

DETERMINACIÓN DE ALCOHOLES III (ALCOHOL ISOPROPÍLICO, ALCOHOL n-PROPÍLICO, ALCOHOL ISOBUTÍLICO) EN AIRE– MÉTODO DE ADSORCIÓN EN CARBÓN/ CROMATOGRAFÍA DE GASES

MTA/MA – 059/A06



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

Determinación de Alcoholes III (Alcohol Isopropílico, Alcohol n-Propílico, Alcohol Isobutílico) en aire – Método de adsorción en carbón / Cromatografía de Gases

Autor:

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

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, junio 2015

NIPO (en línea): 272-15-021-3

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

Dirección y Coordinación de la colección:

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 ALCOHOLES III (ALCOHOL ISOPROPÍLICO, ALCOHOL n-PROPÍLICO Y ALCOHOL ISOBUTÍLICO) EN AIRE – MÉTODO DE ADSORCIÓN EN CARBÓN / CROMATOGRAFÍA DE GASES

Palabras clave: Alcoholes, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcohol isobutílico, aire, cromatografía de gases

1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de concentraciones de vapores en aire de una mezcla de alcohol isopropílico, alcohol n-propílico y alcohol iso-butílico presentes en los lugares de trabajo, mediante la captación en un tubo conteniendo como adsorbente el carbón sintético denominado anasorb 747 y análisis por cromatografía de gases.

Siguiendo los criterios indicados en el protocolo de validación del INSHT (10.2) se ha validado el método para la mezcla de los tres alcoholes, en un intervalo de concentración de:

94 mg /m³ a 1 834 mg /m³ de alcohol isopropílico
46 mg /m³ a 934 mg /m³ de alcohol n-propílico
16 mg /m³ a 306 mg /m³ de alcohol isobutílico

Los límites inferior y superior de estos intervalos corresponden aproximadamente a la décima parte y al doble del valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) (10.3) para muestras de 4 litros de aire captadas a un caudal entre 0,02 l/min y 0,1 l/min. Los datos de la validación se incluyen en el anexo A.

Este método también se podría utilizar en un intervalo de concentraciones más amplio que los indicados anteriormente. En cualquier caso, el límite superior del intervalo útil depende de la capacidad de adsorción del anasorb 747 utilizado, que se establece en función del volumen de ruptura (véase el apartado 2 y Tabla 1 del anexo A). El límite inferior depende de una serie de factores tales como blancos de muestra y reactivos, eficacia de desorción y nivel de ruido del detector.

El método podría ser aplicable, igualmente, a otros alcoholes dado el buen comportamiento que presentan en general estos compuestos con el adsorbente utilizado.

Se considera interferencia cualquier otro compuesto orgánico, que presente el mismo o próximo tiempo de re-

tención que el compuesto a analizar, en las condiciones de operación descritas en este método. Estas interferencias pueden minimizarse seleccionando las condiciones y columnas cromatográficas adecuadas.

Este método de toma de muestras y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de alcohol isopropílico, alcohol n-propílico y alcohol isobutílico en aire en tomas de muestra personales y en lugares fijos, y puede ser utilizado para realizar mediciones para comparar con los valores límite y mediciones periódicas. También podría utilizarse para realizar mediciones para la evaluación aproximada de la concentración media ponderada en el tiempo (UNE-EN 482) (10.1).

2 DEFINICIONES

2.1 Volumen de ruptura

Es el volumen de aire contaminado que puede pasar-se a través de la primera sección del tubo de muestreo, antes de que la concentración de contaminante en el aire eluyente alcance el 5 % de la concentración de entrada (10.2).

2.2 Sesgo

Es la desviación o diferencia de los resultados obtenidos aplicando un procedimiento de medida con respecto al valor aceptado como referencia (10.2).

2.3 Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces bajo condiciones determinadas (10.2).

2.4 Incertidumbre global

Es una cantidad que combina el sesgo y la precisión, y que se utiliza para caracterizar, como un todo, la incertidumbre del resultado dado por un procedimiento de medida (10.1).

3 FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Las muestras de la mezcla de alcoholes en aire se obtienen haciendo pasar, con la ayuda de una bomba de muestreo personal, un volumen de 4 litros de aire a través de un tubo relleno de anasorb 747, quedando los vapores adsorbidos sobre el carbón.

Los alcoholes se desorben con 1 ml de una mezcla binaria de N,N-dimetilformamida y sulfuro de carbono (60 ml + 40 ml). La disolución resultante se analiza en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama. A partir de la masa del alcohol en la muestra y del volumen de aire muestreado se obtiene la concentración ambiental.

4 REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1 Gases

4.1.1 Hidrógeno purificado

4.1.2 Aire sintético puro

4.1.3 Helio

4.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.2.1 Alcohol isopropílico (2-propanol)

[C₃H₈O] N° CAS 67-63-0

NOTA:

SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE. Frases (R) 11. Frases (S) (2) 7-16. Real Decreto 363/1995 (10.4).

4.2.2 Alcohol n-propílico (n-propanol)

[C₃H₈O] N° CAS 71-23-8

NOTA:

SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE. Frases (R) 11. Frases (S) (2) 7-16. Real Decreto 363/1995 (10.4).

4.2.3 Alcohol isobutílico (2-metil-1-propanol)

[C₄H₁₀O] N° CAS 78-83-1

NOTA:

SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 10-20. Frases (S) (2) 16. Real Decreto 363/1995 (10.4).

4.2.4 N,N-Dimetilformamida

[C₃H₇ON] N° CAS 68-12-2

NOTA:

SUSTANCIA TÓXICA. Frases (R) 61-20/21-36. Frases (S) 53-45. Real Decreto 363/1995 (10.4).

4.2.5 Sulfuro de Carbono

[S₂C] N° CAS 75-15-0

Debe estar exento de compuestos que coeluyan con los analitos de interés.

NOTA:

SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE Y TÓXICA. Frases (R) 11-36/38-48/23-62-63. Frases (S) 16-33-36/37-45. Real Decreto 363/1995 (10.4).

4.3 Disoluciones

4.3.1 Disolución de desorción. Es una mezcla de N,N-dimetilformamida y sulfuro de carbono (60 ml + 40 ml).

4.3.2 Disoluciones patrón

4.3.2.1 Disoluciones para la determinación de la eficacia de desorción

4.3.2.1.1 Disolución primaria (A). Se prepara pesando 3 ml de alcohol isopropílico, 1,5 ml de alcohol n-propílico y 0,5 ml de alcohol isobutílico con la balanza indicada en el apartado 5.2.7. Las concentraciones de esta disolución son de 0,464 mg/μl de alcohol isopropílico, 0,238 mg/μl de alcohol n-propílico y 0,078 mg/μl de alcohol isobutílico.

4.3.2.1.2 Disolución primaria (B). Se prepara pesando 90 μl de alcohol isopropílico, 45 μl de alcohol n-propílico, 15 μl de alcohol isobutílico y 1 350 μl de éter dietílico con la balanza indicada en el apartado 5.2.7. Las concentraciones de esta disolución son de 0,047 mg/μl de alcohol isopropílico, 0,023 mg/μl de alcohol n-propílico y 0,008 mg/μl de alcohol isobutílico.

4.3.2.2 Disoluciones para la calibración

4.3.2.2.1 La misma disolución primaria (A) descrita en el apartado 4.3.2.1.1.

4.3.2.2.2 Disoluciones patrón para la calibración en un intervalo de 0,1 VL a 2 VL. Se preparan disoluciones patrón cuya concentración cubra este intervalo de aplicación del método, de 0,261 mg/ml a 6,964 mg/ml para el alcohol isopropílico, de 0,134 mg/ml a 3,565 mg/ml para el alcohol n-propílico y de 0,044 mg/ml a 1,188 mg/ml para el alcohol isobutílico. Para la validación del método se han preparado ocho disoluciones adicionando 0,6; 1; 2; 4; 6; 8; 10 y 15 μl de la disolución primaria (A) (véase 4.3.2.1.1) a viales que contienen 1 ml de disolución de desorción.

El procedimiento de preparación utilizado es el siguiente: se pesa un vial vacío, se le adiciona 1 ml de la disolución de desorción y se vuelve a pesar. A continuación se le adiciona 1 μl de de disolución primaria (A) y se pesa de nuevo. Las concentraciones de esta disolución patrón serán de 0,4694 mg de alcohol isopropílico, 0,2448 mg de alcohol n-propílico y 0,0816 mg de alcohol isobutílico por ml de disolución de desorción.

NOTA: *Todas las disoluciones han sido preparadas llevando a cabo un control gravimétrico (con balanza de precisión) de las mediciones volumétricas. Este control*

gravimétrico mejora la calibración y por ende la calidad de los resultados analíticos. Alternativamente las disoluciones pueden ser preparadas utilizando únicamente microjeringas y material volumétrico calibrado

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 G, capaz de mantener un funcionamiento continuado durante todo el tiempo de muestreo. El caudal de la bomba debe mantenerse constante dentro de un intervalo $\pm 5\%$. La bomba cumplirá los requisitos recogidos en UNE-EN 1232 (10.5).

Para conectar la bomba y el tubo de carbón 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 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.

5.1.3 Tubos de muestreo. Se utilizarán tubos de vidrio con los dos extremos cerrados a la llama, de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de anasorb 747 separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. La primera sección contiene 140 mg de anasorb 747 20/40 mallas y la segunda 70 mg. Entre el extremo de salida del tubo y la segunda sección se coloca una porción de 3 mm de espuma de poliuretano. Delante de la primera sección se coloca un tapón de lana de vidrio silanizada.

Los tubos deberán disponer de tapones de polietileno que ajusten bien, para prevenir fugas durante el transporte y almacenamiento de las muestras.

5.2 Aparatos y material para el análisis

5.2.1 Cromatógrafo de gases HP 6890N equipado con inyector automático HP 7863 y detector de ionización de llama.

5.2.2 Columna cromatográfica de sílice fundida de 25 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno de FFAP.

5.2.3 Sistema informático de tratamiento de datos

5.2.4 Viales de boca ancha, de 2 ml de capacidad, con tapones de sellado de aluminio y junta de politetrafluoroetileno.

5.2.5 Pipetas y material volumétrico de precisión para la preparación de disoluciones primarias. Se utiliza una pipeta de 1 ml para dispensar la disolución de desorción.

5.2.6 Microjeringas de precisión para la preparación de las disoluciones patrón para la calibración.

5.2.7 Balanza calibrada, para la preparación de los patrones de calibración y capaz de discriminar $\pm 0,005$ mg en el intervalo de 0-10 mg.

6 TOMA DE MUESTRA

6.1 Se calibra la bomba con un medidor de caudal, en condiciones representativas de la toma de muestra real, conectada a un tubo del mismo lote que los utilizados en el muestreo (UNE - EN 1232) (10.5). El caudal podrá estar comprendido entre 20 ml/min y 100 ml/min, recomendándose un volumen de muestreo de 4 litros (véase la Tabla 1 del anexo A).

6.2 Se rompen los dos extremos del tubo de anasorb 747 justo antes de comenzar la toma de muestra. Se conecta la bomba al tubo de muestreo con un tubo de goma o plástico de tal forma que la sección menor del tubo (segunda sección) sea la más próxima a la bomba. Se debe evitar toda conexión anterior a la entrada del tubo de muestreo, a fin de prevenir posibles adsorciones de contaminantes en la misma, que conlleven a errores en las determinaciones.

6.3 Se coloca verticalmente el tubo de muestreo en la zona de respiración del trabajador (por ejemplo, sujeto a la solapa). La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón del trabajador o en su bolsillo. En el caso de muestras en puntos fijos (5.2.2 de UNE - EN 689) (10.6) debe elegirse un lugar de muestreo adecuado.

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

6.5 Finalizada la toma de muestra se anota el tiempo transcurrido. Se desconecta la bomba, se retiran los tubos de muestreo y se cierran los extremos con los tapones de polietileno, etiquetando adecuadamente cada tubo.

NOTA: *Algunas bombas de muestreo llevan incorporado un dispositivo indicador de funcionamiento defectuoso (al final de la toma de muestra indica si el flujo de aire se ha reducido o interrumpido durante el mismo), o bien un sistema de desconexión automático (que detiene el funcionamiento de la bomba si surgen problemas). En ambos se puede conocer la duración real de la toma de muestra y decidir sobre la validez de la muestra captada.*

6.6 Por cada lote de muestras debe adjuntarse un tubo de muestra en blanco del mismo lote que los utilizados en el muestreo y sometido a las mismas manipulaciones, excepto que no se ha pasado aire a su través.

6.7 Las muestras se enviarán lo antes posible al laboratorio, almacenándose preferentemente refrigeradas. El

análisis se llevará a cabo dentro de los 14 días siguientes a la toma de muestra (véase la Tabla 4 del anexo A).

7 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Condiciones cromatográficas

Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo de gases equipado según se indica en los apartados 5.2.2 y 5.2.3 fueron las siguientes:

Temperatura del inyector: 200 °C
 Temperatura del horno: 90 °C
 Temperatura del detector: 230 °C
 Gas portador Helio: (división flujo 1/40)

7.2 Análisis cromatográfico

7.2.1 Calibración

Las concentraciones de las disoluciones patrón para la calibración deberán ser tal, que las concentraciones de las muestras a analizar se encuentre siempre dentro del intervalo que abarcan los patrones.

Para efectuar la calibración se analiza por triplicado y en las mismas condiciones descritas para las muestras (véase 7.2.3) cada una de las disoluciones patrón preparadas según se indica en el apartado 4.3.2.2.2.

Para cada concentración se calcula el área (\bar{A}) como la media aritmética de las tres inyecciones mencionadas.

Se establece la ecuación de regresión lineal, representando la concentración frente al área media (\bar{A}):

$$\bar{A} = m(c) + b$$

donde:

- \bar{A} es la media aritmética del área de las tres inyecciones,
- m es la pendiente,
- c es la concentración de alcohol expresada en mg/ml de disolución de desorción,
- b es la ordenada en el origen de la recta de calibración.

NOTA: Una vez comprobado que la curva de calibración es lineal en todo el intervalo de aplicación del método, podría utilizarse la calibración a un solo nivel de concentración, sin que sea necesario repetir la calibración completa cada vez que se analiza.

7.2.2 Preparación de muestras y blancos

Se hace una muesca enfrente de la primera sección del tubo de anasorb 747 y se rompe el tubo. Se saca y se desecha la lana de vidrio. Se transfiere la primera sección del tubo de anasorb 747 a un vial y se añade 1 ml

de disolución de desorción cerrándolo inmediatamente. Se agita el vial ocasionalmente durante un periodo de 30 minutos para completar la desorción. Se repite el mismo procedimiento para la segunda sección de anasorb utilizando otro vial.

7.2.3 Análisis de las muestras

Se inyecta 1 µl de las disoluciones resultantes de la desorción de las dos secciones del tubo de anasorb 747, preparadas según el apartado 7.2.2, en el cromatógrafo de gases.

La concentración del alcohol en mg/ml de disolución de desorción se obtiene interpolando el valor de (A) para cada alcohol en la recta de calibrado establecida en el apartado 7.2.1.

7.3 Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción de cada alcohol puede variar con el lote de anasorb 747 utilizado, siendo necesario por tanto calcularla para cada lote en el intervalo de aplicación del método.

Para calcular dicha eficacia se adicionaron 4 µl de la disolución primaria (B) (véase 4.3.2.1.2) y 1,7 y 15 µl de la disolución primaria (A) (véase 4.3.2.1.1) a:

- seis viales que contienen 1 ml de disolución de desorción. Estos viales se tratan como patrones, y
- seis tubos que contienen 140 mg de anasorb 747. Estas preparaciones se guardan refrigeradas durante toda la noche para asegurar la completa adsorción, y se desorben con 1 ml de disolución de desorción de la forma descrita en el apartado 7.2.2. Estos tubos se tratan como muestras.

Las cantidades adicionadas a cada tubo y vial representan aproximadamente 0,05; 0,1; 1 y 2 veces el valor límite VLA-ED para un volumen de muestreo de 4 litros.

Tanto los tubos tratados como muestras como los viales tratados como patrones, se analizan de la forma descrita en el apartado 7.2.3.

A partir de los resultados obtenidos se obtiene el valor de la eficacia de desorción (ED) mediante la siguiente expresión:

$$ED = \frac{\bar{c}_m}{\bar{c}_p}$$

donde:

- \bar{c}_m es la concentración media de alcohol para cada concentración en mg/ml obtenida del análisis de los tubos tratados como muestras,
- \bar{c}_p es la concentración media del alcohol para cada concentración en mg/ml en los patrones.

De acuerdo con los datos de la Tabla 2 del anexo A, la eficacia de desorción puede considerarse constante e igual a 1,023 para el alcohol isopropílico, 1,019 para el alcohol n-propílico y 1,026 para el alcohol isobutílico, en todo el intervalo de aplicación del método.

Se recomienda calcular dicho valor en cada laboratorio y no utilizar aquellos tubos cuya eficacia de desorción sea inferior a 0,750 (UNE-EN 1076) (10.7).

8 CÁLCULOS

8.1 Determinación de la cantidad de alcohol presente en la muestra

Una vez determinada la concentración de alcohol en la disolución de desorción y teniendo en cuenta el valor de la eficacia de desorción obtenido según 7.3, se calcula la cantidad presente en la muestra, en miligramos, mediante la siguiente expresión:

$$m_s = \frac{c_1 + c_2}{ED} \times V_d$$

donde:

m_s es la cantidad de alcohol presente en la muestra en mg,

c_1 es la concentración de alcohol en mg/ml en la disolución resultante de la desorción de la sección frontal del tubo de muestreo,

c_2 es la concentración de alcohol en mg/ml en la disolución resultante de la desorción de la sección posterior del tubo de muestreo,

ED es la eficacia de desorción,

V_d es el volumen de disolución de desorción en ml.

8.2 Determinación de la concentración de alcohol en el aire muestreado

Se calcula la concentración de alcohol en el aire muestreado, en miligramos por metro cúbico, por medio de la siguiente ecuación:

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

donde:

C es la concentración de alcohol en el aire muestreado en mg/m³,

m_s es la cantidad de alcohol presente en la muestra en mg obtenida en el apartado 8.1,

V es el volumen de aire muestreado en m³.

Si se desea obtener la concentración expresada en mililitros por metro cúbico de aire (ppm), se aplica la siguiente expresión:

$$C(\text{ppm}) = C \times \frac{24,0}{M} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15}$$

donde:

C es la concentración en el aire muestreado en mg/m³,

P es la presión del aire muestreado en kPa (103 N/m²),

t es la temperatura del aire muestreado en °C,

M es el peso molecular del alcohol en g/mol,

24,0 es el volumen molar a 20 °C y 101,3 kPa.

9 PRECISIÓN

A partir de los datos del estudio intralaboratorio para la validación del método (véase la Tabla 3 del anexo A), obtenidos con muestras captadas en atmósferas de mezclas de alcohol isopropílico, alcohol n-propílico y alcohol isobutílico de concentraciones conocidas, se calculó la precisión del método en términos de desviación estándar relativa, resultando ser inferior al 5 % en todo el intervalo de aplicación del método. Del mismo estudio se dedujo que el sesgo del método es inferior al 6 %.

La incertidumbre global del método, estimada como una combinación de sesgo y precisión según la Norma UNE-EN 482 (10.1) resultó ser inferior al 13 % en todo el intervalo ensayado.

10 BIBLIOGRAFÍA

10.1 UNE EN 482. Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos.

10.2 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en un adsorbente sólido mediante un sistema activo. MTA/PV - I (2) / 98.

10.3 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España 2005. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.

10.4 Real Decreto 363/1995 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 1 por la Orden de 13.9.95 (BOE de 19.9.95).

10.5 UNE EN 1232. Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreos personales de agentes químicos.

10.6 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.

10.7 UNE EN 1076. Atmósferas en el lugar de trabajo. Tubos adsorbentes para la determinación de gases y vapores captados mediante bombeo. Requisitos y métodos de ensayo.

10.8 Occupational Safety and Health Agency. Organics Methods Evaluation. Method 100.

10.9 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Determinación de alcoholes (Alcohol secundílico) en aire.- Método de adsorción en carbón / Cromatografía de gases. MTA/MA-058/A05

10.10 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Criterios y Recomendaciones: Bombas de muestreo personal para agentes químicos. CR-01/2005.

ANEXO A

Validación de método

La validación del método ha sido llevada a cabo siguiendo los criterios establecidos en el "Protocolo de validación para vapores orgánicos captados en un adsorbente sólido mediante un sistema activo" (10.2), y los resultados obtenidos están recogidos en las tablas de este anexo.

En el proceso de validación se ha utilizado una instalación de atmósferas controladas de concentraciones conocidas que se encuentra descrita en el citado Protocolo (10.2), y que permite realizar los ensayos a diferentes niveles de concentración y de humedad. La generación de la atmósfera de vapor del disolvente o disolventes de interés en aire se lleva a cabo utilizando un sistema dinámico de inyección del contaminante, por medio de una jeringa a una velocidad controlada, en una corriente de aire. La estabilidad de la atmósfera generada se verifica con la ayuda de un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama y una válvula de inyección gaseosa.

A.1 Volumen de ruptura (Tabla 1)

La determinación del volumen de ruptura (VR) se llevó a cabo haciendo pasar el aire contaminado, procedente de la atmósfera de ensayo, a través de la primera sección de un tubo de anasorb 747 a diferentes caudales.

A.1.1 Volumen de ruptura de los alcoholes obtenidos de forma individual a 0,2 l/min

Las atmósferas utilizadas en el cálculo del volumen de ruptura han sido generadas inyectando:

- a) Alcohol isopropílico, a un caudal de inyección de 5 µl/min, en una corriente de aire que fluye aproximadamente a 2 l/min.
- b) Alcohol n-propílico, a un caudal de inyección de 2,6 µl/min, en una corriente de aire que fluye aproximadamente a 2 l/min.
- c) Alcohol isobutílico, a un caudal de inyección de 0,76 µl/min, en una corriente de aire que fluye aproximadamente a 2 l/min.

A.1.2 Volumen de ruptura obtenido para la mezcla de los tres alcoholes a 0,05 l/min, 0,1 l/min y 0,2 l/min

La atmósfera utilizada en el cálculo del volumen de ruptura para una mezcla de alcohol isopropílico, alcohol n-propílico y alcohol isobutílico ha sido generada inyectando la disolución primaria (A) (véase 4.3.2.1.1), a un caudal de inyección de 8 µl/min, en una corriente de aire que fluye aproximadamente a 2 l/min.

A.2 Eficacia de desorción (Tabla 2)

La determinación de la eficacia de desorción se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 7.3.

A.3 Influencia de la concentración y de la humedad relativa de la atmósfera (Tabla 3)

Las muestras utilizadas para el estudio de la influencia de la concentración y de la humedad relativa de la atmósfera se han captado a 0,02 l/min durante 200 minutos y 0,1 l/min durante 40 minutos, en atmósferas generadas a cuatro concentraciones que cubren el intervalo de aplicación del método y humedades relativas de aproximadamente 20 % y 80 %.

Estas atmósferas se han generado inyectando de forma continuada la disolución primaria (A), a diferentes caudales de inyección en el intervalo de 0,4 µl/min a 8 µl/min, y la disolución primaria (B), a 2 µl/min, en una corriente de aire que fluye aproximadamente a 2 l/min.

A.4 Estudio de estabilidad (Tabla 4)

Para establecer las condiciones de conservación y el tiempo que las muestras pueden permanecer almacenadas antes de ser analizadas, se han captado, en una atmósfera con las mismas características indicadas en el apartado A.3, un total de 30 muestras de la concentración más alta y a una humedad relativa del 80%. De estas muestras, doce se han analizado el mismo día de su captación. Las otras 18 muestras se han dividido en cuatro lotes, dos de ellos de seis muestras cada uno y los otros dos lotes con tres muestras cada uno, conservándose y analizándose de acuerdo con el esquema presentado en la Tabla 4.

Tabla 1
Volumen de ruptura VR

Compuesto	H _R (%)	C (mg / m ³)	Q _{TM} (l / min)	V _R (l)
Alcohol isopropílico	86,3	1 862,2	0,195	9,7
Alcohol n-propílico	85,0	1 005,47	0,195	16,6
Alcohol isobutílico	86,1	286,16	0,195	> 52,0
Alcohol isopropílico	81,5	1 836,47	0,195	7,4
Alcohol n-propílico		934,48		9,0
Alcohol isobutílico		316,78		10,8
Alcohol isopropílico	81,5	1 824,66	0,100	8,0
Alcohol n-propílico		928,47		9,3
Alcohol isobutílico		314,77		12,8
Alcohol isopropílico	80,3	1 843,67	0,050	8,9
Alcohol n-propílico		942,05		10,2
Alcohol isobutílico		309,66		> 15,0

- C es la concentración generada en la atmósfera de ensayo,
 HR es la humedad relativa de la atmósfera de ensayo,
 QTM es el caudal de toma de muestra,
 VR es el volumen de ruptura. Véase definición en el capítulo 2.

Tabla 2

Eficacia de desorción (ED)

Compuesto	\bar{C}_p (mg / ml)	\bar{C}_m (mg / ml)	n	CV (%)	ED
Alcohol isopropílico	0,191	0,193	6	1,08	100,8
	0,467	0,474	6	1,79	101,5
	3,272	3,330	6	0,71	101,8
	7,053	7,403	6	0,51	105,0
Alcohol n-propílico	0,095	0,095	6	1,18	100,0
	0,236	0,238	6	1,92	100,9
	1,681	1,705	6	0,70	101,4
	3,594	3,768	6	0,55	104,8
Alcohol isobutílico	0,032	0,033	6	1,26	100,6
	0,080	0,081	6	2,12	101,4
	0,545	0,556	6	0,69	101,9
	1,180	1,242	6	0,56	105,3

\bar{C}_m es la concentración media en mg/ml obtenida del análisis de los tubos tratados como muestras,

\bar{C}_p es la concentración media en mg/ml en los patrones,

n es el número de réplicas,

CV es el coeficiente de variación,

ED es la eficacia de desorción media por concentración.

Tabla 3

Muestreo / Análisis - Datos Intralaboratorio

Compuesto	H _R (%)	C _A (mg / m ³)	C _R (mg / m ³)	CV (%)	SESGO (%)	IG (%)
Alcohol isopropílico	21,1	47,51	46,45	1,31	-2,23	4,85
Alcohol n-propílico		23,52	22,66	1,42	-3,66	6,50
Alcohol isobutílico		8,03	7,60	2,55	-5,35	10,45
Alcohol isopropílico	20,6	95,56	90,96	1,09	-4,81	6,99
Alcohol n-propílico		48,22	46,08	1,46	-4,44	7,36
Alcohol isobutílico		16,31	16,26	1,64	-0,31	3,59
Alcohol isopropílico	21,1	920,05	936,22	0,93	+1,76	3,62
Alcohol n-propílico		472,61	479,72	0,91	+1,50	3,33
Alcohol isobutílico		153,33	154,88	0,91	+1,01	2,83
Alcohol isopropílico	21,6	1 834,53	1 871,20	1,11	+2,00	4,22
Alcohol n-propílico		934,85	951,83	1,08	+1,82	3,98
Alcohol isobutílico		306,82	310,55	1,10	+1,22	3,42
Alcohol isopropílico	79,4	47,61	46,32	1,50	-2,71	5,71
Alcohol n-propílico		23,41	22,65	2,13	-3,25	7,51
Alcohol isobutílico		7,96	7,63	2,49	-4,15	9,13
Alcohol isopropílico	78,0	94,44	92,55	3,39	-2,00	8,78
Alcohol n-propílico		48,46	46,47	4,06	-4,11	12,23
Alcohol isobutílico		16,03	15,55	4,19	-2,99	11,37
Alcohol isopropílico	79,7	916,06	914,46	1,02	-0,18	2,22
Alcohol n-propílico		466,72	465,28	1,35	-0,31	3,01
Alcohol isobutílico		177,93	175,73	1,49	-1,24	4,22
Alcohol isopropílico	80,8	1 790,23	1 825,41	3,15	+1,96	8,26
Alcohol n-propílico		916,50	925,31	4,69	+0,96	10,34
Alcohol isobutílico		301,12	303,48	3,38	+0,78	7,54

C_A es la concentración generada en la atmósfera de ensayo,

C_R es la concentración media recuperada de los tubos de anasorb 747 analizados al día siguiente a su captación,

H_R es la humedad relativa de la atmósfera de ensayo,

CV es el coeficiente de variación,

SESGO es el sesgo relativo expresado como: $100 \times \left| \frac{C_R - C_A}{C_A} \right|$,

IG es la incertidumbre global (UNE EN 482) (10.1), expresada en porcentaje, por una combinación del sesgo y de la precisión, mediante la expresión:

$$\frac{\left| C_R - C_A \right| + 2s}{C_A} \times 100$$

Tabla 4

Estudio de estabilidad de las muestras

Compuesto	Días	T	$C_{RF(t \text{ días})}$ (mg / m ³)	CV (%)	$C_{RFB(t \text{ días})}$ (mg / m ³)	Dif (%)
Alcohol isopropílico	0		1 825,41	3,15		
Alcohol n-propílico			925,31	4,69		
Alcohol isobutílico			303,48	3,38		
Alcohol isopropílico	7	ambiente	1 786,41	2,03		-2,14
Alcohol n-propílico			918,90	2,30		-0,69
Alcohol isobutílico			311,66	4,82		+2,69
Alcohol isopropílico	14	ambiente	1 725,89	2,87	72,66 10,23	-5,45
Alcohol n-propílico			914,46	2,76		-1,17
Alcohol isobutílico			304,12	2,98		+0,21
Alcohol isopropílico	7	refrigeradas	1 747,39	1,50		-4,27
Alcohol n-propílico			898,14	1,57		-2,94
Alcohol isobutílico			300,73	1,03		-0,91
Alcohol isopropílico	14	refrigeradas	1 796,26	2,91		-1,60
Alcohol n-propílico			923,01	3,06		-0,25
Alcohol isobutílico			301,70	3,15		-0,59

$C_{RF(t \text{ días})}$ es la concentración media recuperada en la 1ª parte del tubo analizado al cabo de t días desde la toma de muestra,

$C_{RFB(t \text{ días})}$ es la concentración media recuperada en la 2ª parte del tubo analizado al cabo de t días desde la toma de muestra,

CV es el coeficiente de variación,

Dif es la diferencia, en porcentaje, entre la concentración media recuperada en los tubos analizados al cabo de t días y los analizados al día siguiente de la captación,

T es la temperatura de almacenamiento de las muestras.

NOTA: La concentración de la atmósfera generada para llevar a cabo este experimento fue de 1 790,23 mg /m³ de alcohol isopropílico, 915,50 mg/m³ de alcohol n-propílico y 301,12 mg/m³ de alcohol isobutílico y la humedad relativa fue del 80,8 %.



MTA-MA-059/A06



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO