

**DETERMINACIÓN DE BENCENO EN AIRE.
MÉTODO DE CAPTACIÓN CON MUESTREADORES
POR DIFUSIÓN, DESORCIÓN TÉRMICA
Y CROMATOGRAFÍA DE GASES**

MTA/MA – 066/A19



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO, MIGRACIONES
Y SEGURIDAD SOCIAL

 **insst**

Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo

Título:

MTA/MA-066/A19. Determinación de benceno en aire. Método de captación con muestreadores por difusión, desorción térmica y cromatografía de gases

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

C/ Torrelaguna 73, 28027 Madrid

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

www.insst.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

Edición:

Madrid, diciembre 2019

NIPO (en línea): 871-19-139-8

Hipervínculos:

El INSST 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 INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija

**Catálogo de publicaciones de la
Administración General del Estado:**

<http://cpage.mpr.gob.es>

Catálogo de publicaciones del INSST:

<http://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>



**DETERMINACIÓN DE BENCENO EN AIRE.
MÉTODO DE CAPTACIÓN CON
MUESTREADORES POR DIFUSIÓN, DESORCIÓN
TÉRMICA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES**

ÍNDICE

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	7
2. DEFINICIONES.....	7
2.1. Blanco de campo.....	7
2.2. Blanco de laboratorio	8
2.3. Muestreador por difusión	8
2.4. Caudal de difusión.....	8
2.5. Intervalo de medida.....	8
2.6. Procedimiento de medida	8
2.7. Sesgo	8
2.8. Precisión.....	9
2.9. Límite de detección, LOD (limit of detection)	9
2.10. Límite de cuantificación, LOQ (limit of quantification)	9
2.11. Incertidumbre de medida	9
3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO	9
4. REACTIVOS Y PRODUCTOS	10
4.1. Gases	10
4.2. Reactivos.....	10
5. APARATOS Y MATERIAL	10
5.1. Aparatos y material para la toma de muestra.....	10
5.2. Aparatos y material para el análisis	11
6. TOMA DE MUESTRA.....	11
6.1. Tiempo de muestreo	11
6.2. Procedimiento de muestreo	11
7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS.....	12
7.1. Preparación de la muestra	12
7.2. Condiciones de análisis	12
7.3. Análisis de la muestra	13
7.4. Calibración.....	14
7.5. Recuperación analítica	15

8. CONTROL DE CALIDAD	15
9. CÁLCULOS	15
9.1. Determinación de la cantidad de analito en la muestra	15
9.2. Determinación de la concentración de analito en aire	15
9.3. Expresión del resultado final.....	16
10. CARACTERÍSTICAS DE FUNCIONAMIENTO DEL MÉTODO	17
11. BIBLIOGRAFÍA	18
ANEXO A	
RESUMEN DE LOS DATOS DE VALIDACIÓN	19
A.1. Influencia de la velocidad del aire.....	19
A.2. Determinación del caudal de difusión	19
A.3. Influencia del tiempo de exposición	20
A.4. Difusión reversa.....	21
A.5. Influencia de la concentración de exposición	21
A.6. Influencia de la temperatura de la atmósfera.....	21
A.7. Influencia de la humedad de la atmósfera	22
A.8. Estabilidad y conservación de las muestras	23
A.9. Incertidumbre de medida.....	23
ANEXO B	
EJEMPLO DE CURVA DE CALIBRADO	25

1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de concentraciones de vapores de benceno en el aire de los lugares de trabajo, mediante la captación en un muestreador por difusión conteniendo como adsorbente Tenax TA y análisis por desorción térmica y cromatografía de gases.

Siguiendo los criterios indicados en el protocolo de validación del INSST (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 benceno en aire, en tomas de muestras personales y en lugares fijos. Por ello, puede ser utilizado para realizar mediciones de comparación con el valor 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).

Se considera interferencia cualquier otro compuesto orgánico, que presente el mismo tiempo de retención que el compuesto a analizar o un tiempo próximo, en las condiciones de operación descritas en este método. Estas interferencias pueden minimizarse seleccionando las condiciones y columnas cromatográficas adecuadas.

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 Blanco de campo

Elemento de retención sin usar, tomado del mismo lote utilizado para el muestreo y tratado de la misma forma que los elementos de retención que se usan en el muestreo, excepto que no se utiliza para recoger muestras.

NOTA 1. El blanco de campo se lleva al lugar de muestreo, se monta en el muestreador, cuando proceda, y se vuelve a llevar al laboratorio de la misma forma que las muestras.

NOTA 2. Los resultados de análisis de los blancos de campo se utilizan para identificar la contaminación de la muestra que proviene de la manipulación en campo y durante el transporte.

2.2 Blanco de laboratorio

Elemento de retención sin usar, tomado del mismo lote utilizado para el muestreo pero que se deja en el laboratorio.

NOTA. Los resultados de análisis de los blancos de laboratorio se utilizan para corregir los resultados de la muestra con respecto a la contaminación por un analito y/o interferencias.

2.3 Muestreador por difusión

Muestreador pasivo que recoge gases, vapores o partículas en suspensión en el aire a una velocidad controlada por un proceso físico, tal como la difusión, a través de una capa de aire estática y/o la permeación a través de una membrana.

2.4 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.

2.5 Intervalo de medida

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

2.6 Procedimiento de medida

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

NOTA. Un procedimiento de medida normalmente incluye la preparación del muestreo, el muestreo, el transporte y el almacenamiento, la preparación de las muestras para el análisis y el análisis.

2.7 Sesgo

Diferencia entre la esperanza matemática de un resultado de ensayo o de medida y el valor verdadero.

NOTA 1. El sesgo es el error no aleatorio total por oposición al error aleatorio. Puede haber uno o más componentes de error no aleatorio que contribuyan al sesgo. Una mayor diferencia sistemática respecto al valor verdadero se refleja como un valor del sesgo mayor.

NOTA 2. En la práctica, el valor de referencia aceptado sustituye al valor verdadero. El valor de referencia aceptado (véase la definición en la Norma ISO 3534-2) puede ser, por ejemplo, el valor certificado de un material de referencia, la concentración de una atmósfera de ensayo patrón o el valor diana de una comparación interlaboratorios.

2.8 Precisión

Proximidad de acuerdo entre resultados de ensayo/medida independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

2.9 Límite de detección, LOD (limit of detection)

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

NOTA 1. El LOD se puede utilizar como un valor umbral para afirmar la presencia de una sustancia con un nivel de confianza dado.

2.10 Límite de cuantificación, LOQ (limit of quantification)

La 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 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.

2.11 Incertidumbre de medida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

3 FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se recoge utilizando un muestreador por difusión, expuesto durante un periodo de tiempo determinado al benceno presente en el aire del lugar de trabajo. El vapor del benceno migra por difusión a lo largo del muestreador quedando retenido en un adsorbente.

El benceno se recupera mediante desorción térmica de dos etapas y se analiza en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama.

A partir de la cantidad de benceno presente en la muestra, del caudal de difusión característico del muestreador utilizado y del tiempo de muestreo, se calcula la concentración 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 como mínimo de calidad analítica. La pureza del benceno debe ser superior al 99,9%.

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 Benceno [C₆H₆] N° CAS 71-43-2

PRECAUCIÓN: PUEDE PROVOCAR CÁNCER Y DEFECTOS GENÉTICOS.

Indicaciones de peligro: H225, H350, H340, H372, H304, H319, H315.

4.2.2 Metanol [CH₄O] N° CAS 67-56-1 exento de compuestos que coeluyan con el analito de interés.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA MUY INFLAMABLE Y TÓXICA.

Indicaciones de peligro: H225, H331, H311, H301, H370.

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 hay que 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 0,32 mm de diámetro interno, Elite-WAX con un espesor de 1 μm , o similar, capaz de separar el analito de interés.

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, tan cerca de la nariz y la boca como sea razonablemente posible, por ejemplo, sujeto a la solapa. Para mediciones en un punto fijo se debe elegir una localización adecuada para el muestreo. Se anota la hora de comienzo de la toma de muestra.

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 tomadas en las mismas condiciones se adjuntarán uno o dos blancos 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.6 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 del analito, 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:

Tabla 1 Condiciones de desorción

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 l/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. El área del pico cromatográfico correspondiente al analito de interés se mide 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 las distintas disoluciones patrón para cubrir el intervalo de aplicación del método: 0,04 µg/muestra a 0,8 µg/muestra de benceno.

Por ejemplo, se prepara una disolución primaria dispensando en un matraz de 5 ml 10 µl de benceno y enrasando con metanol u otro disolvente que presente una afinidad mucho menor por el adsorbente que el benceno.

A continuación se preparan siete disoluciones patrón diluyendo diferentes alícuotas de la disolución primaria en el intervalo de 20 µl a 500 µl, en diferentes matraces de 5 ml y enrasando con metanol.

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. Se inyecta una alícuota de 5 µl de la disolución patrón correspondiente, manteniendo conectado el muestreador 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 analito en los patrones se calcula a partir de la concentración de la disolución patrón y el volumen de la alícuota dispensada.

Se recomienda que los patrones de calibración se preparen por triplicado en, al menos, seis niveles de concentración diferentes que abarquen el intervalo de aplicación.

NOTA. La adición a los muestreadores de alícuotas de 5 µl 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

La función de calibración se establece en función de la masa (m) y de la respuesta analítica (área del pico cromatográfico) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = a \times m + b \quad (\text{Ecuación 1})$$

siendo:

- A el área obtenida en el análisis de cada muestreador patrón
- a la pendiente de la recta de calibración
- m la masa, en μg , de analito en cada muestreador patrón
- 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.

7.5 Recuperación analítica

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, es decir, se considera del 100%.

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 debe 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. 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 siguiente ecuación:

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

siendo:

C concentración de analito, en mg/m^3 , en aire

m cantidad de analito, en mg , en la muestra

Q_d caudal de difusión, en ml/min , del analito

t_m 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):

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

siendo:

C concentración, en mg/m^3 , en aire

P presión, en kPa ($103 \text{ N}/\text{m}^2$), del aire

t temperatura, en $^\circ\text{C}$, del aire

M peso molecular, en g/mol , del analito $24,0$ volumen molar a 20°C y $101,3 \text{ kPa}$.

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:

$$C (\text{mg}/\text{m}^3) \pm U\% (k=2) \quad (\text{Ecuación 4})$$

siendo:

C concentración de analito en aire, en mg/m^3

U incertidumbre expandida, en %

K 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 benceno.

El intervalo de aplicación para el que ha sido validado el método es 0,325 mg /m³ a 6,50 mg /m³.

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

El caudal de difusión establecido experimentalmente, en el intervalo de velocidades de aire ambiente entre 0,2 m/s y 2 m/s, es de 0,499 ml/min.

Siguiendo el criterio de la IUPAC (11.9), los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico se han calculado como tres y diez veces, respectivamente, de la desviación típica de los residuales de una recta de calibrado preparada con patrones de cantidades próximas a los límites de detección esperados:

LOD (µg/muestra)
0,003

LOQ (µg/muestra)
0,009

La incertidumbre expandida asociada a la medida de la concentración de benceno en aire en el intervalo de aplicación del método es

$$U = \pm 32\% (k = 2)$$

La incertidumbre de medida esperable debería considerarse como una referencia, siendo necesaria su estimación en cada caso.

NOTA. El documento del INSST 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.

11 BIBLIOGRAFÍA

- 11.1 Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por difusión". MTA/PV-II (3) / 13.
- 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 y Salud en el Trabajo. "Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España". Ministerio de Trabajo, Migraciones 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. Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la exposición por inhalación de agentes químicos. Estrategia para verificar la conformidad con los valores límite de exposición profesional.
- 11.6 UNE – EN 1540. Exposición en el lugar de trabajo. Terminología.
- 11.7 Reglamento (CE) n° 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, Reglamento CLP y sus modificaciones posteriores.
- 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, No 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 y Salud en el Trabajo. "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.
- 11.11 Instituto Nacional de Seguridad y Salud 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".

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 benceno 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 Influencia de la velocidad del aire

La influencia de la velocidad del aire en el funcionamiento del muestreador depende de la geometría del muestreador y no del analito seleccionado.

En la validación del método MTA/MA-061/A14. Determinación de hidrocarburos aromáticos (Tolueno, Etilbenceno, m-Xileno y Estireno) en aire – Método de captación con muestreadores por difusión - Desorción térmica/ Cromatografía de gases (11.10), se estableció que el intervalo óptimo de la velocidad del aire para estos muestreadores estaba comprendido entre 0,2 m/s y 2 m/s. En 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 benceno | 1 VLA-ED |
| – Tiempo de muestreo | 4 horas |
| – Humedad relativa del aire | (50 ± 5)% |
| – Temperatura del aire | (20 ± 2)°C |

La tabla A.1 muestra el valor experimental del caudal de difusión calculado como el valor medio de los resultados obtenidos.

Tabla A.1 Caudal de difusión.

C (mg/m ³)	n	Q _d (ml/min)	CV (%)
3,20	6	0,499	5,08

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo.

n número de muestreadores replicados.

Q_d Caudal de difusión.

CV Coeficiente de variación.

A.3 Influencia del tiempo de exposición

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

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

La tabla A.2 muestra, para cada tiempo de muestreo, los resultados obtenidos.

Tabla A.2 Influencia del tiempo de exposición.

C (mg/m ³)	t _m (h)	C _R (mg/m ³)	n	CV (%)	R (%)
3,04	0,5	3,25	6	4,06	106,67
3,20	4	3,20		5,08	100,00
2,98	6	2,88		3,05	96,59

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo.

t_m Tiempo de muestreo, en horas.

C_R Concentración media de los muestreadores replicados.

A.4 Difusión reversa

No fue posible realizar el ensayo, por lo que se asume que el sesgo asociado a la difusión reversa es igual al máximo permitido, es decir, del 10% (11.1)

A.5 Influencia de la concentración de exposición

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

- Concentración de benceno 0,1 VL, 0,5 VL, 1 VL y 2 VL
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire (50 ± 5)%
- Temperatura del aire (20 ± 2)°C

La tabla A.3 muestra, para cada concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.3 Influencia de la concentración de exposición.

C (mg/m ³)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
6,27	6	5,98	2,20	95,40
3,20		3,20	5,08	100,00
1,62		1,54	1,59	94,96
0,25		0,31	3,23	127,91

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo.

C_R Concentración media de los muestreadores replicados.

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 de la atmósfera

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

- Concentración de benceno 2 VLA
- Tiempo de muestreo 4 horas
- Humedad relativa del aire (50 ± 5)%
- Temperatura del aire (15 ± 2)°C y (30 ± 2)°C

La tabla A.4 muestra, para cada temperatura, los resultados obtenidos.

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 Estabilidad y conservación de las muestras

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

La tabla A.6 muestra, para cada concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.6 Estabilidad y conservación de las muestras

$C_R^{(1)}$ (mg/m ³)	n	$C_R^{(2)}$ (mg/m ³)	n	Dif (%)
6,37	6	6,6	6	4,21
0,30		0,31		1,81

$C_R^{(1)}$ 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.

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

A.9 Incertidumbre de medida

Las principales componentes de incertidumbre en la medida de la concentración de benceno 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.7 recoge 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.7 Incertidumbre de medida obtenida en la validación del MTA

Componente de incertidumbre	Valor de incertidumbre	Observaciones
Volumen de aire muestreado		
Caudal de difusión	2,07%	Resultados del ensayo A.2
Tiempo de muestreo	--	Despreciable para muestreos > 2 h
Determinación de la masa analizada		
Patrones de calibración	0,63%	
Función de calibración	2,00%	
Deriva instrumental	--	N.A. Calibración preparada cada vez que se analizan muestras
Precisión analítica	--	Incluida en la precisión del método
Factores de influencia		
Tiempo de exposición	5,82%	Resultados del ensayo A.3
Difusión reversa	10,00%	Valor asumido
Sesgo del método	2,91%	Resultados del ensayo A.5
Precisión del método	2,88%	Resultados del ensayo A.5
Temperatura	4,61%	Resultados del ensayo A.6
Humedad	8,96%	Resultados del ensayo A.7
Almacenamiento y transporte	1,38%	Resultados del ensayo A.8
Incertidumbre combinada (u)	16,21%	
Incertidumbre expandida U (k=2)	32,42%	

ANEXO B

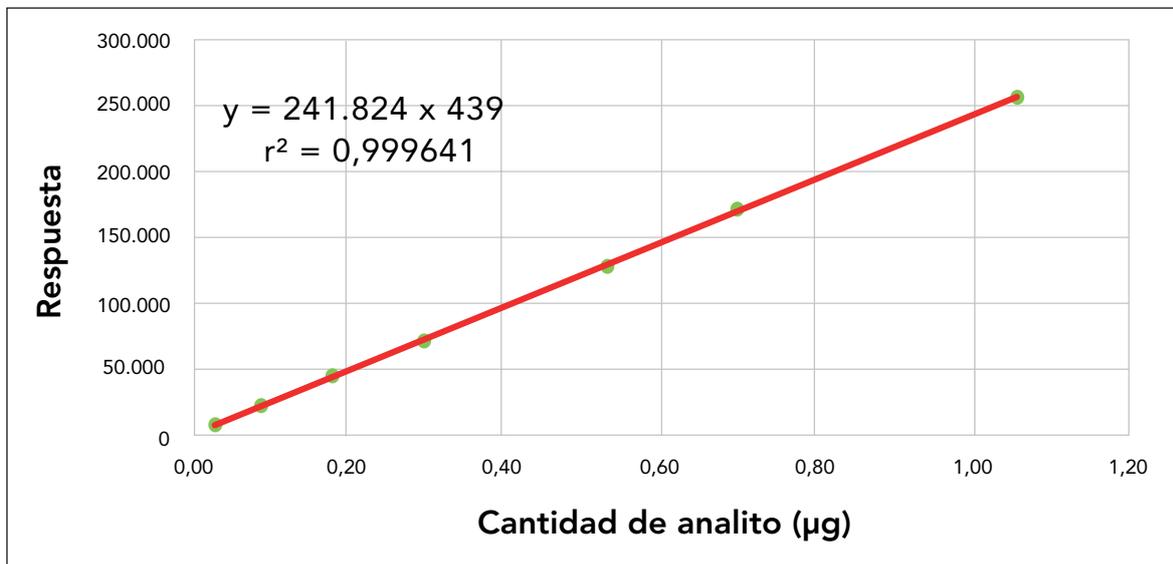
Ejemplo de curva de calibrado

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 (µg) en el patrón.

Tabla B.1 Ejemplo de curva de calibrado

Cantidad de analito (µg)	Respuesta	Cantidad de analito (µg)	Respuesta
0,0294	7731	0,5325	128355
0,0294	7217	0,5325	128581
0,0294	7384	0,5325	128007
0,0899	22290	0,6978	172591
0,0899	21123	0,6978	172892
0,0899	21398	0,6978	172033
0,1784	43869	1,0590	253677
0,1784	43881	1,0590	254208
0,1784	43666	1,0590	256820
0,2952	71056		
0,2952	71456		
0,2952	71934		

Gráfica B.1 Ejemplo de curva de calibrado





MTA/MA-066/A19



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO, MIGRACIONES
Y SEGURIDAD SOCIAL

 **Cinsst**

Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo