

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (TOLUENO, ETILBENCENO, m-XILENO Y ESTIRENO) EN AIRE – MÉTODO DE CAPTACIÓN CON MUESTREADORES POR DIFUSIÓN – DESORCIÓN TÉRMICA / CROMATOGRAFÍA DE GASES

MTA/MA – 061/A14



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

Determinación de hidrocarburos aromáticos (Tolueno, Etilbenceno, m-Xileno y Estireno) en aire – Método de captación con muestreadores por difusión - Desorción térmica/ Cromatografía de gases

Autor:

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

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

Edita:

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

C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid

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

www.insht.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSHT

Edición:

Madrid, diciembre 2015

NIPO (en línea): 272-15-070-7

Hipervínculos:

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

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://publicacionesoficiales.boe.es>

Catálogo de publicaciones del INSHT:

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





DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (TOLUENO, ETILBENCENO, m-XILENO Y ESTIRENO) EN AIRE – MÉTODO DE CAPTACIÓN CON MUESTREADORES POR DIFUSIÓN – DESORCIÓN TÉRMICA / CROMATOGRAFÍA DE GASES

Palabras clave: hidrocarburos aromáticos, tolueno, etilbenceno, m-xileno, estireno, 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 hidrocarburos aromáticos presentes en los lugares de trabajo, mediante la captación en un muestreador por difusión conteniendo Tenax TA y análisis por cromatografía de gases.

Siguiendo los criterios indicados en el protocolo de validación del INSHT (11.1) y de acuerdo con lo recogido en la normativa europea sobre la materia (11.2), el método se ha validado en un intervalo de concentraciones que corresponden aproximadamente a la décima parte y al doble del valor límite ambiental de exposición diaria (11.3) para un tiempo de muestreo de cuatro horas. 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 el indicado anteriormente. En cualquier caso, el límite superior del intervalo útil depende del tiempo de muestreo y de la capacidad de captación del muestreador, mientras que el límite inferior depende de una serie de factores tales como blancos de muestra y reactivos, recuperación analítica y nivel de ruido del detector.

Este método de toma de muestras y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de hidrocarburos aromáticos en aire, en tomas de muestras personales y en lugares fijos. Por ello, puede ser utilizado para realizar mediciones de comparación con los valores límite de exposición profesional y mediciones periódicas (11.4 y 11.5). También podría utilizarse para realizar mediciones de evaluación inicial de la concentración media ponderada en el tiempo (11.4).

2 DEFINICIONES

En este método se aplican términos y definiciones provenientes de la norma EN 1540 (11.6) y los que se dan a continuación:

2.1 Muestreador por difusión

Dispositivo capaz de tomar muestras de gases y vapores del ambiente a una velocidad controlada por un proceso físico, tal como la difusión gaseosa a través de orificios, membranas o medios porosos, sin que precise un movimiento forzado del aire a través del muestreador que contiene el adsorbente.

2.2 Caudal de difusión

Constante característica para cada sustancia química y modelo de muestreador, que engloba la constante de diseño geométrico del muestreador y el coeficiente de difusión de la sustancia.

Dimensionalmente tiene unidades de caudal y puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual un muestreo dinámico, realizado durante el mismo período de tiempo, recogería la misma masa de sustancia que el muestreador por difusión.

2.3 Intervalo de medida

Intervalo de concentración para el que la incertidumbre de un método de medida está dentro de los límites especificados.

2.4 Procedimiento de medida

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

2.5 Sesgo

Es la desviación del resultado obtenido aplicando un método de medida con respecto a la concentración de referencia

NOTA:

La concentración de referencia puede ser, por ejemplo, el valor certificado de un material de referencia, la con-

centración de una atmósfera de ensayo patrón o el valor diana de una comparación interlaboratorios.

2.6 Precisión

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

2.7 Límite de detección, LOD

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

NOTA 1:

El límite de detección puede calcularse como tres veces la desviación típica de las medidas del blanco.

NOTA 2:

El límite de detección puede utilizarse como un valor umbral para afirmar la presencia de una sustancia con un nivel de confianza dado.

2.8 Límite de cuantificación, LOQ

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

NOTA 1:

El límite de cuantificación se puede calcular como la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más diez veces la desviación típica de las medidas de un blanco.

NOTA 2:

El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral para garantizar la exactitud de la medida de una sustancia.

2.9 Incertidumbre de medida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de valores que podrían ser razonablemente atribuidos a la concentración de agente químico en aire.

3 FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se capta con un muestreador por difusión, expuesto durante un periodo de tiempo determinado a los hidrocarburos aromáticos presentes en el aire del lugar de trabajo. Los vapores de los hidrocarburos aromáticos migran por difusión a lo largo del muestreador quedando retenidos en un adsorbente.

Los hidrocarburos aromáticos se recuperan mediante desorción térmica de dos etapas y se analizan en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama.

A partir de la cantidad de hidrocarburos aromáticos presente en la muestra y de los caudales de difusión característicos del muestreador utilizado y del tiempo de muestreo se calculan las concentraciones en aire.

4 REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1 Gases

4.1.1 Hidrógeno purificado

4.1.2 Aire sintético puro

4.1.3 Helio

4.1.4 Nitrógeno

4.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

Las indicaciones de peligro asignadas a cada reactivo se recogen en el Reglamento (CE) n° 1272/2008 sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas (11.7).

4.2.1 Tolueno [C₇H₈] N° CAS 108-88-3

PRECAUCIÓN: Sustancia inflamable y tóxica

4.2.2 Etilbenceno [C₈H₁₀] N° CAS 100-41-4

PRECAUCIÓN: Sustancia inflamable y tóxica

4.2.3 m-Xileno [C₈H₁₀] N° CAS 108-38-3

PRECAUCIÓN: Sustancia inflamable y tóxica

4.2.4 Estireno [C₈H₈] N° CAS 100-42-5

PRECAUCIÓN: Sustancia inflamable y tóxica

4.2.5 Metanol [CH₄O] N° CAS 67-56-1 exento de compuestos que coeluyan con los analitos de interés.

PRECAUCIÓN: Sustancia inflamable y tóxica

4.3 Disoluciones

Las disoluciones se preparan en un disolvente que presente una afinidad mucho menor por el adsorbente que los analitos de interés (por ejemplo, metanol para Tenax).

4.3.1 Disolución Primaria. Se prepara dispensando consecutivamente, en un matraz de 5 ml, 125 µl de estireno, 300 µl de m-xileno, 700 µl de etilbenceno y 300 µl de tolueno, y enrasando con metanol. Las concentraciones de cada analito en esta disolución son aproximadamente 23 µg/µl de estireno, 53 µg/µl de m-xileno, 124 µg/µl de etilbenceno y 53 µg/µl de tolueno.

4.3.2 Disoluciones patrón para la calibración. Se preparan, al menos, ocho disoluciones patrón diluyendo dife-

rentes alícuotas de la disolución primaria (véase apartado 4.3.1) en el intervalo de 20 µl a 1000 µl, en diferentes matraces de 5 ml y enrasando con metanol.

5 APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1 Muestreadores por difusión compatibles con el equipo de desorción térmica. Consisten en tubos de acero inoxidable de 89 mm de longitud, 6,4 mm de diámetro externo y 5 mm de diámetro interno, rellenos con Tenax TA de 60/80 mallas. La parte anterior del tubo debe estar marcada para indicar la dirección de muestreo. Internamente debe llevar instalado un fritado metálico a una distancia de 1 cm desde su extremo que, además de servir para retener el adsorbente, establece la longitud de difusión del muestreador.

NOTA 1:

Antes de su uso, comprobar que el nivel de blanco de los muestreadores no supera los límites de detección indicados en el apartado 10.5. Si el nivel de blanco no es aceptable, los muestreadores deberán ser acondicionados térmicamente.

NOTA 2:

Es conveniente que los muestreadores permanezcan con los tapones de cierre (véase apartado 5.1.3) hasta su uso, para prevenir la contaminación del adsorbente.

5.1.2 Tapón de difusión específico para el muestreador utilizado.

5.1.3 Tapón de cierre de bronce o acero inoxidable de ¼ de pulgada equipado con una junta cónica de politetrafluoroetileno.

5.2 Aparatos y material para el análisis

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

5.2.2 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama y una columna cromatográfica de sílice fundida de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno, Elite-VMS con un espesor de 1,4 µm.

5.2.3 Sistema informático para el control instrumental y el tratamiento de señales y datos.

5.2.4 Pipetas y material volumétrico de precisión

5.2.5 Microjeringas de precisión

5.2.6 Inyector de ¼ de pulgada de un cromatógrafo de gases convencional o cualquier otro dispositivo, comercial o no, para facilitar la preparación de los patrones.

6 TOMA DE MUESTRA

6.1 Tiempo de muestreo

El tiempo de muestreo será apropiado para el objeto de la medición y deberá permitir la determinación del analito con una incertidumbre expandida aceptable. Se recomienda un tiempo de muestreo de 4 horas.

6.2 Procedimiento de muestreo

6.2.1 Se retira de la parte anterior del muestreador el tapón de cierre y se sustituye por un tapón de difusión. Hay que asegurarse de que la parte posterior del muestreador permanece cerrada.

6.2.2 Para muestreos personales se coloca el muestreador en la zona respiratoria del trabajador, por ejemplo sujeto a la solapa.

Para mediciones en un punto fijo se debe elegir una localización adecuada para el muestreo (11.5).

6.2.3 Al finalizar la toma de muestra se anota el tiempo transcurrido desde el inicio del muestreo. Se desmonta el tapón de difusión colocando en su lugar el tapón de cierre, para evitar pérdidas o contaminaciones durante su traslado al laboratorio. Se anota la referencia de la muestra y todos los datos relativos al muestreo.

6.2.4 Por cada lote de muestras debe adjuntarse un muestreador en blanco del mismo lote que los utilizados en el muestreo, que será etiquetado como blanco de campo.

6.2.5 Durante el transporte, las muestras no se deben someter a temperaturas elevadas, y debe impedirse el contacto con productos que puedan contener componentes orgánicos volátiles. En cualquier caso, se recomienda enviar los muestreadores en recipientes cerrados herméticamente.

6.2.6 Las muestras se enviarán lo antes posible al laboratorio, pudiéndose almacenar a temperatura ambiente. El análisis se llevará a cabo dentro de los 14 días siguientes a la toma de muestra (véase la tabla A.8 del anexo A).

