco.

NOTA 2:

El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral

para garantizar la exactitud de la medida de una sustancia.

NOTA 3:

Con el LOQ determinado en un experimento de evaluación basado en 10 grados de libertad, la estimación de una cantidad al nivel del valor umbral del LOQ tiene una probabilidad del 95% de situarse dentro de un intervalo definido como $\pm 31\%$ alrededor del valor verdadero, con un nivel de confianza del 95% para la evaluación.

2.11 Sesgo

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

NOTA 1:

El sesgo es el error no aleatorio total por oposición al error aleatorio. Puede haber uno o más componentes de error no aleatorio que contribuyan al sesgo. Una mayor diferencia sistemática respecto al valor verdadero se refleja como un valor del sesgo mayor.

NOTA 2:

En la práctica, el valor de referencia aceptado sustituye al valor verdadero. El valor de referencia aceptado (véase la definición en la Norma ISO 3534-2) puede ser, por ejemplo, el valor certificado de un material de referencia, la concentración de una atmósfera de ensayo patrón o el valor diana de una comparación interlaboratorios.

2.12 Precisión

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

2.13 Incertidumbre (de medida)

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

3 FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se recoge haciendo pasar un volumen conocido de aire a través de un muestreador que incorpora un elemento de retención adecuado, con la ayuda de una bomba de muestreo. El elemento de retención conteniendo la muestra recogida se trata por alguno de los procedimientos de preparación de muestras descritos en el anexo A y la disolución obtenida se aspira a la llama de un espectrofotómetro de absorción atómica (AAF) equipado con una lámpara adecuada, midiendo la absorbancia a las longitudes de onda características de cada metal.

A partir de la cantidad de analito presente en la mues-

tra y del volumen de aire muestreado se obtiene la concentración ambiental.

4 REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1 Gases

4.1.1 Acetileno botella comercial de acetileno disuelto en acetona para uso como combustible.

4.1.2 Aire comprimido filtrado para evitar la presencia de agua o aceites para ser usado como oxidante.

4.1.3 Monóxido de dinitrógeno de grado anestésico, para ser usado como oxidante con los elementos que así lo requieran (véase la tabla 1).

4.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica o superior.

Las indicaciones de peligro asignadas a cada reactivo se recogen en el Reglamento (CE) nº 1272/2008 sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas (12.13).

4.2.1 Agua purificada, la conductividad eléctrica será menor de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y la resistividad mayor de 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$ a 25 °C. Nº CAS 7732-18-5.

4.2.2 Ácido clorhídrico (HCl), concentrado, mínimo 32% (m/m), densidad aproximada 1,16 g/ml. Nº CAS 7647-01-0.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA CORROSIVA PARA LA PIEL.

4.2.3 Ácido nítrico (HNO_3), concentrado, mínimo 65% (m/m), densidad aproximada 1,40 g/ml. Nº CAS 7697-37-2.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA COMBURENTE Y CORROSIVA PARA LA PIEL.

4.2.4 Nitrato de lantano (III), $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

4.2.5 Nitrato de cesio, (CsNO_3)

4.3 Disoluciones

4.3.1 Disolución de ácido nítrico al 10% (V/V). Se toman 100 ml de ácido nítrico concentrado (4.2.3) y se afora a un litro con agua purificada.

4.3.2 Disolución de lantano de 50 mg/ml. Se disuelven 156,32 g de nitrato de lantano en un litro de ácido nítrico al 2% (V/V). Esta disolución almacenada en botella de polipropileno es estable como mínimo durante un año.

4.3.3 Disolución de cesio de 50 mg/ml. Se disuelven 73,4 g de nitrato de cesio en un litro de agua. Esta disolución almacenada en botella de polipropileno es estable como mínimo durante un año.

4.3.4 Disolución estándar, disolución comercial que contenga los metales de interés en una concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Alternativamente, pueden utilizarse disoluciones individuales de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de cada metal. Es necesario observar la fecha de caducidad de las disoluciones estándar dada por el fabricante.

4.3.5 Disolución intermedia, de 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de cada metal. Se prepara por dilución de 5 ml de la disolución estándar (véase apartado 4.3.3) con 25 ml de agua purificada.

4.3.6 Disoluciones patrón para la calibración, en el intervalo de 0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ a 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se preparan, al menos, diez disoluciones patrón, diluyendo volúmenes apropiados de la disolución estándar (véase apartado 4.3.4) o de la disolución intermedia (véase apartado 4.3.5), tomados con la pipeta automática (véase apartado 5.2.2), en matraces de 100 ml. Se añade 1 ml de ácido nítrico y se enrasa con agua. La disolución patrón blanco para la calibración se prepara de igual manera que las disoluciones patrón para la calibración excepto que no se le añade el analito de interés.

Los patrones de calibración deberían tener una matriz similar a la de las muestras. Si hay presentes interferencias (no espectrales) los patrones se compensan de la misma forma que las muestras (véanse los apartados 8.3.3 y 8.3.4).

NOTA 1:

Cuando algunos de los elementos en disolución puedan presentar interferencias de ionización (véase 8.3.3) se añade a muestras y patrones una disolución de nitrato de cesio (véase 4.3.3). Se añaden 500 μl de dicha disolución de 50 mg Cs/ml (20 μl por ml de disolución final) a la muestra antes de aforar a 25 ml.

NOTA 2:

Cuando alguno de los elementos en disolución puedan presentar interferencias químicas (véase 8.3.4) se añade a muestras y patrones una disolución de nitrato de lantano (véase 4.3.2). Se añaden 500 μl de la disolución de 50 mg La/ml (20 μl por ml de disolución) a la muestra antes de aforar a 25 ml.

4.4 Detergente para limpieza, cuya composición no dañe los elementos a limpiar.

5 APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1 Bomba de muestreo, capaz de mantener un funcionamiento continuado durante el tiempo de muestreo.

El caudal de la bomba ha de mantenerse constante dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ (12.14) y (12.15).

Para conectar la bomba y el muestreador se utilizará un tubo de goma o plástico de longitud y diámetro adecuados, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

5.1.2 Medidor de caudal calibrado, capaz de medir el caudal de la bomba dentro del 5% del valor requerido.

NOTA:

Es recomendable la utilización de un medidor de caudal de burbuja ya que sus lecturas son independientes de la temperatura y de la presión atmosférica.

5.1.3 Muestreador, diseñado para captar una o varias de las fracciones de las partículas en suspensión en aire definidas en la Norma UNE-EN 481 (12.7), y que cumpla con lo establecido en la Norma UNE-EN 13205 (12.16), relativa al funcionamiento de los instrumentos para la medición de concentraciones de aerosoles, y en el Informe Técnico CEN/TR 15230 (12.8). En el anexo C se recogen una serie de muestreadores que potencialmente cumplen estos requisitos.

5.1.4 Elemento de retención, filtro que garantice una eficacia de retención no inferior al 99,5% de las partículas con un diámetro de difusión de $0,3 \mu\text{m}$ y que tenga un contenido del metal muy bajo, generalmente menor de $0,1 \mu\text{g}$ del metal de interés por elemento de retención (12.17). Los filtros más utilizados son los de membrana de ésteres de celulosa aunque también pueden utilizarse otros tipos de filtros. La elección del elemento de retención viene condicionada, en general, por el muestreador utilizado y por consideraciones analíticas (véase anexo D). En general, se recomienda utilizar un muestreador y un elemento de retención libres de materiales que causen interferencias en el análisis químico. En particular para el análisis de metales se recomienda, siempre que sea posible, utilizar un muestreador no metálico (12.8).

NOTA:

En algunos muestreadores se considera como elemento de retención al filtro junto con algunos componentes del muestreador.

5.1.5 Pinzas de punta plana y sin estrías en los bordes que eviten, en lo posible, el deterioro de los elementos de retención.

5.1.6 Guantes, sin empolver, que eviten el contacto de la piel con los elementos de retención pero que no dificulten el proceso de manipulación.

