

Determinación de estireno en aire - Método de captación con muestreadores pasivos por difusión, desorción térmica / Cromatografía de gases

MTA/MA-028/A96

Palabras clave: estireno, aire, cromatografía de gases, muestreadores pasivos.

PRESENTACIÓN

El estireno se utiliza en la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio. Por esta razón, resulta de interés disponer de un método ensayado y validado para su determinación en aire.

El método "*Determinación de estireno en aire - método de captación con muestreadores pasivos por difusión-desorción térmica / cromatografía de gases*" es un **MÉTODO ACEPTADO** por el [Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo \(INSHT\)](#). Como **MÉTODO ACEPTADO** se entiende un método utilizado en el INSHT y que ha sido sometido a un protocolo de validación por organizaciones oficiales competentes en el área de la normalización de métodos analíticos, o bien ha sido adoptado como método recomendado por asociaciones profesionales dedicadas al estudio y evaluación de riesgos por agentes químicos, así como aquellos métodos recomendados por la UE o basados en métodos ampliamente conocidos y evaluados por especialistas en este tipo de análisis.

El método que se presenta se ha estudiado siguiendo el protocolo de validación (10.2.) establecido por el INSHT.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

2.1. Muestreador pasivo por difusión

2.2. Velocidad de muestreo (SR)

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 muestras

5.2. Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRA

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de muestras y blancos

7.2. 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 cada muestreador pasivo

8.3. Determinación de la concentración de cada analito en aire

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

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 de estireno (Nº CAS 100-42-5) 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 el estireno con el muestreador pasivo ATD50, relleno de Tenax TA, para su análisis posterior mediante desorción térmica y cromatografía de gases, en el intervalo de concentraciones siguiente (10.1., 10.2.):

De 4,96 ppm a 85,41 ppm (21,1 mg/m³ a 363,8 mg/m³)

Los datos de validación para este intervalo 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 y las interferencias en el análisis cromatográfico.

Cualquier compuesto presente en el ambiente que pueda captarse en el tubo adsorbente, y que tenga el mismo tiempo de retención que el estireno, en las condiciones descritas en el método, debe ser considerado como interferencia. Estas interferencias pueden minimizarse seleccionando las condiciones y columnas cromatográficas adecuadas.

2. DEFINICIONES

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 (SR)

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 el protocolo aplicado en el [anexo A \(10.2.\)](#) u otro similar.



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 orgánicos presentes en el aire. El procedimiento de análisis consta de dos etapas: en la primera el contaminante se desorbe térmicamente en su totalidad y queda retenido en una trampa fría; en la segunda se produce una elevación instantánea de la temperatura de la trampa, reproduciendo así el efecto de una inyección directa al cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama.

Mediante el área del pico de estireno se determina la cantidad del mismo presente en la muestra y, a partir de este valor, se calcula la concentración ambiental mediante 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 serán de calidad analítica como mínimo.

4.2.1 Estireno

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 10-20-36/38. Frases (S) 23. [Real Decreto 363/1995 \(10.3.\)](#).

4.2.3. Metanol

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA, FÁCILMENTE INFLAMABLE. Frases (R) 11-23/25. Frases (S) 2-7-16-24. [Real Decreto 363/1995 \(10.3.\)](#).



4.3. Disoluciones

4.3.1. Disoluciones patrón para calibración. Disoluciones de estireno en metanol para inyectar con microjeringa en el tubo de desorción. Se prepararán en concentraciones similares a las que se vayan a determinar en las muestras.



5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Material para la toma de muestras

5.1.1. Muestreadores pasivos por difusión. Se utilizan tubos de acero inoxidable de 89 mm de longitud y 6.4 mm de diámetro, rellenos con 150 mg de Tenax TA de 60/80 mallas. Antes de su uso, es necesario acondicionarlos en las mismas condiciones que se

vayan a utilizar en la desorción (7.3.1.).

5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Sistema de desorción térmica en dos etapas, equipado con una trampa fría, rellena con 20 mg de Tenax TA, capaz de alcanzar -30°C , conectado mediante una línea de transferencia calentada a un cromatógrafo de gases.

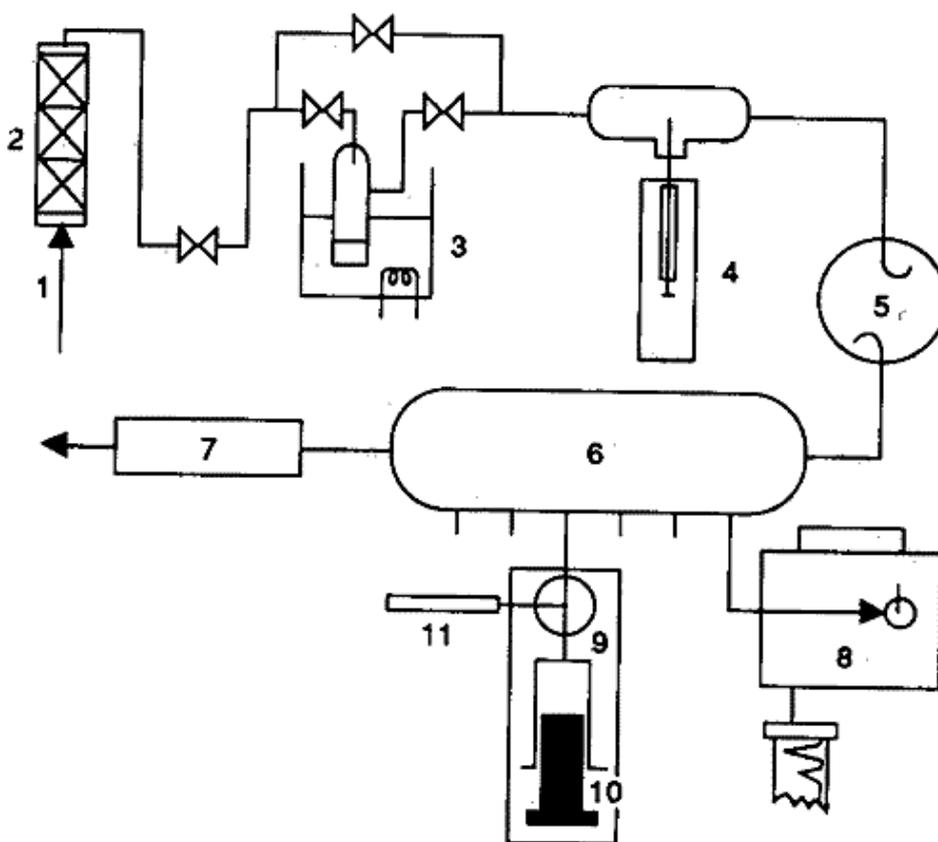
5.2.2. Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama capaz de detectar una inyección de 2 ng de estireno con una relación señal-ruido de al menos 5 a 1 para una atenuación de 16×1 .

5.2.3. Columna cromatográfica capilar de FFAP unido químicamente, de 25 m x 0,2 mm o cualquier 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.

5.2.5. Sistema para la generación de atmósferas de estireno de concentraciones conocidas para la preparación de los tubos patrón para calibración (véase figura 1 y apartado 7.2.).

FIGURA 1
ESQUEMA DEL SISTEMA USADO PARA GENERAR LA ATMÓSFERA CONTROLADA



- (1) entrada de aire;
- (2) filtro;
- (3) humidificador;
- (4) inyector automático;
- (5) cámara de mezcla;
- (6) cámara de muestreo;

- (7) sensor de humedad;
- (8) cromatógrafo de gases;
- (9) válvula 3 vías;
- (10) jeringa de gases;
- (11) tubo adsorbente

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 el cabezal de difusión colocando en su lugar el tapón de transporte, asegurando la hermeticidad de éste.

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

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

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de muestras y blancos

Sustituir los tapones de transporte o almacenamiento de los tubos por los cabezales estándar de desorción, teniendo la precaución de colocarlos de tal forma que, siguiendo las instrucciones específicas del sistema de desorción, ésta se realice en sentido contrario a como se realizó la adsorción.

7.2. Calibración

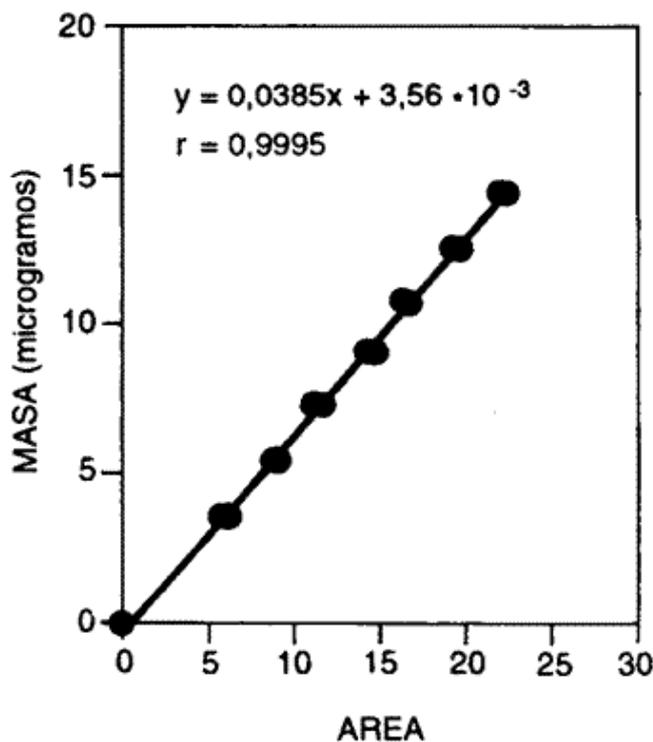
La calibración puede realizarse mediante la preparación de tubos patrón por triplicado, bien por inyección de volúmenes de aire contaminado con estireno o bien por inyección de disoluciones patrón (4.3.1.) directamente en un tubo relleno con adsorbente. En el primer caso se utiliza el sistema de generación de atmósferas descrito en la [figura 1](#), que permite pasar volúmenes conocidos de una atmósfera de estireno a través del tubo adsorbente, obteniendo así tubos para la calibración en el intervalo de interés.

En el segundo caso se elige un disolvente que tenga mucha menos afinidad por el adsorbente que el analito de interés (ej. metanol para Tenax). Se preparan disoluciones patrón que se inyectan bien directamente al tubo, utilizando una microjeringa, o bien a través del inyector de un cromatógrafo de gases a la temperatura adecuada para vaporizar la disolución. El tubo se colocará entre el inyector y el detector, de forma que este último permite conocer el momento en que la mayor parte de disolvente ha salido del tubo. Esta eliminación de disolvente es necesaria para que el pico cromatográfico del analito de interés no se vea enmascarado por el de disolvente.

Los tubos patrón se analizan en las mismas condiciones que las muestras (7.3.1.).

Se construye una curva de calibración, representando en una gráfica las cantidades de estireno adicionadas a los tubos patrón frente a los correspondientes valores medios de las áreas de los picos cromatográficos. En la [figura 2](#) se expone una curva de calibración obtenida con el procedimiento descrito.

FIGURA 2
RECTA DE CALIBRACION PARA ESTIRENO



7.3. Análisis cromatográfico

7.3.1. Condiciones de desorción térmica. Se realiza una desorción en dos etapas. En la primera, los vapores de estireno son conducidos desde el tubo situado en el horno de desorción hasta la trampa fría. En la segunda etapa se produce un calentamiento de dicha trampa para conducir los vapores directamente hasta el cromatógrafo de gases. Las condiciones de desorción son las siguientes:

1ª Etapa	Gas portador, nitrógeno:	68,90 kPa (10 psi)
	Temperatura del horno:	200 °C
	Tiempo de desorción:	10 min
	Temperatura de la trampa:	-30 °C
2ª Etapa	Temperatura de la trampa:	300 °C

7.3.2. Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de trabajo para el cromatógrafo de gases, equipado según 5.2.2. y 5.2.3., son las siguientes:

Gas portador, nitrógeno:	68,90 kPa (10 psi)
Hidrógeno:	35 ml/min
Aire Sintético:	220 ml/min
Temperatura línea de transferencia:	150 °C
Temperatura del horno:	120 °C (isoterma)
Temperatura del detector:	220 °C

7.3.3. Inyección. El sistema de desorción utilizado (5.2.1.) coloca automáticamente el tubo en el horno de desorción, secuenciando las distintas etapas del proceso para iniciar el análisis cromatográfico en el mismo instante en el que comienza la segunda etapa de desorción. El área del pico cromatográfico correspondiente al analito se mide, tanto en las muestras como en los tubos patrón, con un integrador electrónico.

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción de este procedimiento ha de ser prácticamente del 100%, ya que al ser tubos reutilizables han de quedar activados para una nueva toma de muestra tras cada análisis. No obstante, es necesario calcular dicha eficacia periódicamente y para cada nuevo lote de adsorbente empaquetado. Para ello se toman un mínimo de tres muestras, con el sistema descrito en la figura 1, de forma similar a los tubos patrones para calibración (7.2.) y se guardan a refrigerados durante 24 horas antes de realizar su desorción y análisis tal y como se hace con las muestras. Paralelamente se debe preparar un tubo en blanco, que se manipula de la misma manera pero sin que se recoja muestra. En todos los casos, se realizará una segunda desorción a cada tubo para comprobar que la primera ha sido total.

8. CÁLCULOS

8.1. Cálculo de la eficacia de desorción

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

$$ED = \frac{m_i - m_b}{m}$$

donde:

m_i es la cantidad promedio de analito recuperada en cada tubo muestreado, en mg.

m es la cantidad teóricamente añadida en función de la concentración de la atmósfera controlada, en mg.

m_b es la cantidad de analito encontrada en el blanco, en mg.

La eficacia de desorción calculada para el estireno es de 0,99 sobre la base de los datos de validación del anexo A.

8.2. Determinación de la concentración de analito presente en cada muestreador pasivo

En función del área del pico cromatográfico, y utilizando la recta de calibración, se calcula la cantidad de analito presente en cada tubo, de acuerdo con la expresión:

$$m_s = \frac{m_a}{ED}$$

donde:

m_s es la cantidad de analito en el tubo adsorbente, en mg.

m_a es la cantidad de analito obtenida en el análisis cromatográfico, en mg.

ED es la eficacia de desorción.

8.3. Determinación de la concentración de cada analito en aire

Se calcula la concentración de analito en el aire ambiental, en ppm, por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{amb} = \frac{m_s \times 10^6}{SR \times t}$$

donde:

C_{amb} es la concentración ambiental del contaminante en ppm.

m_s es la cantidad total de analito presente en el tubo adsorbente en mg, obtenido en 8.2.

SR es la velocidad de muestreo específica para cada contaminante (ng/ppm.min).

t es el tiempo de exposición en minutos.

El valor de SR obtenido para los intervalos de concentración ensayados, indicados en el [anexo A](#), es:

$$SR = 2,29 \pm 0,08 \text{ ng/ppm.min}$$

9. PRECISIÓN

El coeficiente de variación del método, calculado a partir de los datos intralaboratorio de muestras captadas en atmósferas de estireno de concentraciones conocidas, es inferior al 5.1 % en todo el intervalo de aplicación del método ([A.1.5.](#)).

10. BIBLIOGRAFÍA

1. C. Prado, F. Periago, I. Ibarra, J. Tortosa. [Evaluation of isoflurane in air by thermal desorption-gas chromatography](#). J. Chromatogr. A 657, 131-137, 1993.
2. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. ["Protocolo de validación de muestreadores pasivos por difusión"](#). MTA/PV-II/90. 1991.
3. [Real Decreto 363/1995](#) ⁽¹⁾ de 10 de marzo (B.O.E. 5.6.95) ["Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas"](#). Modificado el Anexo I por la Orden de 13.9.95 (B.O.E. 19.9.95).

A.1. ESTUDIO EN ATMÓSFERA CONTROLADA

A.1.1. Atmósfera controlada. Se ha utilizado el sistema descrito en la [figura 1](#), equipado con un sistema de inyección dinámica con jeringa.

A.1.2. Condiciones estudiadas

Humedad Relativa: 50 %
 Concentración de estireno en aire: 4,96 ppm (21,1 mg/m³)
 85,41 ppm (363,8 mg/m³)

A.1.3. Eficacia de desorción

Se determinó mediante el coeficiente de recuperación obtenido en 6 tubos adicionados resultando el siguiente valor: ED = 0,99

A.1.4. Velocidad del aire en la cámara de captación: 0,7 m/s - 1 m/s

A.1.5. Estudio de muestreo-análisis

Estudio de la influencia de la concentración de la atmósfera y del tiempo de muestreo en la velocidad de muestreo (SR).

Condiciones de la atmósfera	SR (ng/ppm. min)		
	tiempo de muestreo		
	90 min	240 min	480 min
Xref = 4,98 ppm Hr = 50%	2,29		
	2,27		
	2,30		
	2,39		
	2,20		
	2,29		
Xref = 4,96 ppm Hr = 50%			2,25
			2,21
			2,43
			2,25
			2,31
			2,50
Xref = 44,58 ppm Hr = 50%		2,18	
		2,17	
		2,24	
		2,15	
		2,31	
		2,37	
Xref = 85,41 ppm Hr = 50%	2,32		
	2,31		
	2,34		
	2,37		
	2,27		
	2,24		
Xref = 83,21 ppm Hr = 50%			2,29
			2,23
			2,21
			2,37
			2,30

V_{ref} Concentración de la atmósfera

Hr Humedad relativa

30 min	240 min	480 min
X = 4,98 ppm X _{ref} = 4,98 ppm Sesgo = 0,0% C.V. = 2,7%		X = 5,04 ppm X _{ref} = 4,96 ppm Sesgo = 1,6% C.V. = 5,1
	X = 43,59 ppm X _{ref} = 44,58 ppm Sesgo = 2,3% C.V. = 3,9%	
X = 86,25 ppm X _{ref} = 85,41 ppm Sesgo = 1,0% C. V. = 2,1%		X = 82,91 ppm X _{ref} = 83,21 ppm Sesgo = 0,4% C. V. = 2,5%

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

X: Valor medio de los resultados obtenidos para cada concentración
 X_{ref}: Valor verdadero o aceptado de la concentración de la atmósfera
 C.V.: Coeficiente de variación

A.1.6. Difusión reversa

Concentración (ppm)	Tiempo (min)	A		B	
		N	Recuperación media X/X _{ref}	N	Recuperación media X/X _{ref}
4,95	30	6	1,001	2	1,014

A Muestreadores expuestos a la concentración y tiempos indicados y analizados después de finalizada la exposición

B Muestreadores expuestos a la concentración y tiempos indicados, manteniéndolos posteriormente a concentración 0 durante 4h

N Número de muestreadores

A.1.7. Almacenamiento

Concentración (ppm)	Tiempo (min)	A		B	
		N	Recuperación media X/X _{ref}	N	Recuperación media X/X _{ref}
4,98	30	6	1,012	2	1,013
83,21	480	6	1,000	2	1,014

A: Muestreadores expuestos a la concentración indicada y analizados inmediatamente después de finalizar la exposición

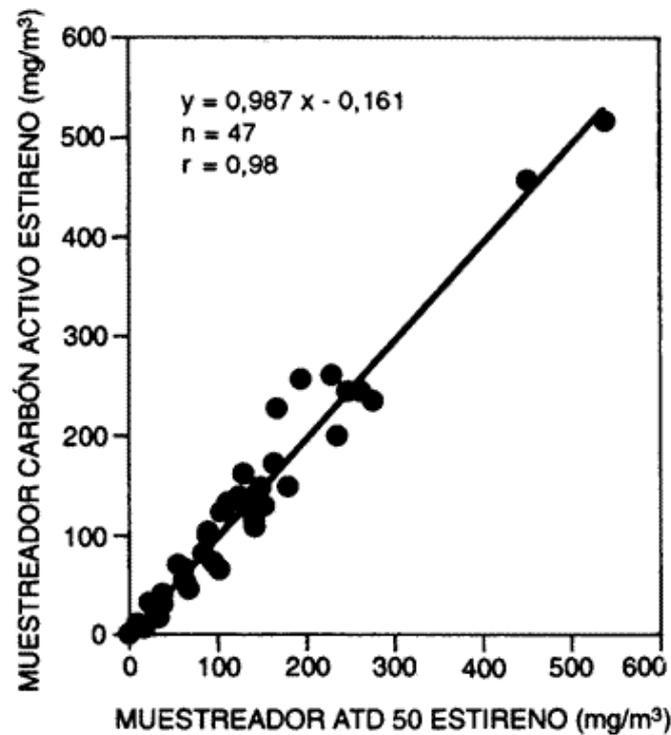
B: Muestreadores expuestos a la concentración indicada y analizados a las dos semanas de finalizar la exposición

N: Número de muestreadores

A.2. ESTUDIO EN PERSONAS EXPUESTAS

A.2.1. Se realizaron muestreos apareados en personas expuestas laboralmente a estireno utilizando muestreadores pasivos ATD50 rellenos con Tenax TA y muestreo con tubos de carbón activo. La relación funcional entre ambos procedimientos de captación se aproxima mediante un análisis de regresión lineal. En la [figura 3](#) se exponen gráficamente los resultados obtenidos. No se detectan diferencias significativas entre ambas determinaciones según el test no paramétrico de Spearman ($R= 0,9602$) para muestras apareadas.

FIGURA 3
MUESTREOS APAREADOS ATD 50 (TENAX) FRENTE A CARBÓN ACTIVO



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 - 944 990 543 Fax 944 990 678
Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

ADENDA

Revisión normativa

(1) [Real Decreto 363/1995](#) sufre periódicamente modificaciones por lo que es conveniente consultar los listados que en esta Web se trata de mantener actualizados