7 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Preparación de la muestra

Se sustituyen los tapones de cierre de los muestreadores por los tapones de análisis del equipo de desorción térmica utilizado. Se colocan los muestreadores en el equipo de forma que la desorción se realice en sentido contrario a como se realizó la toma de muestra.

7.2 Condiciones de análisis

7.2.1 Condiciones de desorción térmica

Las condiciones de desorción indicadas en este método están fijadas para que la recuperación de los analitos,

tanto de los muestreadores (1ª etapa) como de la trampa (2ª etapa), sea total.

Las condiciones para la desorción en dos etapas son las siguientes:

Gas portador helio		Modo operación: caudal	
Temperatura de la línea de transferencia	100 °C		
Temperatura de la válvula	250 °C		
1ª Etapa de desorción			
Temperatura del horno	250 °C		
Tiempo de desorción	5 min		
Temperatura de la trampa	-30 °C		
Caudal de desorción del muestreador	85 ml/min	trampa fría	10 ml/min
		divisor de flujo	75 ml/min
2ª Etapa de desorción			
Temperatura de la trampa	250 °C		
Tiempo de desorción	1 min		
Caudal desorción de la trampa fría	21 ml/min	columna	1 ml/min
		divisor de flujo	20 ml/min

7.2.2 Condiciones cromatográficas. Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo de gases son las siguientes:

Temperatura del horno	100 °C
Temperatura del detector	250 °C
Gas portador helio	1 ml/min
Hidrógeno	40 ml/min
Aire sintético	400 ml/min

7.3 Análisis de la muestra

Los patrones, las muestras y los blancos se analizan en las condiciones descritas en el apartado 7.2. Las áreas de los picos cromatográficos correspondientes a los analitos se miden con el sistema informático de tratamiento de datos.

7.4 Calibración

7.4.1 Patrones de calibración

Los patrones consisten en muestreadores por difusión, similares a los utilizados en la toma de muestra (véase apartado 5.1.1), preparados por adición de una alícuota de 5 µl de las distintas disoluciones patrón (véase apartado 4.3.2) para cubrir el intervalo de aplicación del método:

Tolueno	1 µg/muestra a 55 µg/muestra
Etilbenceno	2 µg/muestra a 125 µg/muestra
m-Xileno	1 µg/muestra a 55 µg/muestra
Estireno	0,4 µg/muestra a 25 µg/muestra

El procedimiento de preparación utilizado es el siguiente: se conecta el muestreador, en el mismo sentido

que el correspondiente al muestreo, en un inyector de ¼ de pulgada de un cromatógrafo de gases convencional, mediante una tuerca de bronce y 2 o-rings de goma de ¼ de pulgada para asegurar su hermeticidad, mientras se hace circular un gas inerte (nitrógeno) a un caudal de 60 ml/min. Después de la inyección de la alícuota de 5 µl de la disolución patrón correspondiente, el muestreador se mantiene conectado en el inyector durante 3 minutos para asegurarse el purgado del exceso del disolvente (metanol). Finalmente, el muestreador se desconecta del inyector y se cierra con los tapones de cierre. Los patrones deben permanecer cerrados hasta su análisis.

La cantidad de cada analito en los patrones se calcula a partir de la concentración de la disolución patrón y el volumen de la alícuota dispensada.

Los patrones de calibración se deben preparar por triplicado en, al menos, ocho niveles de concentración diferentes que abarquen el intervalo de aplicación.

NOTA:

La adición a los muestreadores de alícuotas de 5µl representa una óptima solución de compromiso entre la variabilidad de las dispensaciones y la eficacia del purgado del exceso de disolvente.

7.4.2 Función de calibración

Para cada hidrocarburo aromático se establece la función de calibración, en función de la masa (m) y de la respuesta analítica (área del pico cromatográfico) de acuerdo con la ecuación (1):

$$A = a \times m + b \quad (1)$$

siendo:

- A el área obtenida en el análisis de cada muestreador patrón;
- a la pendiente de la recta de calibración;
- m la masa, en mg, de analito en cada muestreador patrón; y
- b la ordenada en el origen de la recta de calibración.

NOTA 1:

Una vez comprobado que la calibración es lineal en el intervalo de aplicación del método, se puede utilizar una función de calibración, con al menos tres patrones, en un intervalo reducido, por ejemplo entre el 50% y el 150% de la concentración esperada (11.8).

NOTA 2:

Un método alternativo para la preparación de la calibración es el control gravimétrico de las mediciones volumétricas, ya que corrige las principales fuentes de error de dichas mediciones. En el anexo B se describe, a nivel informativo, un ejemplo detallado para el establecimiento de la función de calibración utilizando el control gravimétrico.

7.5 Recuperación analítica

No aplicable (véase apartado 10.4).

8 CONTROL DE CALIDAD

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

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

9 CÁLCULOS

9.1 Determinación de la cantidad de analito en la muestra

La cantidad de analito en la muestra, en mg, se obtiene interpolando el valor del área en la recta de calibrado establecida en el apartado 7.4.

9.2 Determinación de la concentración de analito en aire

Se calcula la concentración de analito en aire, en miligramos por metro cúbico, de acuerdo con la ecuación (2):

$$C = \frac{m}{Q_d \times t_m} \times 10^6 \quad (2)$$

siendo:

- C la concentración de analito, en mg/m³, en aire;
- m la cantidad de analito, en mg, en la muestra;
- Q_d del caudal de difusión, en ml/min, del analito; y
- t_m es el tiempo de muestreo, en minutos.