5.1.7 Medidor de tiempo

5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1 Material de vidrio de borosilicato 3.3 de acuerdo con UNE 400310 (12.18).

5.2.1.1 Material volumétrico de vidrio (pipetas, matraces) clase A de diferentes volúmenes (12.19) y (12.20).

5.2.1.2 Vasos de precipitado de capacidad aproximada de 100 ml.

5.2.1.3 Vidrios de reloj.

5.2.2 Pipeta electrónica para la preparación de la disolución intermedia, las disoluciones patrón para la calibración y la dilución de muestras de concentración superior al intervalo de medida.

5.2.3 Tubos graduados, desechables de 10 ml.

5.2.4 Baño de agua, con control de temperatura y agitador de muestras integrado.

5.2.5 Equipo de filtración a vacío, equipado con filtros de membrana de ésteres de celulosa de diámetro adecuado.

5.2.6 Placa calefactora, capaz de mantener una temperatura de al menos $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.7 Vasos de tetrafluoroetileno para horno de microondas, diseñados para llevar a cabo digestiones a presiones de hasta 3000 kPa (435 psi) o superiores y permitir que salga la presión de los vasos de forma controlada, capaces de soportar temperaturas de al menos $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y que presenten un volumen interno de al menos 50 ml.

NOTA 1:

Los vasos se deben limpiar antes de su uso. Para ello, se añaden 5 ml de ácido nítrico y se someten al programa de temperaturas del horno de microondas. Finalmente, se aclaran con agua purificada.

NOTA 2:

Se recomienda el uso de vasos que presenten algún dispositivo que proteja de la sobrepresurización de los vasos como son los discos de ruptura.

NOTA 3:

Se recomienda la inspección regular de los discos de ruptura y de los vasos exteriores para comprobar si sufren alguna degradación química o física.

5.2.8 Horno de microondas, que disponga de un sistema de digestión cerrado y permita el control de temperatura. El interior del horno de microondas será resistente a la corrosión y estará bien ventilado y con todos los dispositivos electrónicos protegidos frente a la corrosión. Los hornos de microondas domésticos no pueden utilizarse ya que no están diseñados para estas aplicaciones.

5.2.9 Espectrofotómetro de absorción atómica, equipado con quemadores para uso con llamas de aire-acetileno y monóxido de dinitrógeno - acetileno, lámparas de cátodo hueco o de descarga sin electrodos, con corrector de la absorción inespecífica y sistema informático de control y tratamiento de señales y datos.

6 TOMA DE MUESTRA

6.1 Selección y uso del muestreador

Se selecciona un muestreador adecuado para la captación de la fracción de interés del aerosol (véase apartado 5.1.3). El muestreador debe utilizarse siguiendo las instrucciones del fabricante, especialmente en lo referente al caudal del muestreo (12.8).

6.2 Tiempo de muestreo

El tiempo de muestreo será apropiado para garantizar la validez de la evaluación de la exposición laboral, evitando la colmatación del filtro y permitirá la determinación del analito con una incertidumbre expandida aceptable.

El tiempo mínimo de muestreo requerido para asegurarse de que la cantidad de analito recogida es mayor que el límite de cuantificación analítico puede estimarse aplicando la ecuación (1):

$$t_{\min} = \frac{\text{LOQ}}{Q \times (0,1 \times \text{VLA} - \text{ED})} \quad (1)$$

donde:

- t_{\min} es el tiempo mínimo de duración del muestreo, en minutos;
- LOQ es el límite de cuantificación analítico, en μg ;
- Q es el caudal nominal del muestreador, en l/min; y
- VLA-ED es el valor límite de exposición diaria, en mg/m^3 .

NOTA:

Si el tiempo mínimo de muestreo es mayor que la duración de la tarea que se intenta medir, debería considerarse la posibilidad de utilizar un muestreador diseñado para ser usado a un caudal de muestreo superior.

6.3 Procedimiento de muestreo

6.3.1 Antes de usar los muestreadores se comprobará que están completamente limpios y secos.

NOTA 1:

Se tendrán en cuenta las recomendaciones del fabricante en todas las operaciones de limpieza y manipulación del muestreador.

NOTA 2:

Si se utilizan ciclones, estos deben desmontarse e inspeccionarse. Si aparecen muescas o rayas en su interior, deberán desecharse.

6.3.2 En una zona limpia y con la ayuda de unas pinzas planas y guantes, se monta el elemento de retención (véase apartado 5.1.4) en el muestreador seleccionado. El muestreador, con el elemento de retención incorporado, deberá permanecer convenientemente cerrado hasta el comienzo del muestreo.

6.3.3 Se calibra la bomba de muestreo (véase apartado 5.1.1) al caudal requerido por el muestreador empleando un medidor de caudal (véase apartado 5.1.2.), y un muestreador conteniendo un elemento de retención del mismo material y características que el utilizado en el muestreo.

NOTA:

El elemento de retención utilizado para la calibración del caudal no se usará para otro fin; por ejemplo, como blanco de campo o para toma de muestra.

6.3.4 Antes de comenzar el muestreo, se retiran las protecciones del muestreador y se conecta este a la bomba mediante un tubo flexible, asegurándose de que no existen fugas ni estrangulamientos.

6.3.5 Para muestreos personales se coloca el muestreador en la zona respiratoria del trabajador, tan cerca de la nariz y la boca como sea razonablemente posible, por ejemplo, sujeto a la solapa. La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón o en otro lugar apropiado de la ropa del trabajador evitando estrangulamientos del tubo flexible. Para mediciones en un punto fijo, se debe elegir una localización adecuada para el muestreo (12.11).

NOTA:

Se tendrá en cuenta si la naturaleza del proceso puede acarrear diferencias significativas entre la exposición real del trabajador y la concentración de metales medida mediante un muestreador sujeto en la solapa. Por ejemplo: en los procesos de soldadura, la pantalla de soldadura proporciona un grado de protección desviando físicamente los humos de soldadura de la zona respiratoria, y el muestreo en la solapa podría sobreestimar la exposición (12.17).

6.3.6 Para iniciar el muestreo se pone en marcha la bomba y se anota la hora de comienzo de la toma de muestra.

6.3.7 Durante el muestreo se debe vigilar el funcionamiento de la bomba, por ejemplo, comprobando visualmente la escala del rotámetro o los datos de caudal mostrados en la pantalla.

6.3.8 Al finalizar la toma de muestra se anota el tiempo transcurrido desde el inicio del muestreo. Se desconecta

la bomba y se retira el muestreador del sistema de muestreo y se vuelve a cerrar para evitar pérdidas o contaminaciones durante su traslado al laboratorio. Se anotan la referencia de la muestra y todos los datos relativos al muestreo.

6.3.9 Con el mismo muestreador y elemento de retención utilizados en la calibración previa, se medirá y anotará el caudal de la bomba tras el muestreo. La muestra se considera no válida cuando la diferencia entre los caudales medidos antes y después de la toma de muestra supera el 5%.

6.3.10 Por cada lote de muestras tomadas en las mismas condiciones se adjuntarán uno o dos elementos de retención que serán etiquetados como blancos de campo (12.8). Estos elementos de retención habrán sido sometidos exactamente a la misma manipulación que las muestras, excepto que a través de ellos no se habrá hecho pasar aire. Se recomienda un blanco de campo por cada 10 elementos de retención de muestra.

6.3.11 El transporte de las muestras debe efectuarse en recipientes adecuados, para prevenir posibles daños o pérdidas de muestra durante el transporte.

7 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Limpieza del material

Todo el material de vidrio utilizado en el análisis, después de su lavado con detergente, se enjuagará cuidadosamente con agua purificada.

Hay que asegurarse de que los vasos de politetrafluoretileno estén libres de metales procedentes de ataques anteriores. Para ello, se recomienda someterlos al proceso de limpieza indicado en el apartado 5.2.7.

7.2. Preparación de la muestra

En el anexo A se recogen una serie de procedimientos de preparación de muestras que permiten obtener la puesta en disolución de los analitos recogidos en los elementos de retención seleccionados. El procedimiento descrito en el apartado A.1 se aplica a los metales y sus compuestos iónicos solubles, mientras que los recogidos en los apartados A.2 y A.3 se aplican a la determinación de los metales y sus compuestos iónicos insolubles o totales. En aquellos casos en los que interesan las dos determinaciones, en primer lugar se efectuará el tratamiento para los metales solubles, descrito en el anexo A.1, y posteriormente se extraerán los analitos insolubles mediante uno de los procesos descritos en los Anexos A.2 y A.3.

7.3 Condiciones instrumentales para el análisis

7.3.1 Selección de la longitud de onda de análisis. Se selecciona la longitud de onda recomendada en la tabla 1 para cada metal, o bien otra línea alternativa teniendo en cuenta la concentración de las muestras, la sensibilidad de cada línea y la relación señal-ruido que puede presentar cada una de ellas.

Si la longitud de onda escogida para el análisis puede producir absorción inespecífica, se debe utilizar el dispositivo corrector de dicha absorción.

Tabla 1

Condiciones instrumentales

Elemento	Longitud de onda (nm)	Condiciones de llama
Aluminio	309,3	N ₂ O - C ₂ H ₂ reductora (roja)
Cadmio	228,8	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Cinc	213,9	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Cobalto	240,7	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Cobre	324,8	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Cromo	357,9	Aire - C ₂ H ₂ reductora (amarilla)
Hierro	248,3	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Maganeso	279,5	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Molibdeno	313,3	N ₂ O - C ₂ H ₂ reductora (roja)
Níquel	232,0	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Plata	328,1	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)
Plomo	283,3	Aire - C ₂ H ₂ oxidante (azul)

7.3.2 Ajuste del espectrofotómetro. Se deben seguir las recomendaciones del fabricante relativas a la puesta en funcionamiento, los parámetros operativos del instrumento (intensidad de lámpara, anchura de rendija, etc.) y se debe utilizar para cada metal la llama y características indicadas en la tabla 1.

Se ajusta el cero del espectrofotómetro mientras se aspira el blanco de disolvente. Si se produce deriva de la línea de base mientras se aspira el blanco de disolvente, el cero del espectrofotómetro debe reajustarse.

NOTA:

Seleccionando la longitud de onda adecuada para cada elemento se eliminan las interferencias espectrales que pudieran darse.

7.4 Calibración

Se preparan las disoluciones patrón para la calibración tal como se indica en el apartado 4.3.6. Se analizan en las condiciones indicadas en el apartado 7.3 aspirando en orden creciente de concentración y se determina la respuesta analítica de cada metal en términos de absorbancia a la longitud de onda elegida para cada analito, utilizando corrección de la absorción inespecífica si fuera necesario.

Para cada metal se establece la función de calibración, en función de la concentración y de la respuesta analítica (absorbancia) de acuerdo con la ecuación (2):

$$A = (a \times c_p) + b \quad (2)$$

donde:

- A es la absorbancia obtenida en el análisis de cada disolución patrón;
- a es la pendiente de la recta de calibración;
- c_p es la concentración de analito en cada disolución patrón, en $\mu\text{g/ml}$; y
- b es la ordenada en el origen de la recta de calibración.

NOTA:

Una vez comprobado que la calibración es lineal en el intervalo de aplicación del método, se puede utilizar una función de calibración, con al menos tres patrones, en un intervalo reducido, por ejemplo entre el 50% y el 150% de la concentración esperada (12.21).

7.5 Análisis de la muestra

Las disoluciones obtenidas en la preparación de las muestras y de los blancos de muestras, de acuerdo con el procedimiento de digestión seleccionado, se aspiran

a la llama del espectrofotómetro y se miden las absorbancias a la longitud de la onda seleccionada, utilizando corrección para la absorción inespecífica si fuera necesario. Cada cinco o diez muestras se aspira una disolución patrón de concentración intermedia. Si la concentración medida difiere respecto a la concentración verdadera en más de $\pm 5\%$, se ha producido un cambio inaceptable en la sensibilidad del sistema, la secuencia analítica debe interrumpirse y debe recalibrarse el espectrofotómetro como se describe en el apartado 7.4.

La concentración del metal de interés en las disoluciones de muestra se determina por interpolación en la recta de calibración obtenida en 7.4.

Cuando se encuentren altas concentraciones de los analitos de interés, se diluye una alícuota de la disolución de muestra con la misma disolución final de la preparación de la muestra, con objeto de que la concentración resultante esté dentro del intervalo de calibración. Se deben hacer todas las diluciones necesarias y anotar los factores de dilución.

Alternativamente, puede usarse una línea analítica menos sensible o bien puede girarse la cabeza del quemador para reducir la respuesta del espectrofotómetro.

NOTA:

Si se usa una línea analítica menos sensible o se emplea la rotación del quemador, se debería recalibrar el espectrofotómetro con una serie apropiada de disoluciones patrón para la calibración con concentraciones mayores que las que en principio se utilizan en la aplicación general del método.

8 CASOS ESPECIALES

8.1 Solubilización de las muestras

Si hubiera alguna duda sobre la idoneidad del procedimiento de digestión descrito (véase el anexo A) para la puesta en disolución de los compuestos metálicos que pueden encontrarse en la atmósfera, su eficacia debería determinarse analizando una muestra de concentración conocida del metal objeto del análisis, cuya naturaleza sea similar a la del material que se utiliza o se produce.

NOTA:

Al determinar la eficacia del procedimiento de digestión, debería tenerse en cuenta que la distribución del tamaño de partícula puede tener una influencia importante en la eficacia de su solubilización. Asimismo, pequeñas cantidades, del orden del microgramo, de un material relativamente insoluble se disuelven mucho mejor que cantidades mayores.

La recuperación analítica del proceso de digestión empleado debe ser al menos del 90%, con un coeficien-

te de variación inferior al 5% (12.22). Para las especies metálicas totales (solubles e insolubles), la determinación de la recuperación analítica puede realizarse mediante el uso de materiales de referencia certificados que tengan una composición similar a los materiales presentes en las muestras a analizar, mientras que para las especies solubles, se puede calcular la recuperación analítica a partir de muestras de adición preparadas que contengan el compuesto soluble de interés.

Si la eficacia de la recuperación resulta ser inferior al 90%, se debe usar una técnica alternativa de puesta en disolución.

Alternativamente, para comprobar la eficacia del procedimiento de digestión, podría utilizarse una técnica no destructiva como la espectrometría de fluorescencia de rayos X, que no requiere la disolución de la muestra.

8.2 Depósito de partículas de muestra en las paredes del muestreador consideradas como muestra

En algunos muestreadores las partículas que se depositan en las paredes interiores del portafiltro se deben considerar como parte integrante de la muestra y, por lo tanto, han de ser recuperadas e incorporadas a la muestra.

Una vez que el filtro ha sido extraído del portafiltro mediante unas pinzas de punta plana, se lavan cuidadosamente las paredes del portafiltro con agua y el líquido se recoge en un recipiente adecuado donde se encuentra el filtro de la muestra. Las partículas que hayan podido quedar se arrastran con un filtro de membrana humedecido con unas gotas de agua y se incorpora al recipiente donde se encuentra el filtro.

El filtro utilizado para arrastrar las partículas depositadas en las paredes interiores del portafiltro se une al filtro de la muestra y se les somete a uno de los procesos de digestión descritos en el anexo A.

8.3 Desprendimiento de las partículas del filtro durante el transporte de la muestra

Se recomienda observar si hay evidencias de que las partículas se hayan desprendido del filtro durante el transporte. En caso de que ocurriera, se debe analizar si se pueden recuperar las partículas que se han desprendido del filtro o si la muestra debe ser considerada como no válida (12.17).

8.4 Interferencias

La presencia de interferencias durante el análisis conducirá a resultados erróneos si no son identificadas y adecuadamente eliminadas o minimizadas. El método

de la adición conocida puede ser utilizado para detectar la presencia de algunos tipos de interferencias. La matriz de las muestras a analizar y la de los patrones de calibración deben ser lo más parecidas posible a fin de evitar la aparición de interferencias.

8.4.1 Interferencias espectrales. Aparecen cuando un átomo distinto de aquel que se va a medir absorbe parte de la radiación incidente sobre la muestra. Pueden presentarse al utilizar una lámpara multielemento que posee dos líneas de emisión muy próximas que correspondan a dos elementos diferentes. La interferencia puede ser eliminada utilizando una lámpara de un único elemento. Alternativamente podría utilizarse otra longitud de onda para efectuar la medida.

8.4.2 Interferencias de absorción inespecífica o absorción de fondo. Ocurren cuando ciertas partículas formadas en la llama desvían la trayectoria de la radiación incidente produciendo una señal aparente de absorción. Se producen también como resultado de la formación de algunas especies moleculares que puedan absorber radiación. Esta interferencia puede presentarse de forma notable cuando se mide a longitudes de onda inferiores a 250 nm. El efecto de la absorción de fondo puede ser eliminado utilizando algún dispositivo corrector de dicha absorción.

8.4.3 Interferencias de ionización. Tienen lugar al medir un elemento fácilmente ionizable a la temperatura de la llama utilizada. El grado de la ionización depende de la concentración y de la presencia en la muestra de otros átomos fácilmente ionizables que ejerzan un efecto de tampón sobre el medio. La interferencia puede ser controlada añadiendo a muestras y patrones la sal de un metal alcalino. Una concentración de 1000 µg de cesio por ml de muestra es generalmente suficiente para minimizar el efecto de la ionización (véase la nota 1 del apartado 4.3.6).

8.4.4 Interferencias químicas. Ocurren cuando el elemento a medir se combina con otras especies presentes en la llama, disminuyendo el número de átomos en estado elemental. Este tipo de interferencias puede ser controlado utilizando una llama que produzca una mayor temperatura o bien añadiendo a muestras y patrones algún otro compuesto que inhiba la reacción entre el metal y sus interferentes. Una concentración de 1000 µg de lantano por ml de muestra es generalmente suficiente para minimizar esta interferencia (véase la nota 2 del apartado 4.3.6).

8.4.5 Interferencias físicas. Aparecen cuando existen diferencias en las propiedades físicas (viscosidad, tensión superficial, etc.) de las disoluciones de muestras y patrones de calibración. Se reducen las interferencias si se consiguen igualar las características de las matrices de dichas disoluciones, bien por dilución o añadiendo los

reactivos adecuados. Si lo anterior no es posible, se recurre al método de la adición conocida.

La presencia de silicatos en las muestras en concentraciones elevadas puede causar problemas en la aspiración de la muestra a la llama. La eliminación de dichos silicatos debe ser llevada a cabo por centrifugación y no por filtración de la muestra.

8.5 Observaciones para el análisis

La mayor parte de los elementos y compuestos metálicos que son objeto de este método de toma de muestra y análisis pueden ser analizados siguiendo el procedimiento descrito y teniendo en cuenta las observaciones sobre algunos metales en particular que se detallan en los apartados 8.5.1 a 8.5.12 (véase también la tabla 2).

8.5.1 Aluminio. Puede presentar interferencias de ionización y de formación de especies estables en la llama que serán minimizadas añadiendo un exceso de cesio y de lantano a muestras y patrones (véanse las notas 1 y 2 del apartado 4.3.6).

8.5.2 Cadmio. La autoabsorción que puede presentarse en algunos tipos de lámparas hace imprescindible utilizar la corriente de lámpara recomendada por el fabricante.

8.5.3 Cinc. Utilizando una llama oxidante de aire-acetileno y la línea de 213,9 nm, el análisis puede requerir en ocasiones la utilización de corrección de fondo.

8.5.4 Cobalto. La autoabsorción que puede presentarse en algunos tipos de lámparas hace imprescindible utilizar la corriente de lámpara recomendada por el fabricante. La presencia de cromo y níquel en concentraciones superiores a 2000 µg/ml supone una interferencia en el análisis de cobalto.

8.5.5 Cobre. Puede presentar interferencias espectrales al utilizar una lámpara multicátodo que contenga níquel

y hierro si estos se encuentran presentes en la matriz de medida.

8.5.6 Cromo. Hierro y níquel constituyen dos elementos interferentes en el análisis de cromo. La interferencia puede ser minimizada utilizando una llama reductora de aire-acetileno o bien una llama reductora de monóxido de dinitrógeno-acetileno, aunque esta última proporciona una menor sensibilidad.

8.5.7 Hierro. En la longitud de onda de 248,3 nm, tanto níquel como silicio pueden interferir en el análisis.

8.5.8 Manganeso. Los aniones fosfato y perclorato, así como los metales hierro, níquel y cobalto, pueden interferir la determinación de manganeso. Esta interferencia puede ser controlada utilizando una llama oxidante, pobre en combustible.

8.5.9 Molibdeno. La interferencia producida en el análisis por hierro, manganeso, níquel, cromo, silicio y estroncio puede ser controlada añadiendo aluminio en la concentración 1000 µg/ml de disolución de ácido nítrico al 4% (V/V).

8.5.10 Níquel. Pueden presentarse interferencias producidas por cromo, cobalto y hierro y por los ácidos clorhídrico y perclórico cuando se encuentren presentes los metales anteriores. Todas ellas pueden ser controladas utilizando una llama oxidante pobre en acetileno.

8.5.11 Plata. Se han descrito interferencias producidas por los aniones iodato, wolframato y permanganato, y los ácidos sulfúrico y fosfórico. Así mismo, la interferencia producida por el torio, elemento extremadamente raro en el medio de trabajo, impide su análisis.

8.5.12 Plomo. Los fosfatos, yoduros, fluoruros, carbonatos y acetatos, hacen que la absorbancia del plomo disminuya de forma significativa, cuando aparecen en concentraciones diez veces mayores que la concentración de plomo.

Tabla 2

Limitaciones analíticas

Elemento	Limitaciones	Solución
Aluminio	- Interferencia de ionización - Interferencias químicas - Fe, V, HCl, H ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	a b c
Cadmio	- Absorción de fondo	d
Cinc	- Absorción de fondo	d
Cobalto	- Cr, Ni	c
Cromo	- Fe, Ni	c, e
Hierro	- Ni, Si	c

Elemento	Limitaciones	Solución
Manganeso	- PO_4^{3-} , ClO_4^- , Fe, Ni, Co	e
Molibdeno	- Ca, Fe, Mn, Ni, Cr, Si, Sr	c, e, f
Níquel	-Cr, Co, Fe, HCl, HClO_4	c, e
Plata	- IO_3^- , WO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , H_2SO_4 , H_3PO_4	c
Plomo	- Ca, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , F^- , CO_3^{2-} - Absorción de fondo	c d

- La interferencia de ionización es controlada añadiendo a muestras y patrones cesio para que la concentración final en ambos sea de 1000 $\mu\text{g Cs/ml}$ de disolución.
- Interferencias producidas por la formación de compuestos estables a la temperatura de llama que puede ser controlada añadiendo lantano a muestras y patrones para conseguir una concentración final de 1000 $\mu\text{g La/ml}$ de disolución.
- Estas interferencias pueden ser detectadas analizando las muestras por el método de la adición conocida. Si el componente interferente es localizado, puede ser añadido a muestras y patrones. Si lo anterior no es posible, las muestras deben ser analizadas por el método de la adición conocida.
- Interferencia que puede aparecer a longitudes de onda inferiores a 250 nm. Su efecto es eliminado utilizando un dispositivo corrector de la absorción no específica.
- Estas interferencias pueden ser minimizadas utilizando una llama alternativa o modificando las condiciones recomendadas inicialmente (véanse los apartados 8.5.6, 8.5.8, 8.5.9 y 8.5.10).
- Estas interferencias puede minimizarse añadiendo a muestras y patrones aluminio, para conseguir una concentración final de aluminio en la disolución de 1000 $\mu\text{g/ml}$.

9 CONTROL DE CALIDAD

Los equipos e instrumentos utilizados durante el análisis deben estar incluidos en un programa de mantenimiento, calibración y control de calidad debidamente documentado y recogido en el procedimiento de trabajo.

El laboratorio debe disponer de un sistema de control de calidad interno que permita identificar y actuar ante situaciones donde la calidad de las determinaciones del laboratorio pueda verse comprometida. Es conveniente que el laboratorio participe en programas de control de calidad externos donde pueda contrastar la calidad de sus determinaciones analíticas.

El Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Metales en filtro (PICC-Met), establecido por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) está diseñado específicamente para las mediciones de metales en el campo de la prevención de riesgos laborales y, por tanto, constituye una herramienta de calidad muy recomendable para los laboratorios de Higiene Industrial (12.23).

10 CÁLCULOS

10.1 Cantidad de metal presente en la muestra

La cantidad de metal presente en la muestra, expresada en microgramos de metal, se calcula de acuerdo con la ecuación (3):

$$m = (c_m \times v_m \times f) - (c_b \times v_b) \quad (3)$$

donde:

- m es la cantidad de metal presente en la muestra, en μg ;
- c_m es la concentración de metal en la disolución de muestra, en $\mu\text{g/ml}$;
- v_m es el volumen hasta el cual la muestra ha sido diluida, en ml;
- f es el factor de dilución;
- c_b es la concentración media de metal en las disoluciones de los blancos de campo, en $\mu\text{g/ml}$; y
- v_b es el volumen hasta el cual han sido diluidos los blancos de campo, en ml.

10.2 Determinación de la concentración de metal en aire muestreado

La concentración de metal en aire, en miligramos por metro cúbico, se calcula según la ecuación (4):

$$C = \frac{m}{V} \quad (4)$$

donde:

C es la concentración de metal en aire, en mg/m³;

m es la cantidad de metal en la muestra, en µg; y

V es el volumen de aire muestreado, en litros.

10.3 Expresión del resultado final

Se recomienda que la concentración del agente químico en aire se indique junto a su incertidumbre expandida, U, como:

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} \pm U \% \text{ (k = 2)}$$

donde:

C es la concentración de analito en aire, en mg/m³;

U es la incertidumbre expandida, en %; y

k es el factor de cobertura para un nivel de confianza dado (k = 2 supone un nivel de confianza del 95%).

NOTA:

Conviene indicar el procedimiento utilizado para calcular la incertidumbre expandida y el factor de cobertura seleccionado. El valor numérico de la incertidumbre debe expresarse, como máximo, con dos cifras significativas. El valor de la concentración del agente químico en el aire debe redondearse a la menor cifra significativa de la incertidumbre expandida en valor absoluto.

11 CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

Este método de toma de muestra y análisis permite la determinación de metales en las diferentes fracciones de aerosoles relacionadas con la salud.

11.1 El intervalo de trabajo para los diferentes metales incluidos en el campo de aplicación del método se indican en la tabla 3.

Tabla 3

Intervalos de aplicación del método

Elemento	Intervalo de trabajo ^(a) (µg/muestra)	Volumen de aire muestreado ^(b) (l)	Intervalo de concentración en aire (mg/m ³)
Aluminio	50 – 500	200	0,250 – 2,50
Cadmio	1 - 20	200	0,005 – 0,10
Cinc	1 - 10	200	0.005 – 0,05
Cobalto	5 – 50	≥ 400	0,012 – 0,12
Cobre	5 - 50	200	0,025 - 0,25
Cromo	5 – 50	200	0,025 - 0,25
Hierro	5 – 50	200	0.025 – 0,25
Manganeso	5 – 30	200	0,025 – 0,15
Molibdeno	150 – 400	200	0,750 – 2,00
Níquel	5 – 50	≥ 400	0,012 – 0,12
Plata	1 - 40	≥ 400	0,002 – 0,10
Plomo	5 - 200	≥ 200	0,025 – 1,00

- (a) El intervalo de trabajo, en microgramos por muestra, viene condicionado por la respuesta de cada metal en la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama: sensibilidad, linealidad, etc.
- (b) Los volúmenes de aire indicados para cada metal son orientativos y se han establecido de tal forma que el intervalo de trabajo expresado como concentración de metal en aire contenga el Valor Límite Ambiental aplicable en cada caso.

11.2 Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico, estimados siguiendo el criterio de la IUPAC (12.24) como tres y diez veces respectivamente la desviación típica de los resultados obtenidos del análisis de diez blancos de laboratorio, son:

	LOD (µg/filtro)	LOQ (µg/filtro)
Aluminio	1,5	5,0
Cadmio	0,1	0,2
Cinc	0,5	1,7
Cobalto	0,2	0,6
Cobre	0,2	0,6
Cromo	0,1	0,2
Hierro	0,3	0,8
Manganeso	0,1	0,3
Molibdeno	1,3	4,2
Níquel	0,2	0,7
Plata	0,1	0,2
Plomo	0,3	0,8

11.3 La recuperación analítica de los metales solubles se considera 100%. Para los metales insolubles o totales, como la recuperación analítica del procedimiento de preparación de la muestra empleado debe ser al menos del 90% (véase apartado 8.1), no es esperable que el sesgo del procedimiento analítico sea mayor del 10%.

11.4 A partir de los datos procedentes del Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Metales (PICC-Met), se ha estimado como adecuada una desviación estándar del 6% para este tipo de determinaciones (12.23).

11.5 La incertidumbre expandida asociada a la medida de la concentración de los metales en aire en el intervalo de aplicación del método es:

Fracción inhalable	U = 26%	(k = 2)
Fracción respirable	U = 31%	(k = 2)

En el apartado B.2 se detallan cada una de las componentes de la incertidumbre de medida así como el cálculo de la incertidumbre expandida.

La incertidumbre de medida esperable debería considerarse como una referencia, siendo necesaria su estimación en cada caso.

12 BIBLIOGRAFÍA

12.1 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. MTA/MA-025/A92. "Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire - Método de filtro de membrana / Espectrofotometría de absorción atómica. Métodos de Toma de muestra y Análisis".

12.2 NIOSH. "General procedure for metals. Manual of Analytical Methods. Method P & CAM 173 (Revised 3.11.77)".

12.3 Collaborative testing of NIOSH atomic absorption methods. "Technical report DHEW (NIOSH) publication nº 79-144. 1979".

12.4 OSHA. "Method for the analysis of metal particulates in workplace atmospheres by atomic spectrophotometry. OSHA. Manual of analytical methods nº ID-121".

12.5 INRS. "Métropol. Métrologie des polluants. Métaux et métalloïdes M-121".

12.6 UNE-EN 481 "Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles".

12.7 CEN/TR 15230 "Workplace atmospheres – Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions".

12.8 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. CR-03/2006. "Toma de muestras de aerosoles. Muestreadores de la fracción inhalable de materia particulada".

12.9 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. "Límites de Exposición Profesional a Agentes Químicos en España".

12.10 UNE-EN 482 "Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medida de agentes químicos".

12.11 UNE-EN 689 "Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición".

12.12 UNE-EN 1540 "Exposición en el lugar de trabajo. Terminología".

- 12.13** Reglamento (CE) nº 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, Reglamento CLP.
- 12.14** UNE-EN ISO 13137 "Atmósferas en los puestos de trabajo. Bombas para el muestreo personal de los agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo".
- 12.15** Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. CR-01/2006 "Bombas para el muestreo personal de agentes químicos".
- 12.16** UNE-EN 13205 Atmósferas en los puestos de trabajo. Evaluación del funcionamiento de los instrumentos para la medición de concentraciones de aerosoles.
- 12.17** SO 15202-1/2/3 "Workplace air. Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry".
- 12.18** UNE 400310."Vidrio borosilicato 3.3. Propiedades".
- 12.19** UNE-EN ISO 648. "Material de vidrio para laboratorio. Pipeta de uno o dos aforos de volumen fijo".
- 12.20** UNE-EN ISO 1042. "Material de vidrio para laboratorio. Matraces aforados con una línea de enrase.
- 12.21** IUPAC. "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis." (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. Vol 74, Nº5, pp 835-855, 2002.
- 12.22** UNE-EN 13890 "Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos para la medida de metales y no metales en partículas en suspensión en el aire. Requisitos y métodos de ensayo".
- 12.23** Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Metales en filtro (PICC-Met). www.insht.es/picc.
- 12.24** Currie, L.A. "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities." (IUPAC Recommendations 1995). Pure Appl. Chem. Vol 6, Nº10, pp 1699-1723, 1995.
- 12.25** Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. CR-04/2008. "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Incertidumbre del volumen de aire muestreado".
- 12.26** Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. CR-09/2016. "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Utilización de los resultados de participación en programas de ensayo de aptitud en la estimación de la incertidumbre de medida de un procedimiento analítico".

ANEXO A

Procedimientos de preparación de muestras

Este anexo especifica una serie de procedimientos de preparación de muestras que permiten obtener las disoluciones de análisis a partir de las muestras recogidas en los elementos de retención seleccionados. El apartado A.1 se aplica a los metales solubles y sus compuestos iónicos mientras que los apartados A.2 y A.3 se aplican a los metales y sus compuestos iónicos que pueden presentarse como insolubles o ambas especies simultáneamente. En aquellos casos en los que interesan las dos determinaciones, en primer lugar se efectuará el tratamiento para las solubles y, posteriormente, se tratará el material no disuelto mediante uno de los procedimientos descritos en los apartados A.2 y A.3.

A.1 Procedimiento de disolución de muestras para metales y sus compuestos iónicos solubles

A.1.1 Objetivo

Este apartado especifica un procedimiento para la puesta en disolución de los metales solubles y sus compuestos iónicos mediante el uso de una disolución de extracción adecuada. Es aplicable de forma general a la mayor parte de los casos, excepto para aquellos que utilizan una disolución de extracción específica prescrita para algún metal o caso determinado.

A.1.2 Compuestos metálicos solubles

Los compuestos solubles de los metales están definidos por las disoluciones de extracción específicas y las condiciones de extracción utilizadas en los métodos de medida. Excepto para aquellos compuestos que son muy solubles o muy insolubles en agua, la solubilidad puede depender de la naturaleza de la disolución de extracción y de los parámetros, tales como el tamaño de partícula, la relación disolvente/soluto, la temperatura, etc.

NOTA:

En ocasiones, el compuesto soluble puede reaccionar con el material o con algún contaminante del elemento de retención, generando un compuesto insoluble que llevaría a resultados erróneos. Por ejemplo: se obtendrían bajas recuperaciones de compuestos solubles de plata si el elemento de retención contiene cloruros, como en el caso de los filtros de PVC. Por tanto, a la hora de elegir el elemento de retención para realizar la toma de muestra se debe considerar la compatibilidad química. En los casos en los que se sospeche que haya un problema de incompatibilidad, habrá que realizar los ensayos pertinentes para comprobar la recuperación analítica antes de proceder con la toma de muestra.

A.1.3 Fundamento del método

Los compuestos metálicos solubles captados se disuelven tratando el filtro donde se ha recogido la muestra con una disolución de extracción adecuada en un baño de agua a $37\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ durante 60 minutos con agitación mecánica. La disolución resultante de la muestra se filtra a través de un filtro de membrana con el objetivo de eliminar las partículas no disueltas. La disolución filtrada corresponde a la muestra a analizar.

A.1.4 Selección de la disolución de extracción

Se utilizará agua como disolución de extracción del elemento de retención a no ser que se prescriba el uso de otra disolución de extracción específica.

A.1.5 Preparación de la disolución de la muestra

A.1.5.1 En los casos en los que se considere como elemento de retención al conjunto portafiltro + filtro, limpiar el exterior del portafiltro, por ejemplo con una toallita húmeda, para evitar la posible contaminación de la muestra.

A.1.5.2 Se coloca el filtro de la muestra en un vaso de 100 ml de capacidad con la ayuda de unas pinzas de punta plana y se pipetea 5 ml de agua en el vaso.

A.1.5.3 Se cubre el vaso y se introduce en el baño de agua a $37\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ durante 60 minutos.

NOTA:

Asegurarse de que el filtro esté totalmente sumergido durante el proceso de calentamiento y agitación. Si es necesario, puede aumentarse el volumen de la disolución de extracción. No utilizar un baño ultrasónicos.

A.1.5.4 Se filtra la disolución de la muestra a través de un filtro de membrana utilizando un equipo de filtración y se recoge el filtrado en un tubo con escala de 10 ml.

A.1.5.5 Se aclara el vaso con 3 alícuotas de 1 ml de la disolución de extracción permitiendo que el líquido drene entre cada uno de los lavados.

A.1.5.6 Se transfiere el filtrado a un matraz de 25 ml, se aclara el tubo con la disolución de extracción, se añaden 250 µl de ácido nítrico para estabilizar la disolución y se enrasa el matraz con la misma disolución de extracción.

A.1.5.7 Si es necesaria la determinación del contenido total en metales, se conservan el filtro de la muestra y el filtro utilizado para la filtración de la disolución de extracción para el posterior análisis.

A.1.5.8 Se procederá de igual manera con los blancos de campo.

NOTA:

Si se requiriese, además, la determinación de compuestos metálicos insolubles, el filtro de la muestra y el filtro utilizado para la filtración de la disolución de extracción se tratan por alguno de los procedimientos descritos en A.2 y A.3. Se analizan las disoluciones correspondientes y se suman los resultados obtenidos para los compuestos solubles e insolubles a fin de obtener los resultados del contenido total en metales.

A.2 Procedimiento de disolución de muestras utilizando ácido nítrico en placa calefactora

A.2.1 Objetivo

Este apartado especifica un procedimiento para la puesta en disolución de los metales y compuestos metálicos iónicos mediante su tratamiento con ácido nítrico en placa caliente a 140 °C.

A.2.2 Fundamento del método

El filtro de la muestra se transfiere a un vaso de precipitados donde es digerido con ácido nítrico concentrado en una placa calefactora a 140 °C. Finalizada la digestión, la muestra se enrasa con agua hasta 25 ml. La disolución obtenida se encuentra lista para ser analizada en el espectrofotómetro de absorción atómica.

A.2.3 Preparación de la disolución de muestra

A.2.3.1 En los casos en los que se considere como elemento de retención al conjunto portafiltro + filtro, limpiar el exterior del portafiltro, por ejemplo con una toallita húmeda, para evitar la posible contaminación de la muestra.

A.2.3.2 Se transfiere el filtro de la muestra al interior de un vaso de precipitados de 100 ml con la ayuda de unas pinzas de punta plana.

A.2.3.3 Se añaden aproximadamente 5 ml de ácido nítrico concentrado, se cubre cada vaso con un vidrio de reloj y se calientan en placa a 140 °C en el interior de la vitrina extractora de gases. Si las cantidades de materia orgánica fueran elevadas, serán necesarias nuevas adiciones de ácido nítrico concentrado hasta completar la digestión de la muestra, lo que se aprecia por el aspecto claro y transparente de la misma. Una ligera ebullición deberá permitir evaporar la mayor parte del líquido sin llegar a sequedad.

A.2.3.4 Se retira el vidrio de reloj y se lava con 2 ml o 3 ml de ácido nítrico diluido al 10% (V/V) recogiendo el residuo de lavado en el vaso que contiene la muestra. Se calienta de nuevo esta disolución a 140 °C para reducir el volumen hasta aproximadamente 0,5 ml o 1 ml. Se retira la muestra y se deja enfriar.

A.2.3.5 Las disoluciones se transfieren a matraces aforados de 25 ml de capacidad, enjuagando cuidadosamente los vasos que contienen la muestra y completando hasta dicho volumen con agua destilada.

A.2.3.6 En el procedimiento de digestión se utiliza el ácido clorhídrico para facilitar la disolución de ciertos metales, por ejemplo, Ag, Pb, Sb, Se, Te y de algunos compuestos que no son fácilmente solubles en ácido nítrico o para estabilizar las disoluciones de los elementos anteriores. También se utiliza para facilitar la disolución de muestras con una alta concentración de Al o Fe.

A.2.3.7 Algunos materiales, por ejemplo óxidos como Cr_2O_3 , se caracterizan por tener una estructura cristalina de rutilo o compacta tipo spinel que son resistentes al ataque con ácidos. Este procedimiento de digestión no es totalmente efectivo para este tipo de materiales y, por tanto, se debe utilizar un procedimiento de digestión más enérgico (véase 8.1).

A.2.3.8 El procedimiento de digestión no es efectivo para la disolución de silicatos en cuya formulación estén presentes los metales de interés.

A.3 Procedimiento de digestión de muestras utilizando ácido clorhídrico y ácido nítrico en sistema de cerrado de horno de microondas

A.3.1 Objetivo

Este apartado especifica un procedimiento para la puesta en disolución de los metales y sus compuestos iónicos mediante la digestión de la muestra con una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en un sistema cerrado de horno de microondas.

A.3.2 Fundamento del método

El filtro conteniendo la muestra se transfiere a un vaso de politetrafluoroetileno para ser digerido con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico. El contenido del vaso se digiere utilizando un programa adecuado de temperaturas y tiempos en un horno microondas. Tras la digestión, se somete la muestra a un nuevo programa que permite evaporar la disolución hasta que reste una alícuota. Se diluye esta a 25 ml con agua destilada quedando así lista para su análisis.

A.3.3 Preparación de la disolución de la muestra

A.3.3.1 En los casos en los que se considere como elemento de retención al conjunto portafiltro + filtro, limpiar el exterior del portafiltro, por ejemplo con una toallita húmeda, para evitar la posible contaminación de la muestra.

A.3.3.2 Se transfiere el filtro conteniendo la muestra al interior de un vaso de politetrafluoroetileno con la ayuda de unas pinzas de punta plana.

A.3.3.3 Se introduce el vaso de politetrafluoroetileno en el vaso de protección y se añaden 3 ml de ácido clorhídrico y 6 ml de ácido nítrico utilizando pipetas adecuadas. Se tapa el vaso de politetrafluoroetileno y se coloca en el segmento del rotor para posteriormente cerrarlo con la llave dinamométrica.

A.3.3.4 Se instalan los segmentos del rotor de digestión dentro del horno de microondas y se coloca la sonda de temperatura en el vaso número 0.

A.3.3.5 Se pone en marcha el sistema de extracción del aire del interior del horno.

NOTA:

La salida del tubo de extracción debe estar dentro de la campana de extracción.

A.3.3.6 Se inicia el proceso de digestión de las muestras aplicando el siguiente programa de temperaturas y tiempos:

Tiempo (en minutos)	Temperatura (°C)
10	Hasta 180
30	180

A.3.3.7 Una vez que el programa de digestión se haya completado, es necesario dejar enfriar los vasos antes de abrirlos.

NOTA:

Para que el enfriamiento de los vasos sea más rápido, estos se pueden colocar en un baño de agua. Cuando la temperatura en el interior de los vasos haya descendido hasta la temperatura ambiente, se pueden abrir.

A.3.3.8 Se interrumpe el sistema de extracción del aire del interior del horno y se retira la sonda de temperatura del vaso número 0.

A.3.3.9 Se afloja el vaso de protección con la llave dinamométrica y se extrae el vaso de politetrafluoroetileno que contiene la muestra. Se destapa con precaución el vaso de politetrafluoroetileno y se aclara la tapa con 1 ml de agua.

A.3.3.10 Se procede de igual manera con los blancos de campo.

NOTA:

Todas las operaciones se deben realizar dentro de una campana de extracción.

A.3.4 Evaporación de la disolución de las muestras

A.3.4.1 En el horno de microondas, se sustituye el rotor de digestión por el rotor de evaporación y se colocan los vasos de las muestras con su adaptador correspondiente en el rotor de evaporación.

A.3.4.2 Se abre la llave de paso del agua del serpentín que permite la condensación de los vapores ácidos y se inicia el proceso de evaporación de las muestras aplicando el siguiente programa:

Tiempo (en minutos)	Potencia (W)
10	800
6	450

A.3.4.3 Una vez finalizado el programa de evaporación, se retiran los vasos del rotor, se les añade una pequeña cantidad de agua y la disolución se transfiere a un matraz de 25 ml. Los vasos de las muestras se aclaran 2 veces más con agua y finalmente se enrasa el matraz para completar los 25 ml.

NOTA:

Todas las operaciones se deben realizar dentro de una campana de extracción.

ANEXO B

Características de funcionamiento

B.1 Estimación de los límites de detección y límites de cuantificación

Los límites de detección y cuantificación del método se han calculado a partir del análisis de 10 blancos de laboratorio de ésteres de celulosa de 25 mm de diámetro. Las disoluciones de las muestras se han obtenido siguiendo el procedimiento de preparación de muestras descrito en A.2 y se han analizado de acuerdo con las condiciones instrumentales indicadas en la tabla 1.

La tabla B.1 muestra, para cada metal, los resultados obtenidos.

Tabla B.1

Límites de detección y cuantificación analíticos

Metal	Límite de detección (µg/filtro)	Límite de cuantificación (µg/filtro)
Aluminio	1,5	5,0
Cadmio	0,1	0,2
Cinc	0,5	1,7
Cobalto	0,2	0,6
Cobre	0,2	0,6
Cromo	0,1	0,2
Hierro	0,3	0,8
Manganeso	0,1	0,3
Molibdeno	1,3	4,2
Níquel	0,2	0,7
Plata	0,1	0,2
Plomo	0,3	0,8

B.2. Estimación de la incertidumbre de medida

Las principales componentes de incertidumbre en la medida de metales y sus compuestos iónicos en aire son las asociadas al muestreo y al análisis. La incertidumbre, en %, asociada a dicha concentración se ha estimado siguiendo los criterios y recomendaciones establecidos en la norma UNE-EN 13890 (12.22) y en los documentos Criterios y Recomendaciones del INSHT (12.15), (12.25) y (12.26).

En la tabla B.2 se indica la estimación de la incertidumbre de aplicación general de este método en la determinación de metales y metaloides en aire. El valor de la incertidumbre obtenido debería considerarse como una referencia, debiéndose calcular en cada caso.

Tabla B.2
Cuantificación de las componentes de la incertidumbre

COMPONENTE DE LA INCERTIDUMBRE	Fuente de información	Fracción inhalable	Fracción respirable
		u (%)	u (%)
Incertidumbre volumen muestreo			
- Calibración del caudal (medidor de caudal másico)	UNE 13890 (B.2.2)	0,61	0,61
- Lectura del caudal (medidor de caudal másico)	UNE 13890 (B.2.2)	2	2
- Estabilidad del caudal de la bomba;	UNE EN ISO 13137 ($\pm 5\%$) para la fracción inhalable / Incluido en la desviación respecto al caudal nominal para los preseparadores en la fracción respirable UNE 13890 (B.3.2.6)	2,89	--
- Tiempo de toma de muestra.	UNE EN ISO 13137 ($\pm 0,5\%$)	0,27	0,27
u_v		3,6	2,2
Incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo			
- Calibración del sistema de ensayo del muestreador	UNE 13890 (B.3.4.1) y B.3.4.2	0,5	1
- Estimación de la concentración muestreada	UNE 13890 (B.3.4.2)	4	1
- Sesgo respecto al convenio	UNE 13890 (B.3.4.2)	7,5	8
- Desviación respecto al caudal nominal para los preseparadores (caudal promedio)	UNE 13890 (B.3.4.2)		6
- Variabilidad individual de los muestreadores	UNE 13890 (B.3.4.2)		7
u_{em}		8,5	12,3
Incertidumbre asociada al transporte y al almacenamiento			
- Transporte	UNE 13205	2,89	2,89
- Almacenamiento	estables	--	---
u_{tr}		2,9	2,9
Incertidumbre del muestreo u_m		9,7	12,8
Incertidumbre analítica			
Sesgo analítico	máx. 10% UNE 13890 (B.5.5)	5,77	5,77
Precisión analítica	PICC-Met (12.23)	6	6
Función de calibración	Incluida en la precisión	-	-
Deriva instrumental	Incluida en la precisión	-	-
u_a		8,32	8,32
Incertidumbre combinada, u_c		12,8	15,3
Incertidumbre expandida, U ($k = 2$)		25,6	30,6

ANEXO C

Muestreadores para aerosoles

Los muestreadores utilizados para captar las diferentes fracciones relacionadas con la salud (inhalable, torácica o respirable) deben adecuarse a los convenios para su toma de muestra especificados en la Norma UNE-EN 481(12.6). En este sentido, el informe técnico CEN/TR 15230 (12.7) incluye, con carácter informativo, los muestreadores (disponibles en el mercado en el año 2004) que cumplen con las especificaciones de las Normas UNE-EN 481 (12.6) y UNE-EN 13205 (12.16) para determinadas condiciones ambientales.

No todos los muestreadores cumplen con los requisitos para todas las condiciones ambientales posibles y es el usuario quien debe verificar que el muestreador tiene un comportamiento aceptable para las condiciones en las que se va a utilizar.

Las principales variables que afectan a la eficacia de muestreo son el diámetro aerodinámico de las partículas y la velocidad y dirección del aire. Algunos muestreadores presentan dificultades para el cumplimiento del convenio establecido (inhalable, torácico o respirable) cuando las velocidades del aire son altas, cuando la concentración del aerosol es elevada o cuando se generan partículas grandes con un gran momento de inercia. Estas situaciones conducen, en general, a una subestimación de la fracción de interés, excepto en las situaciones en las que se generan partículas grandes.

Los muestreadores diseñados para recoger de forma simultánea más de una fracción se ven afectados por las condiciones ya citadas, además de existir la posibilidad de que las partículas puedan pasar de una fracción a otra una vez han sido recogidas por el muestreador.

La tabla C.1 recoge, para las distintas fracciones relacionadas con la salud, los muestreadores personales incluidos en el Informe Técnico CEN/TR 15230 (12.7) junto con los elementos de retención y caudales de muestreo recomendados. Además de los muestreadores incluidos en la tabla, existen en el mercado otros muestreadores que pueden utilizarse siempre que cumplan los requisitos de las normas UNE-EN 481 (12.6) y UNE-EN 13205 (12.16).

Tabla C.1

Muestreadores recogidos en el Informe Técnico CEN/TR 15230 (*)

Fracciones relacionadas con la salud	Muestreador personal	Caudal de muestreo l/min	Elemento de retención
Inhalable	IOM	2	Filtro de 25 mm en portafiltro
	PGP-GSP 3,5	3,5	Filtro de 37 mm
	PGP-GSP 10	10	Filtro de 37 mm
	BUTTON	4	Filtro de 25 mm
	CIP-10I	10	Espuma
	PAS-6	2	Filtro de 25 mm
Torácica	CIP 10T	7	Espuma
	GK 2.69	1,6	Filtro de 37 mm
	PEM 200	2 4 10	Filtro de 37 mm
Respirable	IOM Multidust	2	Filtro de 25 mm en portafiltro
	CIP 10R	10	Espuma
	GK 2.69	4,2	Filtro de 37 mm

Fracciones relacionadas con la salud	Muestreador personal	Caudal de muestreo l/min	Elemento de retención
Respirable	SIMPEDS	2,2	Filtro de 25 mm
	Ciclón polvo respirable	2,2	Filtro de 25 mm
	Ciclón aluminio	2,5	Filtro de 25 o 37 mm
	Ciclón plástico conductor	2,2	Filtro de 25 o 37 mm
	PGP-FSP 2	2	Filtro de 37 mm
	PGP-FSP 10	10	Filtro de 37 mm
	Ciclón nylon 10mm	1,7	Filtro de 37 mm
Inhalable y Respirable	IOM Multidust	2	Espuma y filtro de 25 mm en portafiltro
Inhalable, Torácica y Respirable	Respicon	3,11	Filtros de 37 mm

(*) Las características detalladas se pueden consultar al fabricante.

ANEXO D

Factores a considerar en la selección del elemento de retención

Los principales factores a considerar en la elección del elemento de retención son la dimensión del mismo, que está determinada por el tipo de muestreador a utilizar, y el tamaño de poro y la naturaleza del elemento que están relacionados con la pérdida de carga que generan.

D.1 Eficacia de retención

La mayoría de los filtros que habitualmente se utilizan en el muestreo de las partículas en suspensión en el aire cumplen con la eficacia de retención indicada en 5.1.4. Los filtros pueden ser de fibra (por ejemplo, cuarzo o fibra de vidrio) o de membrana (por ejemplo, ésteres de celulosa o politetrafluoroetileno (PTFE)).

Aunque los filtros utilizados en el muestreo presentan una eficacia de retención reducida para las partículas con un diámetro inferior a 1 μm , que pueden generarse en procesos que se llevan a cabo a temperaturas elevadas (por ejemplo, humos) las partículas ultrafinas tienden a aglomerarse, dando lugar a partículas mayores que se recogen eficientemente en el filtro.

D.2 Capacidad de carga

Los filtros de membrana retienen las partículas en la superficie del filtro, mientras que los filtros de fibra retienen las partículas tanto en la superficie como en el interior de la estructura del filtro. Los filtros de membrana presentan una menor capacidad de carga en comparación con los filtros de fibra.

Si se recoge una cantidad excesiva de partículas en un filtro de membrana, los poros del filtro se pueden obstruir generando un aumento de la pérdida de carga, que podría llegar a producir un fallo de la bomba de muestreo. Además, las partículas pueden desplazarse del filtro durante la manipulación o el transporte de este.

D.3 Contenido metálico

El contenido metálico del elemento de retención debería ser tan bajo como sea posible.

Los filtros de membrana, generalmente, tienen un contenido metálico muy bajo. Sin embargo, los filtros de fibra de vidrio no son adecuados para muestrear ciertos metales (por ejemplo, aluminio, calcio y cinc), debido a que presentan valores de blanco de laboratorio elevados. Los filtros de fibra de cuarzo presentan valores inferiores a los de fibra de vidrio.

D.4 Solubilidad

Los filtros utilizados en el muestreo deben solubilizarse completamente al someterse a los procedimientos de preparación de muestras A.2 y A.3 descritos en el anexo A.

Los filtros de membrana de ésteres de celulosa de 0,8 μm de tamaño de poro son solubles en mezclas de ácido mientras que los filtros de fibra de cuarzo requieren el uso de ácido fluorhídrico.

D.5 Compatibilidad química

El agente químico a determinar no debe reaccionar con el material del elemento de retención.

Los compuestos solubles puede reaccionar con el material o con algún contaminante del elemento de retención, generando un compuesto insoluble que llevaría a resultados erróneos y se obtendrían bajas recuperaciones, como, por ejemplo, en el caso de la plata si el elemento de retención contiene cloruros.



MTA-MA-025/A16



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO