

Determinación de cuarzo en aire - Método del filtro de membrana / Difracción de rayos X

MTA/MA-036/A00

Palabras clave: cuarzo, fracción respirable, aire, policloruro de vinilo, patrón interno, difracción de rayos X.

PRESENTACIÓN

El término genérico sílice libre cristalina incluye a los compuestos que presentan el dióxido de silicio como fórmula molecular y se encuentran en estado cristalino. La sílice libre cristalina clásicamente ha sido identificada como cuarzo dado que es el polimorfo más abundante (más del 90% de la sílice libre es cuarzo), y ha sido utilizada ampliamente en industrias de manufactura de alfarería, cristal, ladrillos, morteros y abrasivos, además de minería, construcción, fundiciones, etc.

La inhalación de cuarzo puede conducir a un tipo de enfermedad caracterizada por la aparición de fibrosis pulmonar, reconocida como enfermedad profesional con el nombre de silicosis.

El análisis por difracción de rayos X, por el método de polvo, es quizás la técnica más adecuada para el análisis cualitativo de mezclas cristalinas. Además, la intensidad de las líneas de difracción de cada componente en una mezcla es proporcional a la cantidad presente. Por ello, es posible identificar y cuantificar al mismo tiempo las distintas variedades cristalinas de la sílice libre. La estimación cuantitativa de cuarzo en la fracción de polvo respirable se lleva a cabo como una operación habitual en algunos laboratorios de Higiene Industrial de todo el mundo.

El método "Determinación de cuarzo en aire - método de filtro de membrana / difracción de rayos X" 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.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

3. REACTIVOS

3.1. Agua destilada o desionizada

3.2. Material de referencia

3.3. Fluoruro cálcico o Fluorita (CaF_2)

3.4. Ácido clorhídrico

3.5. 2-Propanol

3.6. Suspensión de cuarzo de trabajo de 0,02 mg/ml

3.7. Suspensión de fluorita de trabajo de 0,10 mg/ml

4. APARATOS

4.1. Equipo de muestreo

4.2. Aparatos y material de análisis o de laboratorio

5. TOMA DE MUESTRAS

6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

6.1. Limpieza y acondicionamiento del material

6.2. Preparación de la muestra

6.3. Preparación de patrones y curva de calibración

6.4. Determinación

7. CÁLCULOS

8. PRECISIÓN

9. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

ANEXO B

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de cuarzo (Nº CAS 14808-60-7) por difracción de rayos X, en un intervalo de aplicación de 20 µg a 200 µg de cuarzo por filtro.

El método es también aplicable a otros polimorfos cristalinos como la cristobalita y la tridimita, teniendo en cuenta las distintas posiciones angulares de difracción de cada polimorfo.

Se considera como interferencia cualquier otro compuesto que presente picos de difracción en la posición del pico principal del cuarzo. Esta interferencia puede ser eliminada mediante un tratamiento térmico de la muestra, caso del grafito, o mediante un tratamiento químico, como es el caso del carbonato cálcico y de algunos óxidos de hierro, con ácido clorhídrico diluido. La influencia de estas interferencias puede también minimizarse efectuando la medición sobre el segundo pico del cuarzo, aunque ello signifique una disminución de la sensibilidad. Así mismo, se considera también interferencia cualquier compuesto que presente picos de difracción en la posición del pico principal del patrón interno, la fluorita. El talco, por ejemplo, origina un pico de difracción que interfiere con el pico principal de la fluorita, minimizándose su efecto al utilizar el segundo pico de la fluorita o al elegir otro patrón interno.



2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Las muestras de polvo atmosférico se recogen haciendo pasar una cantidad conocida de aire a través de un filtro de membrana de cloruro de polivinilo, mediante una bomba de muestreo personal, quedando el polvo retenido en el filtro. Los filtros son calcinados y el residuo obtenido se deposita sobre un filtro de membrana de cloruro de polivinilo junto con una cantidad fija de patrón interno.

En cada muestra se determina la cantidad presente de cuarzo con un difractómetro de rayos X, midiendo las intensidades de los picos de difracción del cuarzo y del patrón interno y extrapolando estos valores en una recta de calibración.



3. REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados deben tener, como mínimo, la especificación "para análisis".

3.1. Agua destilada o desionizada

3.2. Material de referencia de tamaño de partícula certificado inferior a 5 µm. Se pueden utilizar materiales de referencia certificados tales como BCR nº 66 o NIST nº 1878.

3.3. Fluoruro cálcico o Fluorita (CaF₂)

3.4. Ácido clorhídrico. Concentrado, mínimo 32% (m/m), densidad aproximada 1,16 g/ml.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA: Frases (R) 34-37. Frases (S) 2-26. [Real Decreto 363/1995 \(9.1.\)](#).

3.5. 2-Propanol

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA: Frases (R) 11. Frases (S) 7-16. [Real Decreto 363/1995 \(9.1.\)](#).

3.6. Suspensión de cuarzo de trabajo de 0,02 mg/ml

La suspensión se prepara pesando una cantidad fija de cuarzo en un vidrio de reloj (4.2.1.) con una balanza de precisión (4.2.11.). Se transfiere el cuarzo pesado a un matraz aforado de 1 litro (4.2.6.), al que se añaden 100 ml de 2-propanol y se completa con agua destilada hasta 1 litro. Hay que homogeneizar la suspensión mediante vibración ultrasónica durante 20 minutos y posterior agitación mecánica. La suspensión debe alcanzar la temperatura ambiente antes de tomar alicuotas de ella.

3.7. Suspensión de fluorita de trabajo de 0,10 mg/ml

La suspensión de fluorita se prepara de la misma forma que la de cuarzo (3.6.).

4. APARATOS

4.1. Equipo de muestreo

4.1.1. Filtro de muestreo. Las muestras son captadas en filtros de policloruro de vinilo (PVC) de 37 mm de diámetro y 5 µm de tamaño de poro con residuo de calcinación despreciable.

4.1.2. Sistema de captación, para la recogida de la fracción respirable de cuarzo (9.2.), tal como el Ciclón de nylon de 10 mm de abertura.

4.1.3. Portafiltros, de 2 o 3 cuerpos, de poliestireno, compatible con el filtro y el equipo de muestreo utilizado y conteniendo un soporte de celulosa. El diámetro del orificio de entrada del aire en el portafiltros será al menos de 4 mm para evitar el efecto de pared.

4.1.4. Tubo flexible, de plástico o goma para conectar a la bomba de muestreo y al portafiltros, de longitud y diámetro adecuados a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

4.1.5. Bombas de muestreo tipo P, adecuadas para el uso con el procedimiento de muestreo establecido, con posibilidad de regulación de caudal y capacidad para mantenerlo constante dentro de un intervalo de ±5% del valor nominal, durante todo el tiempo de muestreo (9.3.).

4.1.6. Medidor de caudal de burbuja de jabón para calibración de la bomba (4.1.5.), capaz de medir el caudal con una precisión del ±5% (nivel de confianza del 95%).

4.2. Aparatos y material de análisis o de laboratorio

4.2.1. Material diverso de laboratorio como: vasos de precipitados de 50 ml, varillas de vidrio, espátula, vidrio de reloj, etc.

4.2.2. Placas Petri

4.2.3. Pinzas con punta platificada

4.2.4. Crisoles de porcelana provistos de tapa

4.2.5. Pipetas aforadas de un enrase de distintos volúmenes, de 1 a 10 ml.

4.2.6. Matraces aforados de 1 l.

4.2.7. Filtros de membrana de PVC para efectuar la deposición de 25 o 37 mm de diámetro y 0,8 µm de tamaño de poro, dependiendo del portamuestras del difractor utilizado.

NOTA: También pueden utilizarse filtros con otros tamaños de poro (ejemplo: 0,45 µm, 0,5 µm) que ofrezcan una eficacia de retención no inferior al 99%.

4.2.8. Baño ultrasónico

4.2.9. Desecador de vidrio con un material absorbente como gel de sílice o algún otro compuesto que cumpla la misma función.

4.2.10. Equipo de filtración a vacío. Se debe elegir un equipo de filtración que produzca una superficie de depósito en el filtro lo más aproximada posible al área de irradiación del equipo de difracción.

4.2.11. Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,01 mg.

4.2.12. Horno de calcinación capaz de alcanzar y mantener una temperatura de 800 °C.

4.2.13. Difractómetro de rayos X. Equipado con anticátodo de cobre, monocromador de grafito, rendija de divergencia automática, rendija de llegada de 0,3° y con posibilidad de adaptación de un sistema para girar las muestras o "spinner" (ver [Anexo A](#)).

5. TOMA DE MUESTRAS

5.1. Calibrar la bomba portátil conectada a un soporte de muestreo en condiciones representativas de la toma de muestra a un caudal de 1,7 l/min. Se recomienda tomar un volumen de aire no inferior a 400 litros.

5.2. Las muestras son captadas en filtros de PVC de 37 mm de diámetro y 5 µm de tamaño de poro. La cantidad de polvo recogida en el filtro no debe exceder de 2 mg para evitar la colmatación del mismo.

5.3. Los filtros se ubican en portafiltros acoplados a un ciclón de nylon de 10 mm, para captación de la fracción respirable. Se debe mantener el filtro dentro del ciclón en posición horizontal para evitar la contaminación con polvo no respirable. En ningún caso se debe invertir la posición del ciclón.

5.4. Con cada lote de muestras debe prepararse un blanco de muestra, utilizando filtros idénticos a los usados para el muestreo y sometidos a las mismas manipulaciones, excepto no haber pasado aire a su través. Asimismo, es recomendable disponer de la materia prima que se sospecha ha originado la muestra ambiental.

5.5. El transporte de la muestra se efectúa en el mismo portafiltros, y deben tomarse precauciones durante el almacenamiento y transporte. Esto impedirá la pérdida de muestra y que la superficie de la muestra pueda sufrir alteraciones de cualquier índole.

6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

6.1. Limpieza y acondicionamiento del material

6.1.1. Cuando el material de vidrio que se va a emplear es nuevo, ha de lavarse con una disolución saturada de dicromato potásico en ácido sulfúrico concentrado, enjuagándose a continuación con agua corriente y agua desionizada respectivamente. Finalmente, se procede al secado del material, preferentemente en estufa con circulación de aire forzado.

Inmediatamente después de su uso, todo el material de vidrio se sumerge en una solución de detergente para eliminar cualquier residuo de grasa o producto químico, aclarándose después con agua corriente y agua desionizada.

Respecto al material de vidrio que ha sido sometido al proceso complementario de lavado por primera vez, no es necesario el uso posterior de la solución de lavado de ácido crómico.

6.2. Preparación de la muestra

6.2.1. Se introduce el filtro conteniendo la muestra en un crisol de porcelana (4.2.4.) con la ayuda de una pinza y una espátula. Se tapa el crisol y se calcina en el horno (4.2.12.) a 800 °C durante dos horas.

6.2.2. Una vez calcinada la muestra se añaden al crisol 5 ml de agua destilada y se introduce éste en un baño de ultrasonidos donde se agitará durante 2 minutos.

6.2.3. Se vierte el contenido del crisol en un vaso de precipitados de 50 ml. Se lava dos veces el crisol con sendas porciones de agua destilada de 5 ml, con la ayuda de una varilla de vidrio, recogiendo el líquido del lavado en el vaso de precipitados.

6.2.4. Se añaden al vaso de precipitados 2 ml de la suspensión de fluorita de 0,10 mg/ml (3.7.).

6.2.5. La suspensión resultante se filtra a través de un filtro de membrana de PVC de 25 o 37 mm de diámetro y 0,8 µm de tamaño de poro (4.2.7.), con la ayuda de un embudo de microfiltración y vacío. El vaso de precipitados y la varilla serán cuidadosamente lavados con agua destilada hasta completar un volumen aproximado de 25 ml.

NOTA: No se debe añadir directamente agua sobre el filtro para mantener la homogeneidad del depósito sobre el mismo.

6.2.6. Completada la filtración, se transfiere el filtro a una placa Petri y se introduce ésta en un desecador durante al menos 30 minutos. Las muestras así preparadas están listas para su análisis en el difractor (4.2.13.).

6.3. Preparación de patrones y curva de calibración

6.3.1. A partir de la suspensión de trabajo de cuarzo de concentración 0,02 mg/ml preparada como se indicó en el apartado 3.6, se preparan los patrones de calibración. Mediante pipetas aforadas (4.2.5.) se añaden, a vasos de precipitados de 50 ml, volúmenes adecuados de dicha suspensión para completar el intervalo de 0 µg a 200 µg de cuarzo. En cada vaso de precipitados se añadirán distintos volúmenes de agua destilada hasta completar un volumen de 25 ml, agitándose con una varilla de vidrio (4.2.1.) para homogeneizar las nuevas suspensiones. Se utilizarán un mínimo de cinco patrones y cada uno de ellos se preparará por triplicado.

6.3.2. Las suspensiones se filtran a través de filtros de membrana de PVC de 25 o 37 mm de diámetro y 5 µm de tamaño de poro como se indicó en el apartado 6.2.5.

6.3.3. Los patrones depositados sobre los filtros de PVC de 5 µm de tamaño de poro son sometidos a las mismas manipulaciones que las muestras, por lo que se va a seguir el procedimiento descrito en el apartado 6.2.

6.4. Determinación

6.4.1. Las preparaciones de muestras y patrones obtenidos tal como se indicó en los apartados 6.2. y 6.3. son introducidas en el difractor con ayuda de un portamuestras de aluminio.

NOTA: Verificar que el portamuestras de aluminio no presenta picos de difracción en las regiones angulares correspondientes al cuarzo y al patrón interno.

6.4.2. Se mide la intensidad del pico principal de difracción del cuarzo, que aparece a un ángulo de 26,66° en 2θ, en área o en altura de pico (con corrección de fondo). De la misma forma se mide la intensidad del pico principal de la fluorita a un ángulo de 28,30° en 2θ.

6.4.3. Se representan las razones de las intensidades netas del cuarzo y la fluorita para cada patrón frente a las respectivas cantidades de cuarzo en cada uno de ellos, obteniéndose así la curva de calibración.

6.4.4. La cantidad de cuarzo presente en una muestra se determina por interpolación de la razón intensidad del pico de cuarzo - intensidad del pico de la fluorita, obtenida para esa muestra en el difractor, en la curva de calibración.

7. CÁLCULOS

La concentración de cuarzo en el aire muestreado se calcula a partir de la cantidad obtenida de la curva de calibración, mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{P}{V}$$

donde:

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

P es la cantidad de cuarzo obtenida por lectura en la curva de calibración;

V es el volumen de aire muestreado, en m³

NOTA: En el caso de que se precise determinar el tanto por ciento de cuarzo en la fracción respirable recogida en la muestra, el filtro utilizado en la captación deberá ser pesado previamente.

8. PRECISIÓN

8.1. La precisión del método, expresada en términos de coeficiente de variación, en el intervalo ensayado de 20 µg a 200 µg de cuarzo por muestra, fue inferior al 14% (ver Anexo B).

8.2. La recuperación media obtenida en el mismo intervalo fue superior al 92% (ver Anexo B).

8.3. El límite de detección estimado según el criterio de la IUPAC (9.11.), analizando 10 filtros en blanco, resultó ser de 7 µg por muestra. El límite de cuantificación resultante fue de 23 µg por muestra (ver Anexo B).

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Real Decreto 363/1995 ⁽¹⁾ de 10 de Marzo (BOE de 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 (BOE de 19.9.95).
2. Norma UNE EN 481. Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles (1995).
3. Norma UNE EN 1232. Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreos personales de agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo (1997).
4. NIOSH - Método 7500. Manual of Analytical Methods (1989).
5. NIOSH - Método P&CAM109. Sílice libre (cuarzo, cristobalita, tridimita) en polvo atmosférico (1974).
6. NIOSH - Método P&CAM259. Sílice libre (cuarzo, cristobalita, tridimita) en polvo atmosférico (1979).
7. HSE - Método MDHS51/2. Quartz in respirable airborne dust (1989).
8. INSHT - Método HA-2601. Determinación de sílice libre cristalina por difracción de Rayos X (1984).
9. Rojo, J.M. Informe Anual Interno. INSHT (1991).
10. ITB/2735.80. Estudio de la interferencia producida por el grafito en la determinación cuantitativa de cuarzo por difracción de Rayos-X (1980).
11. Long, G., Wintordnes, J. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. Analytical Chemistry, vol. 55, N°. 7 (1983).

ANEXO A: Recomendación para el análisis cuantitativo

El equipo debe estar ajustado y calibrado para que proporcione una diferencia en intensidad neta inferior al 2%. Esta corrección de la deriva del equipo debe hacerse con un material estable y duradero (por ejemplo con el aluminio del portamuestras o con silicio tanto en polvo como en pastilla).

Cuando se presente una diferencia superior a la indicada, los resultados deben ser descartados y las razones por las que se han producido estas diferencias deben ser investigadas. Algunos ejemplos más comunes de alteración son:

- a. debido a un desajuste angular del goniómetro,
- b. debido a diferencias de voltaje y amperaje en el generador de Rayos X,
- c. debido a pérdida de rendimiento del anticátodo de cobre.

ANEXO B: Datos de validación intralaboratorio

Concentración añadida (µg /filtro)	n	Concentración medida (µg /filtro)	Coefficiente de variación (%)	Recuperación (%)
Blanco	10	-	-	-
10	15	13	37	128
40	15	34	5	88
70	15	63	13	93
110	15	101	12	91
170	15	177	8	106
210	15	205	5	98

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