Si se desea obtener la concentración en aire expresada en mililitros por metro cúbico (ppm), se aplica la expresión (3):

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

siendo:

- C la concentración, en mg/m³, en aire;
- P la presión, en kPa (10³ N/m²), del aire;
- t la temperatura, en °C, del aire;
- M el peso molecular, en g/mol, del analito; y
- 24,0 el volumen molar a 20 °C y 101,3 kPa.

9.3 Expresión del resultado final

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

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

siendo:

- C la concentración de analito en aire, en mg/m³;
- U la incertidumbre expandida, en %; y
- K el factor de cobertura para un nivel de confianza dado (k = 2 supone un nivel de confianza del 95%).

NOTA:

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

10 CARACTERÍSTICAS DE FUNCIONAMIENTO DEL MÉTODO

Las características de funcionamiento del método se han estimado a partir de los datos obtenidos en la validación del mismo (véase el anexo A) utilizando muestreadores por difusión expuestos en atmósferas de hidrocarburos aromáticos.

10.1 Los intervalos de aplicación para los cuales ha sido validado el método son:

Tolueno	18 mg/m ³ a 380 mg/m ³
Etilbenceno	36 mg/m ³ a 730 mg/m ³
m-Xileno	21 mg/m ³ a 438 mg/m ³
Estireno	9 mg/m ³ a 180 mg/m ³

10.2 El tiempo de muestreo recomendado es de cuatro horas, aunque puede utilizarse para tiempos de exposición entre 30 minutos y seis horas.

10.3 Los caudales de difusión establecidos experimentalmente, en el intervalo de velocidades de aire ambiente entre 0,2 m/s y 2 m/s, son:

Tolueno	0,417 ml/min
Etilbenceno	0,413 ml/min
m-Xileno	0,410 ml/min
Estireno	0,442 ml/min

10.4 Al realizarse la calibración con muestreadores patrón, la recuperación analítica está incluida en la calibración y, por tanto, no es necesaria ninguna corrección adicional en los resultados de las muestras analizadas.

10.5 Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico estimados siguiendo el criterio de la IUPAC (11.9), como tres y diez veces respectivamente la desviación típica de los resultados obtenidos del análisis de diez muestreadores adicionados con cantidades próximas a los límites de detección esperados, son:

	LOD (µg/muestra)	LOQ (µg/muestra)
Tolueno	0,023	0,075
Etilbenceno	0,022	0,073
m -Xileno	0,030	0,101
Estireno	0,025	0,082

10.6 La incertidumbre expandida asociada a la medida de la concentración de los hidrocarburos aromáticos en aire en el intervalo de aplicación del método es:

Tolueno	U = ± 22% (k = 2)
Etilbenceno	U = ± 16% (k = 2)
m -Xileno	U = ± 19% (k = 2)
Estireno	U = ± 19% (k = 2)

11 BIBLIOGRAFÍA

11.1 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por difusión". MTA/PV - II (3) / 12.

11.2 UNE EN 838. "Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por difusión. Requisitos y métodos de ensayo".

11.3 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. "Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España." Ministerio de Empleo y Seguridad Social.

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

11.5 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".

11.6 UNE – EN 1540. "Exposición en el lugar de trabajo – Terminología".

11.7 Reglamento (CE) 1272/2008 sobre "clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas" (Reglamento CLP).

11.8 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis". Technical Report. Pure Appl. Chem. Vol 74, N° 5, pp 835-855, 2002.

11.9 CURRIE, L. A. "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities" (IUPAC Recommendations 1995) Pure & Appl Chem, 6, 10, 1995, pp 1699 – 1723.

11.10 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Criterios y Recomendaciones. CR 05/2009 "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Aspectos generales".

11.11 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Criterios y Recomendaciones. CR 07/2011 "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Incertidumbre de medida de gases y vapores. Parte 2 – Muestreo por difusión y desorción térmica".

11.12 Comité Europeo de Normalización (CEN). Project BC/CEN/ENTR/000/2002-16—Analytical Methods for Chemical Agents—Final Report, Sankt Augustin, Germany, 27 June 2005. Brussels: CEN, 2005.

ANEXO A

Resumen de los datos de validación

La validación del método se ha llevado a cabo siguiendo los criterios establecidos en el "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por difusión" (11.1), y el contenido de la normativa sobre el funcionamiento general de los procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por difusión (11.2).

Para la validación se ha utilizado una instalación de atmósferas controladas que permite realizar los ensayos a diferentes niveles de concentración, temperatura y humedad. La generación de la atmósfera de ensayo se ha llevado a cabo utilizando un sistema dinámico de inyección de una mezcla de los hidrocarburos aromáticos en una corriente de aire. Los muestreadores utilizados en esta validación están comercializados por Perkin Elmer (N9307054).

A continuación se muestran los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos en el proceso de validación.

A.1 Determinación del intervalo óptimo de la velocidad del aire para el muestreo

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 1 VLA-ED
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire (50 ± 5) %
- Temperatura del aire (20 ± 2) °C
- Velocidad del aire 0,2 m/s, 0,5 m/s, 1,5 m/s y 2,5 m/s

La tabla A.1 muestra, para cada analito y velocidad del aire ensayada, el valor medio de la recuperación de los muestreadores replicados.

Tabla A.1

Intervalo óptimo de la velocidad del aire

Velocidad del aire (m/s)	Tolueno R (%)	Etilbenceno R (%)	m-Xileno R (%)	Estireno R (%)
0,2	95,1	93,8	93,4	90,9
0,5	97,0	95,7	95,3	92,3
1,5	97,0	96,0	95,7	93,8
2,5	107,8	109,8	110,0	108,5

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de los muestreadores replicados y la concentración generada en la atmósfera.

Los resultados mostrados indican que el intervalo óptimo de velocidades es el comprendido entre 0,2 m/s y 2 m/s. Para el resto de los ensayos llevados a cabo en el proceso de validación, la velocidad del aire en la atmósfera de ensayo está comprendida en dicho intervalo.

A.2 Determinación del caudal de difusión

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 1 VLA-ED
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire (50 ± 5) %
- Temperatura del aire (20 ± 2) °C

La tabla A.2 muestra, para cada analito, el valor experimental del caudal de difusión calculado como el valor medio de los resultados obtenidos.

Tabla A.2
Caudal de difusión

Compuesto	C (mg/m ³)	n	Q _d (ml/min)	CV (%)
Tolueno	191,43	6	0,417	2,57
Etilbenceno	362,37		0,413	3,18
m-Xileno	225,36		0,410	3,24
Estireno	92,51		0,442	3,44

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;
n número de muestreadores replicados;
Q_d Caudal de difusión; y
CV Coeficiente de variación.

A.3 Efecto del tiempo de muestreo

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 1 VLA-ED
- Tiempo de muestreo 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4h, 5 h y 6h
- Humedad relativa del aire (50 ± 5) %
- Temperatura del aire (20 ± 2) °C

La tabla A.3 muestra, para cada analito y tiempo de muestreo, los resultados obtenidos.

Tabla A.3
Efecto del tiempo de muestreo

Compuesto	C (mg/m ³)	t _m (h)	C _R (mg/m ³)	n	CV (%)	R (%)
Tolueno	187,40	0,5	185,71	6	2,28	99,1
Etilbenceno	353,76		353,09		2,29	99,8
m-Xileno	218,17		214,28		2,40	98,2
Estireno	89,14		86,13		2,91	96,6
Tolueno	187,61	1	190,80	6	5,21	101,7
Etilbenceno	343,87		346,88		5,45	100,9
m-Xileno	219,05		220,63		5,53	100,7
Estireno	88,79		87,70		5,40	98,8
Tolueno	187,61	2	182,84	6	7,38	97,5
Etilbenceno	343,87		339,71		7,33	98,8
m-Xileno	219,05		217,13		7,38	99,4
Estireno	88,79		87,65		7,02	98,7
Tolueno	187,61	3	187,57	6	3,58	100,0
Etilbenceno	343,87		353,15		3,62	102,7
m-Xileno	219,05		227,82		3,65	104,0
Estireno	88,79		92,90		3,67	104,6

Compuesto	C (mg/m ³)	t _m (h)	C _R (mg/m ³)	n	CV (%)	R (%)
Tolueno	191,43	4	191,43	6	2,57	100,0
Etilbenceno	362,37		362,37		3,18	100,0
m-Xileno	225,36		225,36		3,24	100,0
Estireno	92,51		92,51		3,44	100,0
Tolueno	184,03	5	188,97	6	2,21	102,7
Etilbenceno	347,41		355,13		2,09	102,2
m-Xileno	214,26		219,06		2,13	102,2
Estireno	87,54		88,50		2,11	101,1
Tolueno	181,81	6	172,64	6	1,61	95,0
Etilbenceno	343,19		332,83		1,12	97,0
m-Xileno	217,57		211,78		1,11	97,3
Estireno	85,81		81,36		0,84	94,8

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

t_m Tiempo de muestreo, en horas; y

C_R Concentración media de los muestreadores replicados.

A.4 Difusión reversa

Para determinar el sesgo asociado con la difusión reversa, se han expuesto dos series de seis muestreadores cada serie, en una atmósfera generada bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 2 VLA-ED
- Tiempo de muestreo 30 minutos
- Humedad relativa del aire (80 ± 5) %
- Temperatura del aire (20 ± 2) °C

Finalizado el periodo de exposición se taponan una de las series y la otra se expone a aire limpio durante 3 h 30 min en una atmósfera exenta del contaminante.

La tabla A.4 muestra los resultados obtenidos para cada analito.

La tabla A.4

Sesgo debido a la difusión reversa

Compuesto	C _R ⁽¹⁾ (mg/m ³)	n	CV (%)	C _R ⁽²⁾ (mg/m ³)	n	CV (%)	Sesgo (%)
Tolueno	396,68	6	3,86	366,61	6	2,01	-7,56
Etilbenceno	762,72		3,91	710,49		2,41	-6,85
m-Xileno	465,15		4,07	433,46		2,29	-6,81
Estireno	188,69		4,84	178,90		3,19	-5,19

C_R⁽¹⁾ Concentración media recuperada de los muestreadores expuestos 30 minutos; y

C_R⁽²⁾ Concentración media recuperada de los muestreadores expuestos 30 minutos y 210 minutos a aire limpio.

A.5 Influencia de la concentración

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 1/10 VL, 1/2 VL, 1 VL y 2 VL
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire $(50 \pm 5) \%$
- Temperatura del aire $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$

La tabla A.5 muestra, para cada analito y concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.5
Efecto de la concentración

Compuesto	C (mg/m ³)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tolueno	371,73	6	352,94	2,81	94,9
Etilbenceno	729,88		706,57	2,93	96,8
m-Xileno	437,9		426,01	2,93	97,3
Estireno	179,13		176,55	2,95	98,6
Tolueno	191,43	6	191,43	2,57	100,0
Etilbenceno	362,37		362,37	3,18	100,0
m-Xileno	225,36		225,36	3,24	100,0
Estireno	92,51		92,51	3,44	100,0
Tolueno	95,31	6	96,15	1,95	100,9
Etilbenceno	182,86		182,74	1,80	99,9
m-Xileno	113,36		111,90	1,85	98,7
Estireno	45,51		44,47	2,93	97,7
Tolueno	18,21	6	20,33	2,42	111,6
Etilbenceno	35,85		37,42	2,30	104,4
m-Xileno	21,47		23,35	2,26	108,7
Estireno	8,68		9,24	3,44	106,5

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de los muestreadores replicados; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de los muestreadores replicados y la concentración generada en la atmósfera.

A.6 Influencia de la temperatura

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 2 VLA
- Tiempo de muestreo 4h
- Humedad relativa del aire $(50 \pm 5) \%$
- Temperatura del aire $(15 \pm 2) ^\circ\text{C}$ y $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$

La tabla A.6 muestra, para cada analito y temperatura, los resultados obtenidos.

Tabla A.6
Efecto de la temperatura

Compuesto	C (mg/m ³)	T ^a (°C)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tolueno	368,31	14,8	6	339,90	2,81	92,3
Etilbenceno	700,66			650,50	2,78	92,8
m-Xileno	432,71			403,69	2,76	93,3
Estireno	173,98			164,34	2,82	94,5
Tolueno	382,34	29,0	6	339,87	1,95	88,9
Etilbenceno	727,35			669,84	1,74	92,1
m-Xileno	449,19			416,41	1,73	92,7
Estireno	180,61			170,74	1,71	94,5

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

T Temperatura de la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de los muestreadores replicados; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de los muestreadores replicados y la concentración generada en la atmósfera.

A.7 Influencia de la humedad relativa del aire

Se han expuesto seis muestreadores en una atmósfera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de cada hidrocarburo 0,1 VL y 2 VL
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire (20 ± 5) % y (80 ± 5) %
- Temperatura del aire (20 ± 2) °C

La tabla A.7 muestra, para cada analito y combinación concentración/humedad, los resultados obtenidos.

Tabla A.7
Efecto de la humedad

Compuesto	C (mg/m ³)	HR (%)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tolueno	364,96	80,1	6	352,77	3,07	96,7
Etilbenceno	701,72			691,48	3,03	98,5
m-Xileno	427,95			424,27	3,01	99,1
Estireno	173,60			173,28	3,06	99,8
Tolueno	19,13	81,8	6	21,22	3,50	110,9
Etilbenceno	36,99			39,38	3,36	106,5
m-Xileno	23,11			24,81	3,40	107,4
Estireno	9,39			9,83	3,78	104,7
Tolueno	368,28	21,8	6	339,62	2,58	92,2

Compuesto	C (mg/m ³)	HR (%)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Etilbenceno	719,74	21,8	6	673,02	2,57	93,5
m-Xileno	436,80			409,00	2,93	93,6
Estireno	177,47			169,11	2,98	95,3
Tolueno	18,63	22,0	6	21,30	2,11	114,3
Etilbenceno	35,86			38,94	2,28	108,6
m-Xileno	22,15			24,25	2,27	109,5
Estireno	8,82			9,59	2,89	108,7

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

HR Humedad relativa de la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de los muestreadores replicados; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de los muestreadores replicados y la concentración generada en la atmósfera.

En las condiciones de humedad relativa del 80 %, se han expuesto seis muestreadores más a una concentración de 0,1 VL y otros seis muestreadores a una concentración de 2 VL. Estos muestreadores se conservan a temperatura ambiente y se analizan al cabo de 14 días.

A.8 Efecto del almacenamiento

Este ensayo forma parte del ensayo descrito en el apartado A.7.

La tabla A.8 muestra, para cada analito y concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.8

Efecto del almacenamiento

Compuesto	C _R ⁽¹⁾ (mg/m ³)	n	C _R ⁽²⁾ (mg/m ³)	n	Dif. (%)
Tolueno	352,77	6	349,05	5	- 1,05
Etilbenceno	691,48		665,90		- 3,70
m-Xileno	424,27		407,47		- 3,96
Estireno	173,28		165,75		- 4,35
Tolueno	21,22	6	20,60	6	- 2,92
Etilbenceno	39,38		37,67		- 4,34
m-Xileno	24,81		23,68		- 4,55
Estireno	9,83		9,38		- 4,59

C_R⁽¹⁾ Concentración media recuperada de los muestreadores analizados inmediatamente (véase apartado A.7);

C_R⁽²⁾ Concentración media recuperada de los muestreadores analizados al cabo de 15 días almacenados a temperatura ambiente; y

Dif Diferencia, en %, entre la recuperación media de los muestreadores analizados después del periodo de almacenamiento y los analizados inmediatamente.

A.9 Cálculo de la incertidumbre de medida

Las principales componentes de incertidumbre en la medida de la concentración de hidrocarburos aromáticos en aire

utilizando para la toma de muestra un muestreador por difusión son las asociadas al volumen de aire muestreado (caudal de difusión y tiempo de muestreo), a la determinación de la masa analizada (patrones de calibración, ajuste de la función de calibración, deriva instrumental, precisión analítica), a la recuperación analítica y a los factores de influencia (difusión reversa, tiempo de muestreo, temperatura y humedad del aire muestreado, concentración del agente químico y almacenamiento) que contribuirán de forma significativa a la incertidumbre de medida.

La tabla A.9 recoge, para cada hidrocarburo aromático, la incertidumbre de medida obtenida en la validación del MTA. Las fórmulas de cálculo de la incertidumbre asociada a cada una de las componentes están recogidas en el "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por difusión" (11.1).

Tabla A.9

Incertidumbre de medida obtenida en la validación del MTA

Componente de incertidumbre	TOLUENO	ETIL BENCENO	m-XILENO	ESTIRENO	Observaciones
Volumen de aire muestreado					
Caudal de difusión	1,05%	1,30%	1,32%	1,40%	Resultados del ensayo A.2
Tiempo de muestreo	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	muestreos > 2 h
Determinación de la masa analizada					
Patrones de calibración	0,63%	0,63%	0,63%	0,63%	
Función de calibración	2,00%	2,00%	2,00%	2,00%	
Deriva instrumental	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	Calibración preparada cada vez que se analizan muestras.
Precisión analítica	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	Incluida en la precisión del método
Factores de influencia					
Tiempo de muestreo	4,52%	3,31%	3,82%	5,67%	Resultados del ensayo A.3
Difusión reversa	4,36%	3,95%	3,93%	2,99%	Resultados del ensayo A.4
Sesgo del método	2,32%	1,87%	2,07%	1,97%	Resultados del ensayo A.5
Precisión del método	7,24%	3,92%	5,63%	4,93%	Resultados del ensayo A.5
Temperatura	1,96%	0,43%	0,34%	0,46%	Resultados del ensayo A.6
Humedad	2,78%	3,11%	3,39%	2,74%	Resultados del ensayo A.7
Almacenamiento y transporte	1,69%	2,51%	2,62%	2,65%	Resultados del ensayo A.8
Incertidumbre combinada (u_c)	11%	8%	9%	9%	
Incertidumbre expandida U ($k = 2$)	22%	16%	19%	19%	

NOTA:

El documento del INSHT Criterios y Recomendaciones CR-07/2011 (11.11) recoge directrices para la determinación de la incertidumbre de la medida de agentes químicos captados en un muestreo por difusión y análisis por cromatografía de gases con desorción térmica y expone un ejemplo de cálculo de la incertidumbre de medida de la concentración de un agente químico.

ANEXO B (Informativo)**Función de la calibración**

En este anexo se describe un ejemplo detallado de la preparación de la función de calibración para el análisis de las muestras de los ensayos de validación. La disolución primaria y las disoluciones patrón se han preparado con control gravimétrico, en una balanza analítica con resolución de $\pm 1 \mu\text{g}$, de las dispensaciones volumétricas. Para ello se han utilizado viales de vidrio de 2 ml de capacidad y tapones de sellado de aluminio con junta de goma recubierta de politetrafluoroetileno.

B.1 Disolución primaria, preparada de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se pesa un vial vacío con un tapón de aluminio sin sellar.
- Se añade el metanol, se cierra el vial y se vuelve a pesar.
- A través del tapón se añade la alícuota correspondiente de cada analito, en orden inverso a su volatilidad, y se pesa cada dispensación.

La concentración de cada analito, en mg/g, en la disolución primaria, es la siguiente:

		Masa (g)	Concentración (C_{analito}) (mg/g)
Peso vial vacío	2,999805 g		
+ 0,7 ml MeOH	3,555408 g	0,555603	
+ 25 μl Estireno	3,578066 g	0,022658	28,158
+ 60 μl m-Xileno	3,630597 g	0,052531	65,283
+ 140 μl Etilbenceno	3,752262 g	0,121665	151,198
+ 60 μl Tolueno	3,804477 g	0,052215	64,890
	Total	0,804672	

B.2 Disoluciones patrón, preparadas de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se pesa un vial vacío con un tapón de aluminio sin sellar.
- Se añade 1 ml metanol, se cierra el vial y se vuelve a pesar.
- A través del tapón se añade la alícuota correspondiente de la disolución primaria y se pesa de nuevo.

La concentración de cada disolución, en mg de disolución primaria por gramo de disolución patrón, es la siguiente:

Alícuota de disolución primaria	Masa alícuota (g)	Masa total (g)	Concentración (C_{dp}) (mg/g)
4 μl	0,003211	0,801793	4,005
7 μl	0,005695	0,805703	7,068
10 μl	0,008173	0,81027	10,087
15 μl	0,012132	0,812801	14,927
20 μl	0,01662	0,818562	20,304
25 μl	0,020161	0,823283	24,440
50 μl	0,040758	0,843682	48,310
100 μl	0,082016	0,885635	92,607
250 μl	0,203975	0,99586	204,823

B.3 Patrones de calibración. Los muestreadores patrón se han preparado por adición de una alícuota de 5 µl de la disolución patrón correspondiente. La cantidad adicionada de cada disolución patrón se ha calculado a partir de la masa de la alícuota dispensada, asumida como el peso medio de seis dispensaciones realizadas en condiciones de repetibilidad.

A la vista de los resultados obtenidos se ha considerado que la densidad de las diferentes disoluciones patrón es la misma, por lo que se asume como masa dispensada para todos los patrones el valor medio de todas las determinaciones.

Alícuota de disolución patrón	Masa media alícuota (g)	CV (%)
4 µl	0,003950	0,591
7 µl	0,003951	0,436
10 µl	0,003955	0,733
15 µl	0,003975	0,210
20 µl	0,003972	0,185
25 µl	0,003951	0,962
50 µl	0,003983	0,214
100 µl	0,003970	0,352
250 µl	0,003980	0,652
$m_{\text{alícuota}}$	0,003964	0,571

La cantidad de cada analito en los patrones de calibración se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

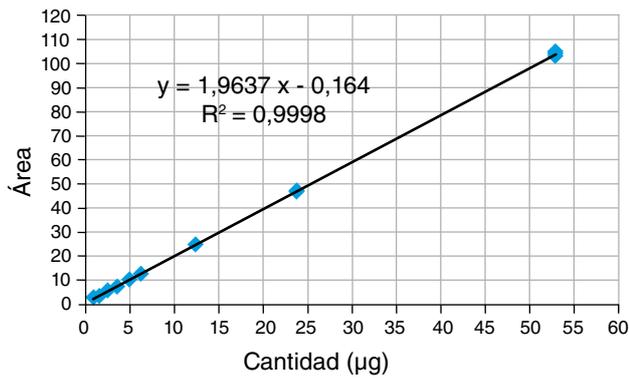
$$m_{\text{analito}} = C_{\text{analito}} \times C_{\text{dp}} \times m_{\text{alícuota}}$$

siendo:

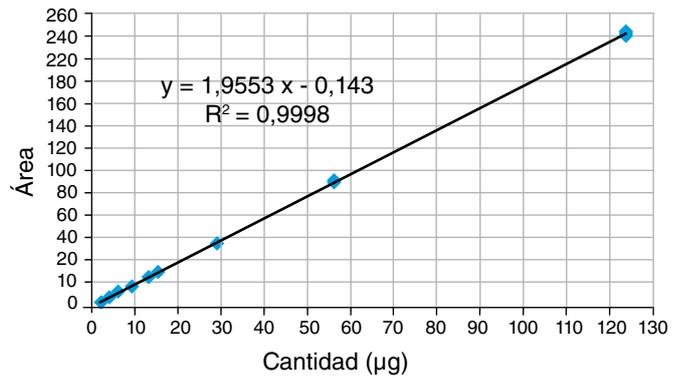
- m_{analito} la cantidad de analito en el patrón, en µg;
 C_{analito} la concentración de analito en la disolución primaria, en mg/g;
 C_{dp} la concentración de disolución patrón, en mg/g; y
 $m_{\text{alícuota}}$ el peso medio de la alícuota dispensada, en g.

B.4 Función de calibración. Los patrones se preparan por triplicado y se analizan en las condiciones descritas en el apartado 7. Se establece la función de calibración representando la respuesta instrumental obtenida (área) frente a la cantidad de analito (m) en el patrón.

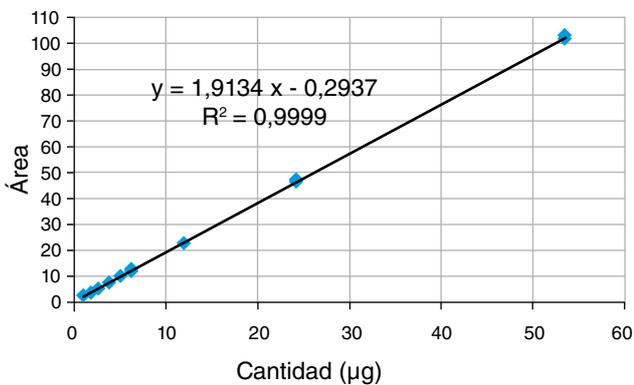
TOLUENO



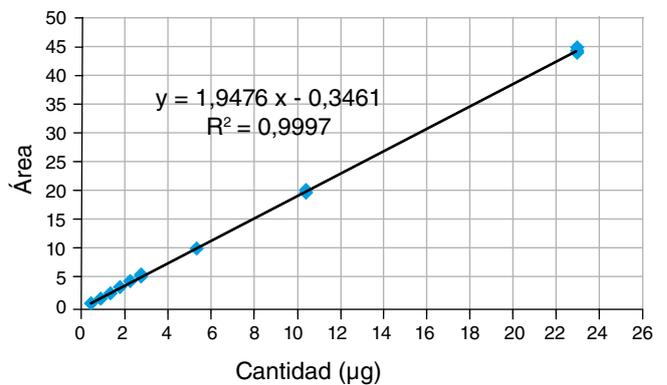
ETILBENCENO



m-XILENO



ESTIRENO





MTA-MA-061/A14



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO