

Determinación de sílice libre cristalina (cuarzo, cristobalita, tridimita) en aire - Método del filtro de membrana / Difracción de rayos X

MTA/MA - 056/A06

Palabras clave: Sílice (cuarzo, cristobalita y tridimita), aire, filtro de membrana, fracción respirable, difracción de rayos X.

Índice

INTRODUCCIÓN

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

4. REACTIVOS

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestra

5.2 Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRA

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Limpieza y acondicionamiento del material

7.2 Preparación de la muestra

7.3 Preparación de patrones y curva de calibración

7.4 Determinación

8. CÁLCULOS

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A: DATOS DE VALIDACIÓN INTRALABORATORIO PARA SÍLICE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

ANEXO B: MATERIALES DE REFERENCIA

ANEXO C: RECOMENDACIONES PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE SÍLICE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

C.1 Componentes básicos de un equipo de difracción de polvo

C.2 Condiciones para la calibración

C.3 Estimación de pequeñas cantidades de sílice cristalina

C.4 Limitaciones en la determinación de cristobalita y/o tridimita

INTRODUCCIÓN

Este método de toma de muestra y análisis puede considerarse como un procedimiento alternativo al establecido en el método [MTA/MA-036-A00](#) "Determinación de cuarzo en aire" (10.1) que emplea un patrón interno como elemento de control de la preparación de las muestras y de las condiciones instrumentales. Este nuevo método utiliza un patrón externo, una pastilla de silicio, y materiales de referencia certificados de cuarzo para el seguimiento y control de la precisión y exactitud de los resultados obtenidos.



1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

El método describe el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de los polimorfos de la sílice libre cristalina (cuarzo, cristobalita y tridimita) presentes en los lugares de trabajo, mediante su captación en un filtro de membrana y análisis por difracción de rayos X.

El intervalo de aplicación de este método es de 10 µg a 200 µg de sílice cristalina por filtro, aunque el límite superior del intervalo de trabajo puede ampliarse ya que la linealidad de la recta de calibrado se mantiene para cantidades superiores de sílice en el filtro. Este intervalo de trabajo incluye concentraciones comprendidas entre la décima parte y el doble del valor límite de exposición diaria VLA-ED (10.2) para los polimorfos de sílice especificados. Los datos de validación se incluyen en el [anexo A](#).

Este método puede determinar específicamente la cantidad de cada polimorfo de sílice presente en una muestra. No obstante, se considera interferencia a toda aquella sustancia que presente líneas o picos de difracción en las regiones angulares donde aparecen los picos más intensos de estos polimorfos (10.3), así como sustancias que puedan interferir en la fase de preparación de la muestra. En el anexo D se han incluido los interferentes más habituales en el medio industrial, teniendo en cuenta que en casos concretos puede ser necesario recurrir a procedimientos que en algún aspecto no estén recogidos en dicho anexo.

Este método de toma de muestras y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de la fracción respirable de sílice libre cristalina en aire en muestreos personales y en lugares fijos, y puede ser utilizado para realizar mediciones para comparar con los valores límite y mediciones periódicas (UNE-EN 482) (10.6).

El procedimiento descrito para la toma de muestra es compatible con la metodología utilizada en el método [MTA/MA-014/A88](#) sobre la determinación gravimétrica de la materia particulada en suspensión (10.5). Por ello, puede ser utilizado para determinar simultáneamente la masa de la fracción respirable de la materia particulada en aire mediante su determinación gravimétrica y la cantidad de sílice libre cristalina presente en la misma muestra mediante el análisis por difracción de rayos X. A partir de estos resultados puede ser calculado también el porcentaje de sílice libre cristalina en la muestra.



2. DEFINICIONES

2.1 Sílice libre cristalina

Es el dióxido de silicio cristalizado (SiO₂). La sílice libre cristalina se puede presentar, en función de la temperatura, en forma de cuarzo, cristobalita o tridimita. Los polimorfos obtenidos bajo presión no son objeto de este método.

2.2 Material de referencia certificado

Es el material con certificado de pureza y/o tamaño de partícula que se corresponda con la distribución de la fracción respirable recogida en la norma UNE-EN 481 (10.7).

2.3 Fracción respirable

Es la fracción másica de las partículas inhaladas que penetran en las vías respiratorias no ciliadas. UNE-EN 481 (10.7).

2.4 Sesgo

Es la desviación o diferencia de los resultados obtenidos aplicando un procedimiento de medida con respecto al valor aceptado como referencia (9).

2.5 Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces bajo condiciones determinadas (9).

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La fracción respirable del polvo suspendido en el aire se recoge haciendo pasar, a través de un sistema separador de tamaños de partícula y un filtro de membrana, una cantidad conocida de aire, con la ayuda de una bomba de muestreo personal, quedando la fracción de interés del polvo retenido en el filtro.

Los filtros son calcinados a 800 °C y el residuo obtenido se deposita sobre un filtro de membrana de cloruro de polivinilo. A continuación se determina la cantidad de la variedad de sílice libre cristalina (cuarzo, cristobalita, tridimita o mezcla de ellas) presente en la muestra con un difractómetro de rayos X, midiendo las intensidades de los picos de difracción del polimorfo de sílice e interpolando estos valores en una curva de calibración.

4. REACTIVOS

4.1 Agua destilada o desionizada libre de partículas (10.8).

4.2 2-Propanol de calidad para análisis. N° CAS - 67-63-0

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA: Frases (R) 11. Frases (S) 7-16. Real Decreto 363/1995 ⁽¹⁾ (10.9).

4.3 Ácido clorhídrico. mín 32% (m/m), densidad 1,16 g/ml. N° CAS - 7647-01-0

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA: Frases (R) 34-37. Frases (S) 2-26. Real Decreto 363/1995 ⁽¹⁾ (10.9).

4.4 Goma de tragacanto en estado sólido. N° CAS 9000-65-1

4.5 Materiales de referencia certificados. Materiales con certificados de pureza y/o certificados de tamaños de partículas que se correspondan con la distribución de la fracción respirable (10.7). En el [anexo B](#) se da una lista, no exhaustiva, de patrones existentes en el mercado que cumplen alguna de estas condiciones.

4.6 Suspensión de cuarzo de 0,02 mg/ml

La suspensión se prepara pesando aproximadamente 20 mg de cuarzo (4.5) con una balanza de precisión (5.2.10). Se transfiere el cuarzo pesado a un matraz aforado de 1 litro (5.2.5), al que se añaden 100 ml de 2-propanol (4.2) y se completa con agua destilada hasta 1 litro (4.1). Se homogeneiza la suspensión mediante vibración ultrasónica (5.2.7) durante 20 minutos y posterior agitación mecánica (5.2.2). La suspensión debe alcanzar la temperatura ambiente antes de tomar alícuotas de ella.

4.7 Suspensión de cristobalita de 0,02 mg/ml

La suspensión de cristobalita se prepara de manera análoga a la utilizada para el cuarzo (4.6).

4.8 Disolución de tragacanto de aproximadamente 0,1 mg/ml

La disolución se prepara pesando aproximadamente 50 mg de goma de tragacanto (4.4) en un vidrio de reloj (5.2.1) con una balanza de precisión (5.2.10). Se transfiere el tragacanto a un recipiente de 0,5 litros (5.2.5), completándose con agua destilada (4.1). La homogenización se completa con agitación mecánica (5.2.2).

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1 Bomba de muestreo. Se requiere una bomba tipo P capaz de mantener un funcionamiento continuado durante todo el tiempo de muestreo requerido. El caudal de la bomba ha de mantenerse constante dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del caudal fijado durante su calibración. La bomba cumplirá los requisitos recogidos en UNE EN 1232 (10.11).

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

5.1.2 Medidor de caudal externo, para la calibración de la bomba de muestreo, calibrado frente a un patrón primario (trazable a

patrones nacionales o internacionales). Es recomendable la utilización de un medidor de caudal de burbuja ya que sus lecturas son independientes de la temperatura y la presión atmosférica (CEN/TR 15230) (10.12).

5.1.3 Muestreador, diseñado para captar la fracción respirable definida en UNE-EN 481 (10.7), que cumpla con lo establecido en UNE-EN 13205 (10.10) y CEN/TR 15230 (10.12), y que sea compatible con el filtro y el sistema de muestreo utilizado.

NOTA: En el **anexo E** se presentan una serie de dispositivos comerciales para el muestreo de cuarzo o cristobalita que permiten separar las partículas en función de su tamaño.

5.1.4 Filtros de muestreo. Filtro de membrana cuya composición, dimensiones y tamaño de poro garantice la recogida de la fracción respirable de la materia particulada con cuarzo y/o cristobalita presente en el aire.

NOTA: Se seleccionarán filtros de muestreo que proporcionen un adecuado comportamiento gravimétrico, con baja absorción de humedad y un mínimo contenido en cenizas.

5.2 Aparatos y material para el análisis

5.2.1 Material de laboratorio como: material de vidrio, espátulas, pinzas, placas Petri, crisoles de porcelana provistos de tapa, imanes para agitación, etc.

5.2.2 Agitador magnético

5.2.3 Estufa termostatzada que alcance 200 °C aproximadamente.

5.2.4 Pipetas automáticas de distintos volúmenes, de 0,1 a 10 ml.

5.2.5 Matraces aforados de 0,5 l y de 1l.

5.2.6 Frasco cilíndrico con tapón roscado de 500 ml.

5.2.7 Filtros, para redépósito del polvo recogido, con una eficacia de retención de las partículas no inferior al 99%.

NOTA: Los filtros utilizados en este método son de policloruro de vinilo (PVC) de 25 mm de diámetro y 0,8 µm de tamaño de poro, por ser los más adecuados a las características del difractor utilizado. También pueden utilizarse otros tipos de filtro siempre que ofrezcan similares eficacias de retención.

5.2.8 Baño ultrasónico.

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

5.2.10 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.

5.2.11 Balanza analítica con una sensibilidad de al menos 0,01 mg.

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

5.2.13 Difractor de rayos X equipado como mínimo con anticátodo de cobre, rendijas de salida y llegada programables, sistema para girar las muestras o "spinner", detector de alta resolución y provisto de software para la cuantificación.

En el **anexo C** se incluyen algunas recomendaciones de utilidad para la realización del análisis cuantitativo de los polimorfos de la sílice libre cristalina por difracción de rayos X.



6. TOMA DE MUESTRA

6.1 Se calibra la bomba de muestreo con un sistema representativo de la toma de muestra real (UNE-EN 1232) (10.11), a un caudal aproximado de 2 l/min, utilizando un dispositivo para la medición precisa del caudal (5.1.2). Se anotan la temperatura y presión ambiental durante la calibración de la bomba de muestreo si fuera necesario efectuar algún tipo de corrección.

6.2 Se monta el filtro en el muestreador (5.1.3). El filtro se manipulará únicamente con pinzas de puntas planas y el muestreador permanecerá convenientemente cerrado hasta el comienzo del muestreo.

6.3 Antes de comenzar el muestreo se conecta el muestreador a la bomba de muestreo (5.1.1) mediante el tubo flexible, asegurándose, de que no existen fugas ni estrangulamientos.

6.4 Para muestreos personales se coloca el muestreador en la zona de respiración del trabajador, por ejemplo, fijado a la solapa. La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón o en cualquier otro lugar de la ropa del trabajador procurando evitar estrangulamientos del tubo flexible. En el caso de muestras en emplazamientos fijos, se debe elegir la localización adecuada del muestreo (5.2.2 de UNE-EN 689) (10.4).

6.5 Se pone en marcha la bomba para comenzar el muestreo y se anotan el caudal, la hora de comienzo y final de la toma de muestra y, si fuera necesario, la temperatura y la presión atmosférica del aire.

Se recomienda tomar un volumen de aire no inferior a 480 litros, salvo muestreo de operaciones de corta duración en las que se debería aumentar el caudal de la bomba.

6.6 Al finalizar la toma de muestra, se anotan el caudal y el tiempo de muestreo. El caudal se deberá haber mantenido durante la toma de muestra dentro del $\pm 5\%$ del valor nominal. Las muestras no serán válidas si el caudal no se ha mantenido dentro de los límites fijados.

Se retira el muestreador del sistema de muestreo y se vuelve a cerrar. Se registran la referencia de la muestra y todos los datos del muestreo.

6.7 Por cada lote de muestras tomadas en las mismas condiciones se adjuntarán 1 o 2 filtros que se etiquetarán como filtros blancos. Estos filtros 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 al menos un filtro blanco por cada 10 filtros de muestra.

NOTA: Es conveniente que, junto con las muestras ambientales, se proporcione información de las características de las materias primas presentes en el lugar de trabajo en el que se ha realizado el muestreo y, si es posible, suministrar una pequeña porción del producto o productos sospechosos de originar la muestra ambiental.

6.8 Las muestras se enviarán lo antes posible al laboratorio, pudiendo almacenarse a temperatura ambiente. El envío 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 y acondicionamiento del material

7.1.1 El material de vidrio, los crisoles y tapas de porcelana utilizados durante las preparaciones de patrones y muestras deben lavarse antes y después de su uso con una solución de detergente para eliminar cualquier residuo de grasa o producto químico, aclarándose después con agua corriente y agua destilada.

7.1.2 El material lavado debe secarse, preferentemente, en estufa con circulación de aire forzado (5.2.3).

7.2 Preparación de la muestra

7.2.1 Se introduce el filtro conteniendo la muestra en el fondo de un crisol de porcelana (5.2.4) con ayuda de una pinza y una espátula. Se tapa el crisol y se calcina en el horno (5.2.12) a 800 °C durante dos horas.

7.2.2 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 mantendrá la agitación durante unos 5 minutos.

NOTA: La cantidad de agua en el baño ultrasónico no debe originar salpicaduras u otros accidentes que provoquen el derrame de la muestra.

7.2.3 Se vierte el contenido del crisol directamente sobre el equipo o embudo de filtración (5.2.10) en el que se ha introducido el filtro de depósito (5.2.7) y unos 2 ml de agua desionizada.

7.2.4 Se lava varias veces el crisol con sendas porciones de agua desionizada de unos 5 ml recogiendo el líquido del lavado en el equipo de filtración.

7.2.5 Se añaden 0,1 ml de la disolución de tragacanto (4.4) al equipo de filtración (5.2.10). Las alícuotas tomadas de esta disolución deben retirarse mientras se está procediendo a su agitación mecánica (5.2.2).

7.2.6 La suspensión resultante, contenida en el embudo, se filtra a vacío a través del filtro de membrana de PVC de 25 mm de diámetro y 0,8 μm de tamaño de poro.

7.2.7 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 (5.2.13).

NOTA 1: Es recomendable, por razones de control de calidad, preparar dos muestras con cantidades conocidas de cuarzo o cristobalita (7.3) para proceder a su análisis al mismo tiempo que las muestras ambientales.

NOTA 2: Conviene marcar (por ejemplo, un punto con un lápiz) la cara del filtro donde se ha realizado el depósito para facilitar su análisis por difracción de rayos X.

7.3 Preparación de patrones y curva de calibración

7.3.1 Los patrones se preparan depositando cantidades conocidas de las suspensiones de trabajo (4.6 y 4.7) en filtros de muestreo en blanco y procediendo después como si se tratara de muestras reales.

7.3.2 A partir de la suspensión de cuarzo (4.6) o de cristobalita (4.7) se preparan, además de un blanco, al menos cinco patrones de calibración en el intervalo aproximado de 10 µg a 200 µg, añadiendo al equipo de filtración (5.2.10), mediante pipetas automáticas (5.2.4), volúmenes adecuados de dicha suspensión y completando con agua destilada hasta un volumen de aproximadamente 20 - 25 ml.

7.3.3 Las suspensiones resultantes se filtran a través de filtros de membrana de PVC de 37 mm de diámetro y 5 µm de tamaño de poro como se indicó en 7.2.6.

7.3.4 Los patrones depositados sobre los filtros de PVC son sometidos a las mismas manipulaciones que las muestras, por lo que se debe seguir el procedimiento descrito en 7.2.

7.4 Determinación

7.4.1 Las preparaciones de muestras y patrones obtenidos tal como se indicó en 7.2 y 7.3 son introducidas en el difractómetro con ayuda de un portamuestras para efectuar su lectura.

NOTA: Se verificará que el portamuestras utilizado no presenta picos de difracción en las regiones angulares correspondientes al cuarzo o la cristobalita.

7.4.2 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 cristobalita a un ángulo de 22,05° en 2θ.

NOTA: En muestras en las que no se pueda evitar la presencia de sustancias cristalinas que interfieran en la posición angular del pico principal del cuarzo de 26,66°, se puede utilizar alternativamente la intensidad del segundo pico, 20,85° (2θ).

7.4.3 Las intensidades netas del cuarzo o de la cristobalita se representan frente a sus respectivas cantidades depositadas, obteniéndose las correspondientes curvas de calibración.

$$A = m (c) + b$$

Donde:

A es la intensidad del pico (área o altura) obtenida por difracción de rayos X

c es la cantidad de sílice cristalina en la muestra, expresada en µg

m es la pendiente de la recta de calibración

b es la ordenada en el origen

7.4.4 La cantidad de cuarzo o de cristobalita en una muestra se determina por interpolación de la intensidad de difracción del pico analizado en su respectiva curva de calibración.

NOTA: Antes y después de cada lote de filtros, es conveniente medir el área neta del pico del material de referencia o depósito de cuarzo certificado seleccionado para monitorizar o corregir la deriva del instrumento, debiendo detener los análisis para investigar las causas cuando se observa una diferencia significativa entre ambas medidas.



8. CÁLCULOS

8.1 La concentración de cuarzo o cristobalita en la fracción respirable del aire muestreado se calcula a partir de la cantidad obtenida de la curva de calibración (7.4.3), mediante la siguiente expresión:

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

Donde:

C es la concentración de la fracción respirable de sílice cristalina en aire, en mg/m³

P es la cantidad de sílice cristalina obtenida por lectura en la curva de calibración

V es el volumen de aire muestreado, en m³

8.2 La determinación de la cantidad de polvo presente en la fracción respirable en el aire muestreado puede obtenerse siguiendo el procedimiento establecido en el método gravimétrico MTA/MA-014/A88 (10.5).

8.3 Si se desea conocer el porcentaje de sílice libre cristalina en la fracción respirable del polvo, se divide la cantidad de sílice obtenida por el método aquí descrito (7.4.4) entre el valor de la gravimetría (8.2) obtenido al aplicar el MTA/MA-014/A88.

9. PRECISIÓN

9.1 Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron calculados siguiendo el criterio de la IUPAC (10.13) en el que se tiene en cuenta la variabilidad inter-muestras. Para ello, se analizan 10 filtros en blanco y se calcula la desviación estándar (DE) de los resultados. El límite de detección obtenido para el cuarzo, expresado como 10 veces esta DE, es de 3 µg de sílice. El límite de cuantificación, expresado como 10 veces la DE, resultó ser de 9 µg. Los valores de los límites de detección y de cuantificación para la variedad cristobalita, según el mismo criterio, resultaron ser similares a los obtenidos para el cuarzo: 3 (LD) y 9 µg (LC), respectivamente (véase tabla 1 del anexo A).

9.2 La precisión, expresada como desviación estándar relativa, obtenida en el estudio de precisión y recuperación (véase tabla 2 del anexo A) efectuado con muestras adicionadas con cantidades conocidas de cuarzo y cristobalita, resultó ser inferior al 7% en el intervalo de aplicación del método, 10 a 200 µg de sílice por muestra (por encima de 30 µg por muestra la precisión se sitúa en torno al 4%). La recuperación en todo el intervalo de trabajo está por encima del 98 % (véase tabla 2 del anexo A).

9.3 El sesgo del método fue calculado analizando materiales de referencia certificados a tres niveles de concentración. El valor calculado para el sesgo en todo el intervalo ensayado resultó ser inferior al 7 % (véase tabla 3 del anexo A).

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Determinación de cuarzo en aire. Método del filtro de membrana / Difracción de rayos X. MTA/MA-036/A00.
2. Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. INSHT. ISBN 84-7425-706-9 (2006).
3. Base de datos del International Centre of Diffraction Data – Powder Diffraction File (ICDD PDF-2) para identificación de sustancias cristalinas. American Society of Testing Materials (ASTM). <http://www.icdd.com>. Pennsylvania, USA, Copyright JCPDS Ed. (1995).
4. UNE-EN 689. “Atmósferas en los puestos de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de medición”.
5. Determinación de materia particulada (total y fracción respirable) en aire. Método gravimétrico. MTA/MA-014/A88.
6. UNE-EN 482. “Atmósferas en los puestos de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos”.
7. UNE-EN 481. “Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles”.
8. UNE-EN ISO 3696. Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo (1996).
9. Real Decreto 363/1995 ⁽¹⁾, de 10 de marzo (BOE de 5.6.1995). Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas y sus modificaciones.
10. UNE-EN 13205. “Atmósferas en los puestos de trabajo. Evaluación del funcionamiento de los instrumentos para la medición de concentraciones de aerosoles”.
11. UNE-EN 1232. “Atmósferas en los puestos de trabajo. Bombas para el muestreo personal de los agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo”.
12. CEN/TR 15230:2005. “Workplace atmospheres – Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions”.
13. G. Long and J. Wintordnes. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. Analytical Chemistry, vol. 55, Nº 7 (1983).
14. J. Rodríguez-Carvajal. “FULLPROF Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis of Powder Patterns” Physica B. 192, 55 (1992) y versiones posteriores sin publicar.
15. PANalytical B.V. Quantitative XRD: Respirable silica dust análisis. XRD Application Tutorial. www.panalytical.com (2005).
16. National Bureau of Standards Certificate. National Institute of Standards and Technology (NIST) “Standard Reference Material 2679a: Quartz on filter media”.

DATOS DE VALIDACIÓN INTRALABORATORIO PARA SÍLICE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La validación del método de análisis para la determinación de cuarzo y cristobalita se ha llevado a cabo en el intervalo de aplicación del método que va de 10 µg a 200 µg de sílice cristalina por filtro, comprendiendo concentraciones entre la décima parte y el doble del valor límite de exposición diaria VLA-ED (10.2) para los polimorfos de sílice especificados.

El cálculo de los límites de detección y cuantificación se ha realizado de acuerdo con el criterio recomendado por la IUPAC (10.13) a partir del análisis de 10 filtros en blanco de los utilizados para la toma de muestra. La [tabla A1](#) muestra los resultados obtenidos.

Para el estudio intralaboratorio, que permite conocer la precisión y la recuperación del método, se han depositado cantidades conocidas de cuarzo y cristobalita sobre filtros de membrana, que han sido posteriormente analizados de acuerdo con el procedimiento. Los resultados de este estudio se muestran en la [tabla A2](#).

Para el cálculo del posible sesgo del método se han empleado materiales de referencia cuyos contenidos en cuarzo se encuentran certificados por el National Institute of Standards and Technology (NIST) (10.16).

Tabla A1
Cálculo de los límites de detección y cuantificación

Filtro blanco	Cuarzo		Cristobalita	
	Señal (cuentas)	Cantidad (µg)	Señal (cuentas)	Cantidad (µg)
1	1,34	0,5	1,24	0,1
2	1,06	-0,7	1,08	-0,6
3	1,07	-0,7	0,96	-1,1
4	0,99	-1,0	1,14	-0,3
5	1,0	-1,0	1,20	-0,1
6	1,3	0,3	0,95	-1,2
7	1,13	-0,4	1,33	0,5
8	0,76	-2,0	0,74	-2,1
9	1,35	0,6	1,45	1,0
10	1,35	0,6	1,41	0,8
Media	1,13	-0,37	1,00	-0,46
Desviación estándar (DE)	0,20	0,87	0,39	0,81
LD (3 DE)		2,6		2,4
LC (10 DE)		8,7		8,1

Tabla A2
Estudio de precisión y recuperación

Cantidad añadida (µg/filtro)	Nº de réplicas n	Cantidad medida (µg/filtro)	Desviación Estándar Relativa (DER) (%)	Recuperación (%)
6	10	5	16,0	83,3
12	10	13	7,0	108,3
20	30	22	4,7	110,0
32	20	31	3,1	97,9
60	30	59	3,4	98,3
81	10	80	3,7	98,8
105	20	104	2,5	99,0
141	10	141	3,5	100,0
200	10	207	3,3	103,5

Tabla A3
Estudio del Sesgo del método

MRC (NIST)	Ensayo nº 1		Ensayo nº 2	
Cantidad certificada CC ($\mu\text{g}/\text{filtro}$)	Cantidad medida CM ($\mu\text{g}/\text{filtro}$)	SESGO	Cantidad medida ($\mu\text{g}/\text{filtro}$)	SESGO
≤ 2	< LD	-	< LD	-
$30,8 \pm 3,4$	30,4	- 1,3	29,0	- 5.84
$80,2 \pm 4,1$	79,5	- 0,9	79,8	- 0,5
$202,78 \pm 8,7$	149 (*)	-26,5 (*)	189,1	- 6,7

(*) Se observó pérdida de muestra en la realización del análisis.
SESGO es el sesgo relativo expresado como: $100 \times \frac{C_C - C_M}{C_C}$

ANEXO B MATERIALES DE REFERENCIA

En este anexo y a modo de orientación se recoge una lista, no exhaustiva, de materiales de referencia certificados (MRC) de cuarzo y cristobalita que incluyen, además del correspondiente certificado de pureza del material (contenido de cuarzo superior al 99% y de cristobalita superior al 95%), información adicional sobre la caracterización de los tamaños de partículas y su compatibilidad con la definición de fracción respirable recogida en la norma UNE-EN 481 (10.7).

Material de Referencia	Organismo Emisor	Distribución de Tamaño de Partícula (Fracción respirable)
Quartz: BCR nº 66	Community Boureau of Reference (BCR) (*)	Certificado
Respirable α -Quartz: SMR 1878a	National Institute of Standards & Technology (NIST)	Informado pero no certificado
Quartz: SARM 49	South Africa Bureau of Standards	No informado
Respirable Cristobalite: SMR 1879a	National Institute of Standards & Technology (NIST)	Informado pero no certificado

(*) BCR dispone de otros materiales cuya distribución está expresada como una curva de masa acumulada de partículas por debajo de un determinado tamaño frente al tamaño de partícula.

El tamaño de las partículas cuyo diámetro es $< 90 \mu\text{m}$ se expresa como diámetro equivalente de Stokes determinado por el intervalo de sedimentación de las partículas en un fluido. Para partículas cuyo diámetro sea superior, se emplea el diámetro del volumen equivalente determinado mediante tamizado.

ANEXO C RECOMENDACIONES PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE SÍLICE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los métodos ópticos, análisis térmico diferencial, absorción infrarroja y la espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier pueden medir propiedades físicas relacionadas con el tipo de ordenamientos atómicos Si-O, pero no son específicos para los distintos polimorfos de la sílice cristalina ni tan sensibles a bajas concentraciones en mezclas con otros materiales como lo es la difracción de rayos X.

El análisis mediante difracción de rayos X, por el método de polvo, es 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. Por otra parte, el desarrollo del método Rietveld, concebido originalmente para refinar estructuras cristalinas mediante difracción de polvo, y su evolución mediante herramientas informáticas, ha permitido comenzar a utilizarlo en el análisis cuantitativo de fases cristalinas y de la cantidad total de fase amorfa (10.14).

C.1 Componentes básicos de un equipo de difracción de polvo

Las características de los equipos de difracción se pueden modificar para aumentar su capacidad instrumental utilizando las rendijas de control de la óptica para ajustar la intensidad del rayo incidente, aumentando la eficacia del detector para recoger los rayos X difractados y/o aumentando el tiempo de medida para que la relación entre la señal de los picos y el fondo del diagrama sea estadísticamente satisfactoria.

Los equipos de difracción de rayos X para polvo policristalino, como es el caso de las distintas variedades de sílice libre cristalina, deben estar equipados o disponer de los accesorios adecuados para poder realizar una determinación cuantitativa de estos materiales (10.15).

Tabla C.1
El equipamiento y las condiciones de operación recomendados

Instrumento	Parámetros básicos (*)
Generador con anticátodo de Cu	Geometría Bragg-Brentano
Óptica del sistema	Rayo incidente: Rendija de salida programable: ≥ 10 mm de longitud irradiada. (Puede emplearse también una rendija de salida automática). Rayo difractado: Rendija de llegada o "anti scatter": ≥ 10 mm de longitud irradiada.
Dispositivo rotatorio de muestras o "spinner"	≥ 1 revolución por segundo. La rotación de la muestra minimiza la posible falta de homogeneidad en el depósito.
Detector	Rápido o ultrarrápido para mayor resolución
Monocromador secundario (grafito o Ni)	Opcional
Cargador automático	Opcional
Condiciones de operación:	Potencia mínima recomendada de 2,7 kW Barrido entre 20-32° (2 θ) Tiempo de paso $\leq 0,02$ grados por segundo
Tiempo de análisis	≥ 10 minutos (puede ser mayor dependiendo del número de fases presentes y de la precisión requerida)
Sistema para chequeo y corrección del error instrumental	Materiales de referencia y/o dispositivos rígidos e inalterables al paso del tiempo o de los rayos X (ej. pastilla de silicio o de aluminio, etc). Alineación del goniómetro, chequeo de la posición, intensidad y forma de los picos del difractograma.

(*) Cada equipo comercial puede requerir alguna modificación de estos parámetros o condiciones de operación para conseguir la resolución deseada.

C.2 Condiciones para la calibración

El principio básico para el análisis cuantitativo por difracción de rayos X es la proporcionalidad entre la intensidad de los rayos difractados por una muestra y la cantidad presente de esa fase cristalina. De esta forma, las señales producidas en los diagramas de difracción por las variedades de sílice cristalina (cuarzo, cristobalita y tridimita) permiten identificar y cuantificar su contenido.

Debido a la posibilidad de encontrar otras fases cristalinas en los ambientes industriales, que pueden interferir o dificultar las determinaciones, la principal recomendación es utilizar las líneas o picos más intensos del material a cuantificar para evaluarlo en área o en altura de pico, por ejemplo, el pico más intenso del cuarzo aparece a 26,66° (2 θ) y los de la cristobalita y tridimita a 22,0° y 21,78°, respectivamente.

NOTA: En la actualidad, se ha desarrollado tanto el método Rietveld que en algunos casos, normalmente cuando se conocen bien los componentes de la matriz, es posible determinar la cantidad de una sustancia en la muestra total estudiando todo el diagrama de difracción y no una determinada porción del mismo (10.14).

Otro aspecto importante en las determinaciones de sílice cristalina por difracción de rayos X es el tamaño de partícula del espécimen a medir. Es decir, dado que el tamaño de las partículas afecta a la intensidad de los picos de difracción, es muy importante que los métodos de análisis utilicen materiales de referencia o patrones en la recta de calibrado cuya distribución de tamaño de partícula sea lo más aproximada posible al del material objeto de estudio.

C.3 Estimación de pequeñas cantidades de sílice cristalina

La determinación de pequeñas cantidades de sílice presenta una especial dificultad. La Tabla C.2 puede resultar de gran ayuda al considerar por, un lado, el límite de detección del método analítico empleado y, por otro, el hipotético porcentaje de cuarzo en la muestra teniendo en cuenta la naturaleza del material de partida. A partir de la Tabla C.2 se puede obtener la cantidad de polvo que debería estar depositada en un filtro si, por ejemplo, nuestro difractómetro proporciona un límite de detección de 0,1 veces el valor límite ambiental ($VLA-ED_{\text{cuarzo}} = 0,1 \text{ mg/m}^3$).

Tabla C.2

Cantidades mínimas de polvo en un filtro de muestreo para determinar cuarzo a niveles próximos a los límites de detección y cuantificación (por ejemplo, ~10 μg) en función del porcentaje de cuarzo del material.

(% SiO ₂) en el polvo ambiental	1	2	5	10	20	40	> 50
Cantidad de polvo depositado en el filtro (*) (mg)	1,000	0,500	0,200	0,100	0,050	0,026	< 0,020

(*) La cantidad mínima de polvo puede obtenerse para cualquier porcentaje siguiendo la expresión: Límite del método/(% SiO₂).

NOTA: Para cantidades muy pequeñas de cuarzo (≤ 10 mg), se recomienda realizar los análisis por triplicado y dar como resultado el valor medio obtenido.

En la práctica, los depósitos de la fracción respirable de polvo en los filtros de muestreo de la mayoría de los ambientes industriales no superan los 2 mg y, en estas condiciones, la determinación de cuarzo y cristobalita no necesita ninguna corrección de los resultados por efectos de absorción de los rayos X, manteniéndose una relación lineal entre la intensidad difractada y la masa de cuarzo o cristobalita en el filtro.

C.4 Limitaciones en la determinación de cristobalita y/o tridimita

La determinación de cristobalita por difracción de rayos X presenta mayor dificultad que en el caso del cuarzo ya que las intensidades relativas y las anchuras de las líneas de difracción están más influenciadas por otras sustancias, cristalinas o amorfas, que puedan estar presentes y por la naturaleza del propio material ya que es un polimorfo de alta temperatura que se puede originar en procesos industriales a elevada temperatura a partir, incluso, de materiales no cristalinos. En la práctica, el pico más intenso de la cristobalita, 22,0° (2 θ), parece ser el único capaz de dar resultados, para bajas concentraciones de cristobalita, con precisión aceptable. Las correcciones sobre la intensidad de la línea más fuerte de la cristobalita, en caso de coexistencia con una fase que interfiera en esa posición angular, se pueden realizar midiendo otra línea de difracción de la fase que interfiere y ajustando a partir de ella la intensidad de la línea de la cristobalita (10.14).

Por otra parte, la intensidad relativa del segundo pico de difracción de la cristobalita, dos líneas de difracción correspondientes a los ángulos 36,15° y 36,45° (2 θ), es muy débil en comparación con el pico principal lo que supone una sensibilidad analítica pobre y, en algunos casos, únicamente puede ser útil para confirmar la existencia de cristobalita en la muestra y la necesidad de eliminar la fase que interfiere en el pico de 22° (2 θ).

En cuanto a la tridimita, la principal limitación para la determinación de este polimorfo es la inexistencia de un material de referencia puro que se pueda utilizar como patrón de calibración y en estudios comparativos. No obstante, si se dispone de un patrón, el procedimiento aplicado en este método es perfectamente válido como lo es para la determinación cualitativa y cuantitativa de cuarzo y cristobalita en aire.

ANEXO D INTERFERENCIAS

Dada la variedad de posibles sustancias interferentes, así como los tratamientos para su eliminación, se ha incluido este anexo con los interferentes más habituales en el ámbito industrial, teniendo en cuenta que en casos concretos puede ser necesario recurrir a procedimientos que no estén recogidos en este texto.

La presencia en una muestra de especies cristalinas que presenten líneas de difracción en las posiciones angulares de la sílice libre supone una fuente de interferencia positiva en las determinaciones de cualquiera de sus polimorfos. La aproximación a la solución de este problema es identificar estas fases a través de las fichas PDF (Powder Diffraction File) y chequear posibles solapamientos sobre los picos de difracción del cuarzo, cristobalita o tridimita (10.3). El efecto de estas interferencias, caso de no poder ser eliminadas por alguno de los tratamientos que se recogen en este anexo, puede evitarse efectuando el cálculo sobre la curva de calibración elaborada midiendo la intensidad del segundo pico más intenso del polimorfo correspondiente.

Los tratamientos químicos o térmicos son los medios más utilizados para eliminar las interferencias, pudiendo llegar el caso de ser necesario conocer la matriz en la que se encuentra la sílice cristalina para su adecuado tratamiento. A continuación se recogen algunas sustancias que pueden encontrarse en distintos ambientes laborales y que pueden dificultar el análisis:

- El grafito (carbón) y la caolinita (silicato de aluminio hidratado, Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈) que interfieren con el pico más intenso del cuarzo (26,66° en 2 θ) se pueden eliminar de las muestras mediante calcinación a temperaturas de 800 °C o superiores. Los productos industriales que pueden presentar estos interferentes provienen de ambientes laborales como minería, fundición y siderurgia, fabricación de pinturas y de electrodos, materiales a base de arcilla como en la fabricación de ladrillos, baldosas, alfarería, tuberías de saneamiento, etc.
- La presencia de carbonatos como la calcita (CaCO₃), magnesita (MgCO₃) o dolomita CaMg(CO₃)₂, en contenidos superiores al 20% en el polvo de la muestra, interfiere, al actuar como fundentes, en la determinación de las variedades de sílice cristalina, por reacción con éstas durante la calcinación, formando especies silicato (CaSiO₄, MgSiO₄). En estos casos, el tratamiento con ácido clorhídrico elimina estas interferencias. Actividades industriales como minería, canteras, cementeras, procesos cerámicos y de esmaltado, etc. pueden presentar este tipo de sustancias tanto entre sus materiales como en el medio ambiente de trabajo.
- Una gran variedad de minerales (micas, fluorita, borax, feldespatos potásicos, silicato de zirconio...) pueden interferir en las posiciones angulares de alguna de las variedades de sílice libre, presentar picos muy próximos a éstos o incluso afectar a la forma e intensidad de los mismos, por lo que, en muchos casos, se hace imprescindible un conocimiento profundo de los componentes o la matriz en la que se encuentran incluidas alguna de las variedades de sílice cristalina para llevar a cabo el

adecuado tratamiento de la interferencia. Por ejemplo, la presencia de sillimanita (Al_2SiO_5), silicato de aluminio de alta temperatura, presente en algunas actividades cerámicas, hace necesario determinar el contenido de cuarzo en el pico secundario del diagrama de difracción con la consiguiente pérdida de sensibilidad del método, o de forma indirecta, a través del pico de $16,7^\circ$ (2θ) de la propia sillimanita.

- Muestras con un alto contenido en óxido de hierro pueden presentar un importante valor de coeficiente de absorción másico para la radiación de cobre por lo que, en estos casos, se recomienda que el depósito total de polvo en el filtro sea inferior a 0,5 mg para evitar posibles desviaciones de la linealidad. Existen métodos para corregir estos efectos pero son muy complicados y suelen llevar a introducir significativas sobre-correcciones.



ANEXO E

DISPOSITIVOS PARA EL MUESTREO DE LA FRACCIÓN RESPIRABLE DE SÍLICE LIBRE CRISTALINA EN AIRE

La fracción respirable según la norma UNE-EN 481 es la fracción másica de las partículas inhaladas que penetran en las vías respiratorias no ciliadas y el muestreo de tales partículas debe estar de acuerdo con el convenio establecido en dicha norma. Es decir, para cada diámetro aerodinámico, en micrómetros, el porcentaje de las partículas correspondiente al convenio de la fracción inhalable que tienen que ser recogidas deberá corresponder al de una distribución logarítmico normal acumulativa, con una mediana de $4,25 \mu m$ y una desviación típica geométrica de 1,5 (10.7).

La definición de la norma UNE-EN 481 y su convenio no están en contraposición con el Convenio de Johannesburgo de 1959 en el que se define la fracción respirable de la materia particulada suspendida en el aire como la fracción que comprende un conjunto de partículas que pasan a través de un sistema de separación, cuyo efecto corresponde a la función teórica de separación de un separador por sedimentación que separa el 50% de las partículas que tienen un diámetro aerodinámico de 5 micrómetros. Por tanto, como este convenio es globalmente más exigente que el recogido en la UNE-EN 481, el uso de equipos que se ajusten al Convenio de Johannesburgo estará en conformidad con la citada norma (10.7).

En el mercado existen diferentes dispositivos o muestreadores para la separación y recogida de las partículas respirables del ambiente. La guía técnica para el muestreo de las fracciones inhalable, torácica y respirable de un aerosol, publicada por el Comité Europeo de Normalización, CEN/TR 15230:2005, da una relación de muestreadores para la recogida de la fracción respirable (10.12). En esta norma se menciona, además, que debe ser el usuario el que evalúe el muestreador para determinar su idoneidad en las condiciones ambientales en las que se pretenda usar. La tabla siguiente recoge algunos de los dispositivos para muestreo personal que aparecen en la norma.

Tabla E.1
Dispositivos muestreadores de la fracción respirable

MUESTREADOR PERSONAL	FABRICANTE
IOM Multidust	SKC
Aluminium cyclone	SKC
Conductive plastic cyclone	SKC
10 mm Nylon cyclon	Panametrics
SIMPEDS	Casella
Respirable dust cyclone	BGI
GK2.69	BGI
PGP-FSP 10	GSM
CIP10-R	Arelco



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



Revisión normativa

La disposición siguiente ha sufrido modificaciones después de la edición de este método:

(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

