

TERCERA SECCION

SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL

Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral. (Continúa en la Cuarta Sección)

(Viene de la Segunda Sección)

PROCEDIMIENTO 020: DETERMINACION DE TOLUENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: tolueno;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 145.5 a 582 ppm;
- d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.052;
- e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;
- f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas adsorbidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 145.5 a 582 ppm a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 102.1 25 kPa (22 °C y 766 mmHg respectivamente), usando una muestra de 2 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (2 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 30 a 1000 ppm. El método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 27.3 mg de tolueno cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2294 mg/m³ de tolueno en el aire, a un flujo de 0.19 litros/min durante 62.6 min; en este tiempo la concentración del componente a analizar en el derrame fue menor del 5% de la del afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 145.5 a 582 ppm fue 0.052. Este valor corresponde a una desviación estándar de 15.6 al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas al LMPE, usando muestreo global y método analítico fueron 3.8% más altas que las concentraciones reales para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y reales puede no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero si una variación al azar

(random) de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final en 11.5.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede utilizarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado exceda del 25% de la encontrada en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo puede ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud de diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600 °C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 0.915 m de longitud y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m²/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 4 ml con tapones de vidrio o recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los contenedores adecuados para este equipo.

7.7 Microjeringa de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer estándares.

7.8 Pipetas volumétricas de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Tolueno, grado reactivo.

8.3 Hexano, grado reactivo.

8.4 Nitrógeno y helio purificados.

8.5 Hidrógeno de alta pureza.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y ésta debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para evitar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería, antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda tomar una muestra de 10 litros, la cual debe ser obtenida con un muestreo de 8 h máximo dividido en dos muestras, cada una con una duración de 4 h con una velocidad de flujo de 0.05 litros/min. El flujo debe ser conocido con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Se deben registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 De cada lote de diez muestras tomar un tubo del mismo lote de tubos que fue usado en la colección de muestras y que ha sido sujeto exactamente al mismo manejo que las muestras, excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra (aire de la atmósfera de trabajo) del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestra de 4 ml con tapón recubierto de teflón. La sección de espuma separadora se retira y se desecha; la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 3 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas de gases.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

- a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno y helio como gases acarreadores;
- b) 65 ml/min (24 psig) flujo de gas hidrógeno al detector;
- c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;
- d) 473 K (200 °C) temperatura del inyector;
- e) 538k (265 °C) temperatura del colector de escape (detector);
- f) 428 K (155 °C) temperatura de columna;

Estas condiciones pueden variar dependiendo de la columna a utilizar.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μ l es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μ l de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 μ l para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μ l, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μ l para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μ l en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede utilizarse si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra se mide por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva estándar preparada como se menciona adelante (véase 9.5.2).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 64 mm, de 4 mm diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto se tapa con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida de solución de tolueno en hexano de 563.6 mg/ml con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad inyectada debe ser al LMPE. Preparar seis tubos para cada uno de los 3 niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), añadiendo una cantidad de compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 2 litros, al nivel seleccionado. Se dejan reposar los tubos al menos durante una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Paralelamente, se debe utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 3 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método estándar interno es usado, preparar estándares de calibración usando 3 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio, en mg, recuperada del tubo dividida entre la masa, en mg, añadida al tubo:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/3 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Preparar y analizar una serie de estándares.

Variando su concentración en un intervalo de interés, bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Establecer las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones estándar se analizan al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta FID.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón en base a mg por 3 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia.}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones estándar de 298 K (25 °C) y 101.3 kPa (760 mmHg).

$$ppm = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del tolueno.

760 es la presión estándar (mmHg).

298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 021: DETERMINACION DE SILICE LIBRE EN AIRE-METODO COLORIMETRICO

1. Especificaciones

- a) sustancia: sílice libre (cuarzo);
- b) medio: tejidos biológicos, contaminantes ambientales, polvos;
- c) procedimiento: digestión ácida, filtración, desarrollo de color cuantificación espectrofotométrica;
- d) intervalo: de 0.1 mg a 2.5 mg;
- e) precisión: desviación estándar relativa 9.2 5%.

2. Principio del método

2.1 La muestra se digiere con ácido fosfórico para eliminar los silicatos.

2.2 El material cristalino remanente se disuelve en ácido fluorhídrico.

2.3 La sílice es determinada colorimétricamente como sílico molibdato a 420 nm o como azul de molibdeno a 820 nm.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Como sílico molibdeno, pueden ser cuantificadas cantidades de 0.1 a 2.5 mg.

3.2 Como azul de molibdeno, pueden ser cuantificadas cantidades desde 5 µg a 140 µg.

3.3 El intervalo puede ser ampliado variando la cantidad de muestra que usualmente es de 0.5 g.

4. Precisión y exactitud

4.1 La desviación estándar relativa de una muestra dividida en diez partes y analizada fue de 9.25%. La mayor desviación es debida al error que se produce por disolución de parte del cuarzo en ácido fosfórico o bien a la resistencia de algunos silicatos para disolverse. Las mismas diez muestras contuvieron una medida de sílice libre de 3.36% de una muestra con concentración de 3.33% determinada gravimétricamente, lo cual indica que existió un error de menos 1%.

5. Interferencias

5.1 El ión fosfato reacciona con el ácido molíbdico para formar el complejo amarillo de fosfo molibdato, esto puede ser evitado ajustando el pH entre 1.2 y 1.3 con ácido sulfúrico 10 N.

5.2 El ión férrico puede consumir el agente reductor y generar resultados bajos. Un miligramo de ión férrico no interfiere. Más de un miligramo de ión férrico debe ser eliminado a través de un tratamiento preliminar con solución de HCl-HNO₃, en proporción 1 a 10.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. La mayor ventaja del método es su versatilidad y amplio intervalo. A través de un pretratamiento sencillo, los polvos, partículas contaminantes del aire y los tejidos pueden ser analizados por este método. Si la concentración de SiO₂ se ubica por debajo del límite de detección como sílico-molibdato, la simple adición de otro reactivo incrementa la sensibilidad 20 veces.

6.2 Desventajas. La mayor desventaja del procedimiento es la pérdida de sílice libre por su solución durante la digestión con ácido fosfórico. La solubilidad del cuarzo es una función del tamaño de partícula, de tal manera que cuanto mayores son las partículas de la muestra, más vulnerable es el método por esta fuente de error. Algunos silicatos pueden ser resistentes al ácido fosfórico.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección a través de filtro tiene los siguientes componentes.

7.1.1 Unidad filtrante consistente de un portafiltros y un filtro adecuado.

7.1.2 Una bomba de muestreo personal que proporcione un flujo que pueda ser determinado y medido con la unidad filtrante incorporada.

7.1.3 Termómetro.

7.1.4 Manómetro.

7.1.5 Cronómetro.

7.2 Filtros tipo membrana de 37 mm de diámetro, de tamaño de poro de 0.45 µm.

7.3 Termostato de precisión de 550 watts y 115 volts.

7.4 Transformador variable de 750 watts con voltímetro.

7.5 Agitador serológico.

7.6 Matraces Phillips de vidrio boro-silicato de 250 ml.

7.7 Embudos de vidrio de tallo corto curvo.

7.8 Pinzas para crisol con punta recubierta de hule o taygón.

7.9 Espectrofotómetro con capacidad para leer a 420 y 820 nm.

7.10 Matraces de 125 ml de polietileno, vidrios de reloj, varillas de vidrio.

7.11 Frascos de polietileno para almacenar los reactivos.

7.12 Bureta de 10 ml de nalgene o baquelita.

8. Reactivos

Todos los reactivos usados deben ser grado analítico.

8.1 Agua libre de sílice para todas las soluciones y diluciones. Usar agua destilada desionizada y almacenarla en frasco de polietileno.

8.2 Acido fluorhídrico 48%.

8.3 Acido ortofosfórico 85%.

8.4 Solución de ácido clorhídrico 1 a 10.

8.5 Solución de ácido bórico al 5%. Disolver 500 g de cristales de ácido bórico en 4 litros de agua tibia libre de sílice. Dejar enfriar. Filtrar con vacío a través de un filtro de tamaño de poro igual a 0.45 µm y se almacena en un frasco de polietileno.

8.6 Reactivo de molibdato. Disolver 50 g de molibdato de amonio tetrahidratado cerca de 400 ml de agua libre de sílice. Acidificar con 40 ml de ácido sulfúrico concentrado. Dejar enfriar. Diluir a 500 ml. Se almacena en un frasco color ámbar.

8.7 Acido sulfúrico 10 N. Agregar cuidadosamente 555 ml de ácido sulfúrico concentrado a aproximadamente 1.3 litros de agua. Dejar enfriar. Diluir a 2 litros.

8.8 Solución reductora:

a) disolver 9 g de bisulfito de sodio en 80 ml de agua;

b) en 10 ml de agua disolver 0.7 g de sulfito de sodio anhidro y 0.15 g de ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfónico en ese orden.

Combinar las soluciones a y b y diluirse a 100 ml. Este reactivo se debe almacenar en el refrigerador y es estable por aproximadamente un mes.

8.9 Cuarzo, finamente molido y con lavado ácido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo el material de vidrio y polietileno usado, debe ser cuidadosamente lavado y enjuagado al final con agua libre de sílice.

9.2 Recolección y empaque de las muestras.

9.2.1 Muestras de aire. Las muestras de aire deben ser recolectadas en membranas filtrantes de celulosa de 37 mm de la siguiente manera:

a) ensamblar la unidad filtrante colocando el filtro en el portafiltros;

b) conectar la salida de la unidad filtrante a la bomba con un tubo flexible;

c) encender la bomba para iniciar el muestreo. La relación de flujo, el tiempo y/o el volumen deben ser medidos con precisión. La muestra debe ser tomada a una relación de flujo de 2 litros/min. Por lo menos deben muestrearse 100 litros de aire;

d) los portafiltros deben ser empacados de manera adecuada para minimizar la contaminación y prevenir su daño en tránsito. Debe tenerse cuidado para que durante el almacenamiento y

empaquete no se desprenda material del filtro. Pérdidas de muestra por depósitos abundantes en el filtro, pueden ser prevenidos montando un filtro limpio encima del usado, en el interior del portafiltros;

- e) cada grupo de muestras se debe acompañar de un filtro etiquetado como blanco. En este filtro no se debe haber tomado ninguna muestra.

9.2.2 Muestras de materias primas o material depositado se deben enviar en cantidades mayores a 0.5 g.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Se determina la masa de una muestra que no contenga más de 2.5 mg de sílice o una membrana filtrante en la que se colectó material suspendido en el ambiente; se colocan en un matraz Phillips de 250 ml; se le agregan de 3 a 4 ml de ácido nítrico redistilado y se calienta hasta la ausencia de humos café y a sequedad. El proceso es repetido hasta que se obtiene un residuo blanco. Un matraz marcado como blanco debe ser procesado de manera semejante a través de todas las etapas de análisis. Si la muestra corresponde a material captado en membrana filtrante, una membrana nueva del mismo tipo, debe ser procesada en el blanco.

9.3.2 Cuando se han empleado membranas de cloruro de polivinilo, el tratamiento con ácido nítrico es inadecuado; agregar entonces 2 ml de ácido perclórico y calentar lentamente a sequedad. Con ello se consigue llevar a cenizas al filtro, de no ser así debe repetirse la adición de ácido perclórico y el calentamiento.

9.3.3 Agregar 25 ml de ácido fosfórico al 85% al matraz y cubrirlo con un embudo de tallo curvo.

9.3.4 Precalentar el termostato de precisión. Calentarlo por lo menos 45 minutos a 70 volts (cerca de 240°C). Calentar la muestra durante 8 minutos agitándola con el agitador serológico.

9.3.5 Quitar el matraz del calentador usando las pinzas de crisol y agitar vigorosamente durante 1 minuto.

9.3.6 Permitir que el matraz se enfríe y agregar aproximadamente 125 ml de agua entre 60 y 70°C. Agitar para mezclar el ácido fosfórico con el agua.

9.3.7 Filtrar la muestra con succión a través de la membrana filtrante de tamaño de poro de 0.45 µm; lavar totalmente con la solución de ácido clorhídrico 1 a 10.

9.3.8 Colocar la membrana plana en el fondo de un matraz de polietileno de 150 ml y agregar 0.5 ml de ácido fluorhídrico al 48% en la superficie de la membrana. Colocar un disco de polietileno de cerca de 50 mm de diámetro sobre la membrana y cubrir el matraz dejándolo reposar durante 30 min.

9.3.9 Agregar 25 ml de agua y 50 ml de solución de ácido bórico; agitar perfectamente y cubrir.

9.3.10 Calentar la solución en un baño de agua a 40°C, por lo menos durante 10 min.

9.3.11 Agregar 4 ml de reactivo de ácido molíbdico, agitando durante esta operación. Tomar el tiempo con un cronómetro desde el inicio de la adición a la primera muestra, considerando que las subsecuentes les será adicionando el reactivo a intervalos de 2 min.

9.3.12 20 min después de la primera adición, agregar 20 ml de ácido sulfúrico 10 N y agitar perfectamente.

9.3.13 Si cualquier color amarillo persiste, leer dentro de los 2 minutos, después de la acidificación en un espectrofotómetro a 420 nm contra agua destilada. Restar el blanco.

9.3.14 Si se obtiene una solución incolora, se deja reposar de 2 a 5 minutos y se agrega 1 ml de reactivo ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfónico.

9.3.15 Mezclar y leer después de 20 minutos a 820 nm contra agua destilada. Restar el blanco. Este color es estable por varias horas.

10. Calibración y patrones

10.1 Una solución patrón de 0.5 mg/ml de sílice puede hacerse disolviendo 250 mg de sílice finamente molida y con lavado ácido, en 10 ml de ácido fluorhídrico al 48%. La dilución es lenta y es posible que se requiera toda la noche. Diluir a 500 ml. Este patrón es indefinidamente estable si se almacena en un frasco de polietileno.

10.2 Debe hacerse una curva de calibración con el reactivo de sílico molibdato, diluyendo 1, 2, 3, 4, 5, y 6 ml de solución patrón en matraces de polietileno de 25 ml y procediendo desde el paso 9.3.9 la absorbancia obtenida debe graficarse contra mg de sílice.

10.3 Un estándar útil para el método azul de molibdeno se hace preparando una dilución de 1 a 25 del patrón descrito en 10.1 este patrón contendrá 20 µg de sílice por ml.

10.4 Diluir los patrones de manera semejante a como se describe en 10.2 y hacer una curva graficando la absorbancia contra microgramos de sílice. El límite superior de esta curva es de 140.

11. Cálculos

11.1 Los miligramos de sílice presentes en muestra, se obtienen de la curva de calibración.

$$\text{mg SiO}_2 / \text{g de muestra} = \frac{\text{mg SiO}_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de la muestra en g}}$$

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{\text{mg SiO}_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de muestra en g}}$$

$$\text{g SiO}_2 / \text{g} = \frac{\text{g SiO}_2 \text{ en muestra}}{\text{masa de muestra en g}}$$

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{\text{g SiO}_2}{\text{g de muestra}} \times 0.0001$$

11.2 Los microgramos de SiO₂ por muestra son leídos de la curva de calibración.

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Publicado por U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Cincinnati, Ohio, 1977.

PROCEDIMIENTO 022: DETERMINACION DE CLORURO DE METILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: cloruro de metileno;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 1700 a 7100 mg/m³;
- d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.073;
- e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;
- f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un recipiente de muestreo, más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció en el intervalo de 1700 a 7100 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 101.458 kPa (25°C y 763 mm de Hg) respectivamente, usando una muestra de 1 litro. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado 1 l, el intervalo probable de uso de este método es de 350 a 10,400 mg/m³, a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 10.4 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones del componente a analizar y de otras sustancias presentes en el aire.

Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía más de 23.3 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 6726 mg/m³ en un flujo de

0.187 l/min durante 18.5 min; en este tiempo, la concentración de componente a analizar en el derrame fue menor del 5% de la concentración en el afluente.

El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 1700 a 7097 mg/m³ es 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 254 mg/m³ de 5 veces el LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas fueron 2.9% menores que las concentraciones reales para un número límite de experimentos de laboratorio, cuando se usa la totalidad del método de muestreo y analítico. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y reales pueden no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto, no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad del aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior 50 mg. Un tapón de

fibra de vidrio silanizado se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silíceo para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 μ l y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Cloro de metileno grado reactivo.

8.3 Decano u otro estándar interno apropiado.

8.4 Nitrógeno de alta pureza.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Para determinar la máxima concentración, se recomienda un tamaño de muestra de 1 litro. Esto debe ser realizado con muestreo durante 5 min a una velocidad de 0.2 litros/min para determinar la concentración establecida en el LMPE, se recomienda una muestra de 2.2 litros, muestreando a un flujo de 0.05 litros/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de al menos \pm 5%.

9.3.6 Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser tratado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Se debe enviar al laboratorio una muestra del material (aire de la atmósfera de trabajo que se va a analizar) en un recipiente de vidrio con tapa cubierta de teflón. Esta muestra no debe ser transportada en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestra.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 2 ml. La sección de espuma separadora se retira y desecha, la segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado. Estas dos secciones se analizan por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe llevarse a cabo durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la volatilización. Para el método estándar interno, desadsorber usando 1 ml de disulfuro de carbono que contenga una cantidad conocida del estándar interno escogido.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

- a) 30 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso acarreador;
- b) 35 ml/min (25 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;
- c) 400 ml/min (60 psig) flujo de aire al detector;
- d) 498 K (225°C) temperatura del inyector;
- e) 523 K (250°C) temperatura del detector;
- f) 333 K (60°C) temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 μ l es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 μ l de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado 0.2 μ l, para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para usarse como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 μ l, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se retira de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 μ l para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μ l en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área. Un inyector automático de muestras puede usarse si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 11).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una

vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg); es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud y de 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, el frasco inyector de muestra tapado con septa teflón-faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (2.5, 5 y 10 veces el LMPE), son preparados por adición en una cantidad de compuestos a analizar equivalente a la presente en una muestra de 15 litros, al nivel seleccionado. Se dejan los tubos reposar en forma vertical, al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia en paralelo debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Preparar dos o tres patrones por inyección directa del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de muestras. Estos son analizados con las muestras. Si el método patrón interno es usado, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono con un contenido conocido del estándar interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividido entre la masa en mg añadida al tubo:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en la sección 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg/1 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición de una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg/1 ml contra área de pico.

Para el método estándar interno, usar disulfuro de carbono que contenga una cantidad predeterminada del estándar interno. La concentración del estándar interno usada fue aproximadamente 70% de 10 veces el LMPE.

La concentración del compuesto a analizar en mg/ml es graficada contra la relación del área del compuesto a analizar y la del patrón interno.

Nota: cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón esta en base a mg/1 ml de disulfuro de carbono, y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$mg = mg \text{ muestra} - mg \text{ referencia.}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva correspondiente (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3 .

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K (25°C) y 101.3 25 kPa (760 mmHg).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{760}{\text{P}} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

Pm es el peso molecular del cloruro de metileno.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, vol.1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 023: DETERMINACION DE ACIDO SULFURICO EN AIRE-METODO VOLUMETRICO.

1. Especificación

- sustancia: ácido sulfúrico;
- medio: aire;
- intervalo: de 0.561 a 2.577 mg/m^3 ;
- precisión (C_{VT}): 0.082;
- procedimiento: recolección por filtro, titulación con perclorato de bario.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un filtro de membrana de celulosa para atrapar la sustancia particular.

2.2 El filtro es transferido a una botella con tapa roscada y tratado con agua destilada y alcohol isopropílico.

2.3 El pH de la muestra se ajusta con ácido perclórico diluido.

2.4 La solución resultante se titula con perclorato de bario 0.005 molar usando thorn como indicador. Hay un pequeño cambio de color amarillo a color albaricoque al llegar al punto final.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en rango de 0.561 a 2.577 mg/m^3 a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.958 kPa (22 °C y 764 mmHg), usando una muestra de 180 litros. El intervalo probable de uso de este método es de 0.1 a 3 mg/m^3 para una muestra de 180 litros.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la eficiencia de recolección del filtro de membrana de celulosa. Si se muestrean concentraciones mayores que éstas, debe usarse un volumen

de muestra menor. La eficiencia de recolección para el ácido sulfúrico fue determinada con 0.967 ± 0.03 cuando se muestreó durante 120 min a una velocidad de 1.5 litros/min en una atmósfera de prueba que contenía 2.577 mg/m^3 .

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el rango de 0.561 a 2.577 mg/m^3 es de 0.082 mg/m^3 del nivel de concentración establecido en el LMPE.

4.2 La eficiencia de recolección de 0.967 ± 0.030 (esencialmente 1) está determinada por medio de recolección. No es necesario aplicar un factor de corrección a la eficiencia de recolección y esto se asume si no hay interferencia en el transcurso de la toma de muestras. No había desviación aparente en el método analítico y de muestreo, para el cual fue hecha una corrección al método analítico R.M.A (véase 9.5.2). El valor del ($\overline{CV_T}$) es satisfactorio para la precisión y exactitud del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sospeche que están presentes en el aire cualquier tipo de sulfatos, aparte del ácido sulfúrico, se debe informar acerca de las sospechas de las identidades de estos, junto con la muestra.

5.2 Se pueden eliminar las interferencias de iones metálicos haciendo pasar la solución a través de una resina intercambiadora de cationes.

5.3 Si existen concentraciones mayores de iones fosfato que de iones sulfato, causan una interferencia apreciable. Los fosfatos pueden ser removidos por precipitación con carbonato de magnesio.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las muestras recolectadas en los filtros son rápidamente analizadas por medio del método de titulación.

6.2 Desventajas:

- a) este método no distingue entre ácido sulfúrico y otros sulfatos recolectados en el filtro;
- b) se puede determinar la cantidad total de sulfato; la acidez de la muestra puede ser usada para determinar la fracción de sulfato que está en forma de ácido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad de muestreo personal para determinar vapores orgánicos compuesta por:

- a) unidad de filtro consistente en un medio filtrante (sección 4.2) y un portafiltros para 3 piezas de poliestireno de 37 mm;
- b) bomba de muestreo personal: una bomba de muestreo personal calibrada, con la cual se pueda conocer el flujo con una exactitud de $\pm 5\%$ de la velocidad recomendada. La bomba debe ser calibrada con el portafiltro puesto;
- c) termómetro;
- d) manómetro;
- e) cronómetro.

7.2 Membrana filtrante de mezcla de éster de celulosa, tamaño de poro de $0.8 \mu\text{m}$ y de 37 mm de diámetro. El filtro es colocado en el porta filtros de 3 piezas soportado por un cojín de celulosa.

7.3 Botellas de tapón de rosca. Una hora después de que la muestra haya sido tomada, el filtro se transfiere a una botella limpia con tapón de rosca, para transportarla.

7.4 Matraz Erlenmeyer de 125 ml.

7.5 Pipetas de 2 ml o de tamaño conveniente.

7.6 Bureta de 10 ml, graduada en 0.05 ml.

7.7 Una lámpara fluorescente de luz de día para identificación del punto final.

7.8 Resina intercambiadora de iones Dowex 50w- x 8, mallas 20/50, las columnas intercambiadoras de iones en forma de hidrógeno se deben constituir usando buretas o tubos de vidrio. Una columna con diámetro interno de 8 mm a 17.78 cm, de resina con una capacidad de aproximadamente 25 miliequivalentes. Esto es usado para purificar la solución patrón de sulfatos y para muestras que puedan contener posibles interferencias de iones metálicos. Cuando dos terceras

partes de la capacidad de la resina se han saturado se puede regenerar la resina pasando 30 ml de ácido clorhídrico.

Después de cargar y lavar cuidadosamente con agua destilada, la columna está lista para usarse.

7.9 Matrazes volumétricos de un litro o de tamaño conveniente para preparar las soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Agua bidestilada.

8.2 Isopropanol, grado reactivo.

8.3 Sulfato de sodio anhidro, grado reactivo. Preparar una solución de sulfato de sodio 0.005 M, disolviendo 0.739 g de sulfato de sodio anhidro en 100 ml de agua destilada. Se hace pasar lentamente esta solución a través de la resina intercambiadora de iones y se colecta la solución en un matraz volumétrico de un litro. Enjuagar la columna con agua destilada (aproximadamente 300 ml) y coleccionar también el agua en el matraz. Completar el volumen con agua destilada y mezclar agitando.

8.4 Perclorato de bario 0.005 M. Disolver 2 g de perclorato de bario trihidrato en un matraz volumétrico de un litro en agua destilada hasta completar el volumen. Normalizar la solución contra el patrón de sulfato de sodio. En un matraz Erlenmeyer de 125 ml, se ponen alícuotas de 5 ml de sulfato de sodio patrón y 40 ml de isopropanol. Ajustar el pH a 3.5 con ácido perclórico. Añadir 3 gotas de thiorin y titular contra el perclorato de bario hasta el punto final.

8.5 Acido clorhídrico 4 M. Añadir 300 ml de ácido clorhídrico concentrado a 600 ml de agua destilada. El ácido clorhídrico se usa para regenerar la columna intercambiadora de iones.

8.6 Acido perclórico 1.8%. Diluir 25 ml de ácido perclórico grado reactivo de (70 a 72%) en un litro de agua destilada.

8.7 Thiorin. Preparar una solución de 0.1 a 0.2% en agua destilada.

8.8 Acido nítrico concentrado.

8.9 Acido sulfúrico concentrado.

8.10 Papel pH.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio, así como las botellas con tapa de rosca se deben lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con su respectivo portafiltros en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección de volumen de muestra.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro en las 3 piezas del portafiltros y cerrar firmemente y asegurarse que el centro del anillo selle el filo del filtro. El filtro de membrana de celulosa se coloca en su lugar, sostenido por una pared de celulosa.

9.3.2 Remover la tapa del portafiltros y conectar la bomba de muestreo por el tubo y sujetar el portafiltros a la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 180 litros muestreando a un flujo de 1.5 litros/min. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.5 Se enciende la bomba y se comienza a muestrear. En cuanto sea posible se debe revisar el taponamiento por la presencia de alguna partícula pesada o por neblinas de aceites u otros líquidos en el aire; el rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y en caso de cualquier problema se debe terminar con el muestreo.

9.3.6 Terminar el muestreo a un tiempo establecido y anotar la velocidad de flujo en el muestreo, el tiempo de muestreo y la presión y temperatura ambientales. Si no se dispone de la presión, anotar la altitud.

9.3.7 El filtro de celulosa se debe remover del portafiltro así como la celulosa, dentro de la hora siguiente al muestreo y colocarlos en una botella de tapa roscada limpia. Maneje el filtro con pinzas limpias.

9.3.8 Anotar cuidadosamente la identidad de la muestra así como todas las relevancias dentro del muestreo.

9.3.9 Con cada lote de diez muestras, incluir un filtro del mismo lote de filtros que haya sido usado para recolección de muestras y que sea sometido exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar éste como blanco.

9.3.10 Las botellas de tapa roscada en las cuales se guardaron las muestras, deben ser empacadas en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir daños en el tránsito.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Abrir la botella de tapa roscada que contiene el filtro y poner con pipeta 2 ml de agua destilada en la botella. Dejar reposar de 5 a 10 minutos.

9.4.2 Transferir el enjuague a un matraz Erlenmeyer de 125 ml.

9.4.3 Añadir 3 ml de alcohol isopropílico a la botella de tapa roscada y dejar reposar de 5 a 10 minutos.

9.4.4 Transferir el enjuague de alcohol isopropílico al matraz Erlenmeyer, repetir los pasos 9.4.3 y 9.4.4 una vez más.

9.4.5 Añadir 10 ml adicionales de alcohol isopropílico al matraz Erlenmeyer.

9.4.6 Ajustar el pH de la solución en el matraz con ácido perclórico al 1.8% a un valor de entre 2.5 y 4, una o dos gotas de ácido perclórico son necesarias para ajustar el pH.

9.4.7 Añadir 3 gotas de thordin al matraz Erlenmeyer.

9.4.8 Titular la muestra con perclorato de bario 0.005 M hasta el punto final.

9.5 Determinación del restablecimiento del método analítico.

9.5.1 Necesidad de la determinación. Se puede anticipar que el procedimiento de extracción depende de la habilidad del operador y tal vez de la manipulación usada para la dispersión del producto a analizar. Es necesario determinar el restablecimiento de la sustancia a analizar.

9.5.2 Procedimiento para la determinación del restablecimiento del método analítico. Disolver 1 ml de ácido sulfúrico concentrado en 50 ml de agua destilada en un matraz volumétrico. Titular una alícuota de 100 ml de esta solución con patrón de perclorato de bario para determinar la molaridad del ácido sulfúrico. Para la titulación, colocar 100 µl de la alícuota de ácido sulfúrico en un matraz Erlenmeyer de 125 ml y añadir 5 ml de agua destilada, 40 µl de isopropanol y ajustar el pH de 4 agregando ácido perclórico 1.8% gota a gota. Añadir 3 gotas de thordin y titular hasta el punto final.

La molaridad del ácido sulfúrico normalizada debe ser aproximadamente 0.37 M. Una cantidad conocida de la solución normalizada de ácido sulfúrico que equivalga preferentemente a la concentración esperada de la muestra, es añadida a la membrana de celulosa respectiva. El compuesto a analizar es extraído del filtro y analizado como se describe en 9.4. Una cantidad del compuesto a analizar equivalente a la presente en una muestra de 180 litros del nivel seleccionado se usa para los estudios de restablecimiento. Seis filtros de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) se preparan. Un filtro en blanco debe ser tratado de la misma manera, excepto que no se le debe de añadir la muestra. La recuperación del método analítico (R.M.A.) equivalente a la masa en mg encontrada dividida entre la masa en mg añadida al filtro:

$$R.M.A. = \frac{\text{masa encontrada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

10. Calibración y patrones

La solución de perclorato de bario es normalizada titulado el ion de sulfato de sodio intercambiado, hasta el punto final con thordin como indicador. La molaridad del Ba (ClO₄)₂ es calculada como sigue:

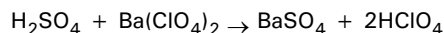
$$M_{Ba}(ClO_4)_2 = \frac{(ml Na_2 SO_4) (M Na_2 SO_4)}{ml Ba(ClO_4)_2}$$

donde:

$M_{Ba(ClO_4)_2}$ es la molaridad de perclorato de bario
 ml Na_2SO_4 son los ml de solución Na_2SO_4 necesarios para titular con $Ba(ClO_4)_2$
 $M_{Na_2SO_4}$ es la molaridad del Na_2SO_4
 ml $Ba(ClO_4)_2$ son los ml de $Ba(ClO_4)_2$ usados
 La molaridad del $Ba(ClO_4)_2$ debe ser medida periódicamente.

11. Cálculos

11.1 La siguiente reacción es la base para este método analítico.



11.2 Los mg de H_2SO_4 pueden ser calculados de la siguiente manera:

$$mg\ H_2SO_4 = (M_{Ba(ClO_4)_2}) (ml\ Ba(ClO_4)_2) (98)$$

donde:

98 es la masa molecular del H_2SO_4

11.3 Deben hacerse correcciones para cada muestra si se ve algún punto final para el filtro en blanco.

$$mg = mg\ muestra - mg\ blanco$$

donde:

mg muestra son los miligramos de muestra encontrados en el filtro

mg blanco son los miligramos encontrados en el filtro blanco

11.4 Dividir la masa total entre el R.M.A. para obtener mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{R.M.A.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración de H_2SO_4 debe ser expresada en mg/m^3 .

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 024: DETERMINACION DE CLORO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO.

1. Especificaciones

- sustancia: cloro;
- medio: aire;
- procedimiento: burbujeador para muestreo colorimétrico en anaranjado de metilo;
- intervalo: de 0.05 a 1 ppm;
- precisión: \pm 5% (analítico).

2. Principio del método

2.1 El muestreo se lleva a cabo pasando un volumen conocido de aire a través de un burbujeador que contenga 100 ml de anaranjado de metilo diluido.

2.2 Cerca de un pH de 3, el color de la solución de anaranjado de metilo cesa para variar con la acidez. La intensidad del color disminuye cuantitativamente por la acción del cloro libre y esta variación puede ser determinada colorimétricamente (véanse 12.1 y 12.6). El intervalo óptimo de concentración es de 0.05 a 1 ppm en el aire del ambiente laboral (145 a 2900 μg por m^3 a 25 °C y 101.3 25 kPa (298 K y 760 mmHg).

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 El procedimiento dado es diseñado para cubrir el intervalo de 5 a 100 microgramos de cloro libre por cada 100 ml de solución muestreada. Para una muestra de 30 litros esto corresponde aproximadamente de 0.05 a 1 ppm en el aire, que es el intervalo óptimo.

3.2 Incrementando el volumen de aire muestreado se extenderá el límite inferior, pero sólo dentro de los límites, por ejemplo, 50 litros de cloro libre en el aire producen el mismo efecto que 0.01 ppm de cloro.

3.3 Usando una solución muestreada más diluida en anaranjado de metilo se puede medir una concentración de 1 mg/100 ml de solución. Pero más allá de esto, se podrían encontrar problemas por la absorción de amoníaco y otros gases en el aire y por la presencia de pequeñas cantidades de materiales que consume el cloro aun en agua destilada.

4. Precisión y exactitud

Los datos indican que 26 concentraciones de cloro producidas por dos métodos diferentes (medidor de flujo calibrado por absorción en Cl₂ y jeringa con gas dentro) fueron muestreadas por este procedimiento con un promedio de error de $\pm 5\%$.

5. Interferencias

El bromo libre, que tiene la misma reacción que el cloro, interfiere de forma positiva (véase 12.4). El manganeso (con valencias III y IV) en concentración de 0.1 ppm o mayor, también interfiere positivamente (véase 12.3). La interferencia del SO₂ en estado gaseoso es mínima, pero en solución, es significativa. Los nitritos dan un color transparente al reactivo anaranjado de metilo. El NO₂ interfiere positivamente, reaccionando un 20% de cloro. El SO₂ interfiere negativamente, decreciendo en el cloro aproximadamente un tercio de la concentración de SO₂. El ozono puede interferir positivamente (véase 12.2).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: El método es relativamente simple con el blanqueamiento directo del reactivo anaranjado de metilo.

6.2 Desventajas: Las sustancias que producen interferencia en el aire muestreado pueden afectar la exactitud del método. La solución muestreada debe ser protegida de la luz directa del sol si se quiere preservar el color por 24 horas.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Espectrofotómetro. Que sirve para mediciones a 505 nm, preferentemente acomodando celdas de 5 cm.

7.2 Burbujeador de porosidad burda y de 250 a 350 ml de capacidad. Un pequeño burbujeador de 50 a 60 ml de capacidad puede ser muy conveniente para muestreos de higiene industrial; los volúmenes de reactivos son reducidos proporcionalmente.

8. Reactivos

Los reactivos deben ser de calidad grado analítico. El agua destilada debe cumplir con la calidad señalada por la Asociación Americana de Prueba de Materiales (ASTM).

8.1 Agua libre de cloro.

Agregar suficiente cloro al agua destilada para destruir el amoníaco. La cantidad de cloro requerida será aproximadamente 10 veces la cantidad de nitrógeno amoniacal presente. En ningún caso el residuo inicial debe ser menor a 1 mg/litro de cloro libre.

Permitir al agua destilada clorada reposar una noche o más, después exponerla a la luz directa del sol por un día o hasta que todo el cloro residual sea eliminado. Para la eliminación del cloro puede ser usada una lámpara ultravioleta.

8.2 Solución de patrón anaranjado de metilo, 0.05%. Disolver 0.5 g de anaranjado de metilo grado reactivo en agua destilada y diluir a 1 litro. Esta solución es estable indefinidamente si se usa agua recién destilada y fría.

8.3 Anaranjado de metilo grado reactivo, 0.005%. Diluir 100 ml de solución patrón en 1 litro de agua destilada. Preparar en el momento de su uso.

8.4 Solución muestreada. Seis mililitros de reactivo anaranjado de metilo 0.005% se diluyen a 100 ml con agua destilada y se añaden 3 gotas (de 0.15 a 0.20 ml) de HCl 5.0 N. Se puede añadir una gota de butanol para inducir la formación de espuma e incrementar la eficiencia de colección.

8.5 Agua acidulada. A 100 ml de agua destilada, añadir 3 gotas (de 0.15 a 0.20 ml) de HCl 5 N.

8.6 Solución de dicromato de potasio, 0.1000 N. Disolver 4.904 g de $K_2Cr_2O_7$ anhidro, en un litro de agua destilada.

8.7 Solución indicadora de almidón. Preparar una delgada pasta de 1 g de almidón soluble en unos mililitros de agua destilada. Poner a hervir 200 ml de agua destilada, remover del fuego y agregar agitando la pasta de almidón. Preparar antes de usarse.

8.8 Yoduro de potasio grado analítico.

8.9 Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Se disuelven 25 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en agua destilada recién hervida y enfriada, diluir hasta 1 litro. Añadir 5 ml de cloroformo como preservador y dejarla por dos semanas antes de la normalización, que se hace como sigue: a 80 ml de agua destilada contenidos en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agitando constantemente se agrega 1 ml de H_2SO_4 concentrado, 10. ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N y aproximadamente 1g de Cl. Dejar reposar 6 min en la obscuridad, titular con solución de tiosulfato 0.1 N que se va a valorar. Al aproximarse al punto final (color café cambiando a verde amarillento), añadir 1 ml de la solución de almidón y continuar titulando hasta el punto final (de azul a verde claro).

$$\text{Normalidad } Na_2S_2O_3 = \frac{1000}{\text{ml de } Na_2S_2O_3 \text{ usado}}$$

8.10 Solución 0.01N de tiosulfato de sodio. Diluir 100 ml de la solución normalizada de $Na_2S_2O_3$ a 1 litro con agua destilada recién hervida y enfriada. Añadir 5 ml de cloroformo como preservador y almacenar en una botella de vidrio tapada. Normalizar frecuentemente con $K_2Cr_2O_7$ 0.01 N.

8.11 Solución clorada de aproximadamente 10 ppm. Preparar por diluciones sucesivas de un blanqueador casero (50,000 ppm), o haciendo burbujear cloro a través de agua destilada fría. La solución diluida debe contener aproximadamente 10 ppm de cloro libre. Preparar 1 litro.

9. Procedimiento

9.1 Colocar en el burbujeador 100 ml de solución para muestrear. Se hace pasar un volumen definido de aire a un flujo de 1 a 2 litros/min por un tiempo correspondiente para la concentración estimada de cloro. Transferir la solución a un matraz volumétrico 100 ml, y completar el volumen, si es necesario, con agua acidulada. Medir la absorbancia a 505 nm en celdas de 5 cm contra agua destilada como referencia.

9.2 El volumen de la solución para muestrear, la concentración de anaranjado de metilo en la solución para muestrear, la cantidad de aire a muestrear, el tamaño de los vasos de absorción, y la longitud de las celdas del fotómetro, pueden ser variados de acuerdo a la situación, tanto como se requiera, si se hacen los cambios necesarios en el procedimiento de calibración.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar una serie de 6 matraces volumétricos de 100 ml conteniendo 6 ml de anaranjado de metilo al 0.005%, 75 ml de agua destilada, y 3 gotas (de 0.1 5 a 0.2 ml) de HCl 5 N. Poner alícuotas cuidadosa y exactamente de 0.05, 1, 5 y 9 ml de solución de cloro (10 ppm aproximadamente) en los matraces respectivos, manteniendo la boquilla de la pipeta bajo la superficie. Mezclar rápidamente y agregar agua destilada hasta 100 ml.

10.2 Inmediatamente normalizar la solución de cloro de 10 ppm como sigue: en un matraz que contenga 1 g de Cl y 5 ml de ácido acético glacial, añadir 400 ml de solución de cloro y mezclar agitando. Titular con $Na_2S_2O_3$ hasta que el color del yodo se torne amarillo tenue, añadir 1 ml de solución de almidón como indicador y continuar la titulación hasta el punto final (de azul a incoloro) 1 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.01 N = 0.3546 mg de cloro libre. Calcular la cantidad de cloro libre añadido a cada matraz.

10.3 Transferir los patrones preparados en 10.1 a las celdas de absorción y graficar absorbancia contra los microgramos de cloro, para hacer la curva patrón.

11. Cálculos

$$\text{ppm } Cl_2 = \frac{(\text{mg } Cl_2 \text{ encontrados}) (24.45)}{(\text{litros de aire corregidos}) (71)}$$

donde:

71 es el peso molecular del cloro.

Para diferentes presiones y temperaturas atmosféricas, hacer la corrección a condiciones normales de 25° C y 101.325 kPa (760 mmHg).

12. Bibliografía

12.1 Taras M., Colorimetric Determination of Chlorine with Methyl Orange, Anal. Chem., 19:3-12.1947.

12.2 Boltz, D.F. Colorimetric Determination of Nonmetals, p 163, Interscience Publishers, York, 1958.

12.3 Standard Methods for the examination of water and waste water, 12th ed., p.9 American Public Health Association, New York. 1965.

12.4 Traylor, P.A. and S.A Shrader, Determination of Small Amounts of Free Bromine in Dow Chemical Company, Main Laboratory Reference MR4N, Midland, Michigan.

12.5 Thomas, M.D. and R. Antower, Unpublished work.

12.6 Intersociety Committee, Methods of Air Sampling and Analysis, Analysis for Free Chlorine Content of the Atmosphere. (42215-01-7ct) pp. 282-284, American Public Health Association Washington, D.C. 1972.

PROCEDIMIENTO 025: DETERMINACION DE AMONIACO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificación

- a) sustancia: amoniaco;
- b) medio: aire;
- c) procedimiento: adsorción en sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, desadsorción con ácido sulfúrico 0.1 N, cuantificación potenciométrica con un electrodo específico para amoniaco;
- d) intervalo: de 17 a 68 mg/m³;
- e) precisión (\overline{CV}_T): 0.062.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de vidrio conteniendo sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, para atrapar vapores de amoniaco. El tubo de muestreo es conectado en serie a un prefiltro para atrapar sales de amonio.

2.2 El amoniaco es desadsorbido de la sílica-gel con ácido sulfúrico 0.1 N y la muestra es analizada usando un electrodo específico para amoniaco.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue válido en el rango de 16.9 a 67.6 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 297 K y 101.192 kPa (24° C y 759 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 30 litros. Este tamaño de muestra está basado en la capacidad de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, para atrapar vapores de amoniaco en el aire a alta humedad relativa.

Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el rango usado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico. Esta capacidad varía con las concentraciones del amoniaco y otras sustancias en el aire. El rompimiento es definido como el tiempo que la concentración del afluente del tubo colector (conteniendo 200 mg de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico) alcanza 5% de la concentración de la mezcla prueba. La prueba de rompimiento fue conducida a una concentración promedio de 68.6 mg/m³.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y muestreo en el rango de 16.9 a 67.6 mg/m³ es 0.062. Este valor corresponde a 2.2 mg/m³ de la desviación estándar del valor del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en los estudios de laboratorio a 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, donde el 2.4% de las concentraciones de 18 muestras están abajo del real. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y las reales puede no representar una interferencia en el método analítico y de muestreo real determinada experimentalmente. El coeficiente de variación es un buen diagnóstico de la exactitud del método, tomando en cuenta que la estabilidad de almacenaje y recuperación eran buenos y no contribuían a un error en determinada concentración.

Estudios de estabilidad en muestras almacenadas colectadas de una atmósfera de prueba a una concentración de 33.9 mg/m³ indicaron que las muestras eran estables al menos por 7 días.

5. Interferencias

5.1 Cuando se conocen los compuestos que interfieren, o se sospecha que están presentes en el aire, esta información, incluyendo las identidades, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 La metilamina y la etilamina son interferencias conocidas del método analítico. Algunas otras aminas volátiles pueden interferir en el método analítico.

5.3 Contaminantes particulares tales como sales de amonio son removidos por el prefiltro.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Los tubos son analizados por métodos instrumentales rápidos.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de microgramos que el tubo puede retener antes de sobrecargarlo cuando la cantidad de amoniaco encontrado en la sección posterior del tubo sílica-gel, excede en 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la probabilidad de pérdida de muestra.
- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Estas caídas afectan la velocidad de flujo y causan que el volumen sea impreciso, porque la bomba es calibrada usualmente para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad prefiltrante: es usada para remover materia en partículas que ocasionan interferencias; consiste de un filtro de membrana de tipo éster de celulosa de 37 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0.80 micras, contenido en un cassette portafiltros de 2 piezas y 37 mm. El filtro es soportado en el contenedor por una retícula de acero inoxidable.

7.2 Bomba de muestreo personal calibrada, cuya velocidad de flujo se puede determinar con 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.3 Tubos para muestreo de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico: tubos de vidrio con fondos abiertos y limados al fuego de 6 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de 20/40 mallas de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico (sección 2) separadas por una porción de fibra de vidrio de 2 mm. La sección adsorbente del tubo contiene 200 mg de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico y la sección posterior contiene 100 mg.

Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca en los extremos del tubo. La caída de presión a través del tubo no debe ser mayor de 13 pulgadas de agua a una velocidad de flujo de 0.2 litros/min. El tubo de vidrio debe ser enjuagado y secado con acetona antes de empacarlo. Los tubos son tapados con tapones de plástico.

7.4 Electrodo sensible a los gases de amoniaco.

7.5 Puede ser usado un medidor de pH común graduado en milivolts.

7.6 Frasco de cintilación de 20 ml.

7.7 Agitador magnético y agitadores.

7.8 Pipetas de tamaño conveniente.

7.9 Matraz volumétrico de 50 ml y otro tamaño conveniente para la preparación de soluciones patrón.

7.10 Vasos de precipitados de 250 ml.

7.11 Jeringas para gas de 2 y 5 ml para la preparación de muestras inyectadas.

7.12 Cronómetro.

7.13 Manómetro.

8. Reactivos

Usar materiales grado reactivo o mejor.

8.1 Botella graduada de amoniaco gaseoso.

8.2 Cloruro de amonio, grado reactivo.

8.3 Acido sulfúrico, grado reactivo en las siguientes concentraciones: 0.1 N y 0.4 N.

8.4 Preparar 1000 µg/ml de amoniaco patrón, pesando 3.1476 g de cloruro de amonio en un matraz volumétrico de 1 litro. Complete el volumen con agua desionizada.

8.5 Preparar 10,000 µg/ml de amoniaco patrón pasado 31.476 g de cloruro de amonio en un matraz volumétrico de 1 litro. Complete el volumen con agua desionizada.

8.6 Solución de hidróxido de sodio 10 N.

8.7 Sílica-gel 20/40 mallas.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Preparación de la sílica-gel tratada con ácido sulfúrico.

9.2.1 Ponga 6 g de sílica-gel de mallas 20/40 en un vaso de precipitado de 250 ml.

9.2.2 Añadir 15 ml de ácido sulfúrico 0.4 N al vaso de precipitado con un vidrio de reloj.

9.2.3 Calentar la mezcla gel-ácido en una campana con un mechero bunsen, hasta que hierva suavemente. Evaporar aproximadamente la mitad de líquido.

9.2.4 Colocar el vaso de precipitado cubierto en una mufla a 393 K (120 °C) hasta que el resto del agua se haya evaporado.

9.2.5 La preparación de sílica-gel tratada con ácido debe fluir libremente y no adherirse al vaso de precipitados. Almacenar la sílica-gel en un desecador hasta que esté lista para usarse.

9.3 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con su respectivo tubo de muestreo y unidad prefiltrante en la línea para minimizar errores asociados a las incertidumbres en el volumen muestreado.

9.4 Colección y manejo de muestras.

9.4.1 Ensamblar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente.

9.4.2 El filtro está soportado por una retícula de acero inoxidable antes de la pared del filtro. Asegurar la unidad con cinta adhesiva.

9.4.3 Inmediatamente antes del muestreo remover los tapones de los fondos del tubo de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico. Remover el tapón del portafiltros del filtro y sujetar la salida del contenedor del filtro a la entrada del tubo de muestreo con una pequeña pieza flexible de tubo.

9.4.4 La sección más pequeña de sílica-gel es usada para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.4.5 El tubo debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través de la sílica-gel tratada.

9.4.6 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar a la unidad prefiltrante.

9.4.7 Se recomienda un tamaño de muestra de 30 litros/min. Anotar el tiempo de muestreo, velocidad de flujo y tipo de bomba usada.

9.4.8 La temperatura, presión y humedad relativa de la atmósfera al empezar el muestreo debe ser anotada. Si la lectura de la presión no está disponible registrar la altitud.

9.4.9 Los tubos de muestreo deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia se deben usar tapones de hule.

9.4.10 El filtro debe ser removido de la unidad filtrante y desechado. El portafiltros y la retícula de acero inoxidable debe ser limpiado y guardado para usos futuros.

9.4.11 Con cada lote de 10 muestras, remitir un tubo del mismo lote de tubos usados para la colección de muestras. Este tubo debe ser sometido exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco. Un mínimo de 18 tubos

extra de sílica-gel tratada con ácido sulfúrico, deben ser provistos para la determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.12 Los tubos tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento antes de ser transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.5 Análisis de muestras.

El medidor usado en el análisis de muestras debe ser calibrado antes de que se analicen las muestras. El procedimiento para la calibración del medidor específico de iones o medidor de pH graduado en milivolts se presenta en el punto 10.

9.5.1 Preparación de muestras. Remover la tapa de la entrada del tubo de muestreo. Remover el tapón de fibra de vidrio y transferir la primera sección de sílica-gel tratada a un vaso de cintilación de 20 ml. Remover la sección separadora de fibra de vidrio y transferir la sección posterior de sílica-gel tratada a otro vaso con luz. Analizar estas dos secciones por separado.

9.5.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se pipetea 10 ml de ácido sulfúrico 0.1 N en cada frasco, tapar y agitar la muestra vigorosamente. La desadsorción es completa en 45 min. El análisis debe realizarse un día después de que el amoniaco sea desadsorbido.

9.5.3 Pipetear 8 ml de alícuota de la muestra desadsorbida a un vaso de cintilación de 20 ml limpio. Añadir 6 ml de agua desionizada al frasco.

9.5.4 Añadir 1 litro de hidróxido de sodio 10 N al frasco para hacer la solución básica. El volumen total del frasco debe ser de 15 ml. Añadir un agitador magnético. Después de la adición de la base, las muestras deben ser analizadas de inmediato.

9.5.5 Introducir el electrodo específico para amoniaco en la solución teniendo cuidado de no capturar el aire bajo el electrodo. Si se usa un medidor específico de iones, anotar la lectura en la escala logarítmica. Esta lectura es la concentración de la muestra en mg/ml. Se usa un medidor de pH graduado en milivolts; anotar su lectura en milivolts y referir la curva de calibración (ver 10) para determinar la concentración de la muestra.

9.5.6 Si la muestra cae fuera del rango de análisis, recalibrar el medidor en el rango necesario.

9.6 Determinación de la eficiencia de la desadsorción.

9.6.1 La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro. De este modo es necesario determinar la fracción del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción.

9.6.2 Se usan tubos de muestreo extras para determinar la eficiencia de desadsorción.

Los tubos son preparados haciendo pasar aire a través de los tubos e inyectando la cantidad apropiada de amoniaco gaseoso. El amoniaco es inyectado usando una jeringa. Volúmenes de 0.755, 1.51 y 3.02 ml de amoniaco representan la cantidad presente en 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, respectivamente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 30 l al nivel seleccionado. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces lo establecido en el LMPE), son preparados de esta manera y se dejan los tubos en posición vertical al menos por toda la noche para asegurar la adsorción completa del amoniaco en la sílica-gel. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y los tubos en blanco, deben ser desadsorbidos y analizados de la misma manera (ver 9.5). La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en microgramos recuperada del tubo dividida entre la masa en microgramos añadida al tubo o:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en mg}}{\text{masa añadida en mg}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de amoniaco colectado por la sílica-gel tratada. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de amoniaco encontrada. Esta curva es usada en 11.5 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar soluciones estándar conteniendo 10, 100 y 1000 µg/ml como se describe enseguida.

10.1.1 10 mg/ml: usando la solución de 1000 mg/ml (ver 8.4) pipetear 5 ml de la alícuota en un matraz volumétrico de 50 ml y completar el volumen con agua desionizada. Para esta solución,

pipetear otros 5 ml de la alícuota en un matraz volumétrico de 50 ml, limpio, y añadir 20 ml de ácido sulfúrico 0.1 N, 2 ml de hidróxido de sodio 10 N y completar el volumen con agua desionizada. Esta solución final es el patrón de 10 µg/ml. Tapar la solución después de prepararla.

10.1.2 100 µg/ml: pipetear 5 ml de la alícuota de 1 000 µg/ml de la solución en un matraz volumétrico de 50 ml. Añadir 20 ml de ácido sulfúrico 0.1 N, 2 ml de hidróxido de sodio 10 N, y completar el volumen con agua desionizada. Tapar la solución después de la preparación.

10.1.3 1000 µg/ml: pipetear 5 ml de la alícuota de 10,000 µg/ml (ver 8.5) en un matraz volumétrico limpio de 50 ml y completar el volumen con agua desionizada. Tapar la solución después de prepararla.

Nota: Estos patrones son buenos aproximadamente durante 2 horas, si se mantienen tapados.

Se debe preparar un estándar adicional en orden al acomodo del rango de muestras a analizar. Preparar estándares adicionales sobre el rango de interés usando la solución estándar de 1000 µg/ml.

10.2 El medidor específico de iones debe ser calibrado sobre el rango de interés usando soluciones patrón preparadas como se describió anteriormente. El medidor es calibrado 10 líneas arriba del rango de concentración. Para la calibración del medidor específico de iones en el rango de 10 a 100 mg/ml, usar el siguiente procedimiento:

- colocar el electrodo en el patrón de 10 µg/ml; colocar el switch en función x y ajuste el medidor a 10 en la escala logarítmica con el control de calibración. Usar agitador magnético durante el procedimiento;
- enjuagar el electrodo y colocar en el estándar de 100 µg/ml y agitar continuamente. Mover el botón del compensador de temperatura, hasta que la aguja del medidor marque 100 en la escala logarítmica. El medidor queda calibrado en el rango de 10 a 100 µg/ml;
- la recalibración del medidor es necesaria en el orden de analizar muestras fuera de este rango. Repetir el procedimiento de calibración para el rango de 100 a 1000 µg/ml;
- si se usa el medidor de pH graduado en milivolts, los patrones descritos arriba pueden ser usados para una curva de calibración estándar. La curva se prepara en papel semi-log, graficando milivolts contra concentración en µg/ml.

La concentración puede ser graficada en escala logarítmica.

11. Cálculos

11.1 Leer la concentración en mg/ml correspondiente a cada medición.

11.2 Se deben hacer correcciones para cada muestra en blanco.

$$\frac{g}{ml} = \frac{g}{ml} \text{ muestreado} - \frac{g}{ml} \text{ blanco}$$

donde:

µg/ml muestreados son los µg/ml encontrados en la sección frontal del tubo de muestreo.

µg/ml blanco son los µg/ml encontrados en la sección frontal del tubo en blanco.

Se sigue un procedimiento similar para las secciones posteriores.

11.3 Determinar los µg muestra haciendo las siguientes correcciones por volumen.

11.4 Sumar las masas encontradas en las secciones frontal y posterior para determinar la masa total de la muestra.

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{mg \text{ corregidos (1000)} \left(\frac{\text{litros}}{m^3} \right)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.5 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.6.2) para la cantidad encontrada en la sección frontal. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los microgramos corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = g \text{ corregidos de muestra}$$

11.6 Solamente para bombas de muestreo personal con rotámetros, deben hacerse las siguientes correcciones.

$$\text{volumen corregido} = (F)(T) \left(\frac{P1}{P2} \right) \left(\frac{T2}{T1} \right)$$

donde:

F es la velocidad de flujo de muestreo.

T es el tiempo de muestreo.

P1 es la presión durante la calibración de la bomba de muestreo (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mm Hg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba de muestreo (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

11.7 La concentración del amoniaco en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{g corregidos}}{\text{volumen de aire corregido (l)}}$$

11.8 Otro método para expresar concentraciones es ppm.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litros/ml) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del amoniaco.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual Of Analytical Methods. Second Edition. Vol. 1, 2 And 3.

PROCEDIMIENTO 026: DETERMINACION DE ALCOHOL ETILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: alcohol etílico;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 900 a 3300 mg/m³;
- d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.065;
- e) procedimiento: adsorción sobre carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono. Cromatografía de gases;
- f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono conteniendo 1% de 2-butanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 900 a 3300 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25°C y 742 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 1 litro. Bajo las condiciones del tamaño de la muestra (1 litro) el intervalo probable del método es de 180 a 3500 mg/m³ a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el

graficador, para una muestra de 3 mg. El método es capaz de cuantificar cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de la sustancia a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 5.2 mg de la sustancia a analizar, se muestreó una atmósfera de prueba de 3275 mg/m³ de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 l/min durante 8 min, el rompimiento ocurrió en este tiempo; esto es, la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón vegetal activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2), Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método analítico y de muestreo, en el intervalo de 900 a 3300 mg/m³ fue 0.065. Este valor corresponde a una desviación estándar de 126 mg/m³ del LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fueron 2.2% menores que el valor real del LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares con tolueno indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, se debe transmitir con la muestra.

5.3 Se debe tener en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, se deben cambiar las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) debe modificarse a conveniencia del caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden eliminarse modificándose las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también se puede usar para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a)** la cantidad de muestra que se puede tomar, está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;
- b)** cuando el valor de la muestra obtenida por la sección posterior del tubo de carbón activado sea más del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c)** la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente es calibrada sólo para un tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo puede ser determinado con una sola tolerancia de $\pm 5\%$.

7.2 Tubos de carbón activado: tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, con diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es calcinado a 873 K (600 °C) antes de ser empacado. La sección adsorbente anterior contiene 100 mg de carbón vegetal. La sección posterior contiene 50 mg.

7.3 Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm, se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 litro por minuto.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silíceo blanca para cromatografía de gases malla 80/100 lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Columna de 3.048 m por 3.175 mm de acero inoxidable, empacada con 10% FFAP sobre Chromosorb W-AW malla 80/100.

7.6 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.7 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestra automático, se pueden usar los tubos para inyector.

7.8 Jeringas de 10 ml u otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.9 Pipetas de 1 µl u otros tamaños.

7.10 Matraces volumétricos de 10 ml y otros apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico), contenido 1% de 2- butanol (grado reactivo).

8.2 Etanol (grado reactivo).

8.3 Estándar interno: n-undecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis del laboratorio se lava con detergente y se enjuaga completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la colección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se coloca en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 1 litro. Tomar la muestra durante 20 min a un flujo de 0.05 litros/min. La razón de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar, transportar), excepto que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente con acolchonamiento y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el traslado.

9.3.10 Una muestra de material (aire de la atmósfera de trabajo que se va analizar), debe ser enviada al laboratorio en un contenedor de vidrio con tapón recubierto con teflón. Esta muestra de líquido no se debe transportar en el mismo recipiente que los tubos con carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Cada tubo de carbón es marcado con una línea en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida. El carbón de la primera sección (la mayor) se transfiere a un recipiente de muestra tapado, o a un recipiente de inyección automática de muestra. La sección separadora de espuma se remueve y desecha; la segunda sección es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml del eluyente (disulfuro de carbono) en cada recipiente de muestra. Para el método de patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno en el eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este período. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para la cromatografía de gases, son:

- a) flujo de nitrógeno como gas portador 30 ml/min (80 psig);
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (50 psig);
- c) flujo de aire al detector; 300 ml/min (50 psig);
- d) temperatura del inyector 473 K (200°C);
- e) temperatura del detector variable: 573 K (300°C);
- f) temperatura de la columna: 343 K (70°C).

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, usar la técnica de lavado con solventes, por inyección. Mojar la jeringa de 10 μ l con solventes varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introducir 3 μ l de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala hacia atrás hasta aproximadamente 0.2 μ l para separar el solvente de lavado, de la muestra con una bolsa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 μ l tomado en cuenta el volumen de la aguja, ya que este será completamente inyectado. Después que la aguja se remueve de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 μ l para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μ l en el barril de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más del 3% en el área.

Se puede usar un inyector si demuestra que dé una reproducibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solventes. En este caso las inyecciones de 2 ml son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área.

Se realiza por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se menciona adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de muestreo de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 ml, y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 1 litro al nivel seleccionado.

Al menos seis tubos de cada uno de los 3 niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) son preparados de esta manera y se dejan permanecer al menos por una noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son comparados con la muestra. En paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo, de muestreo descrito en 9.4.

La masa del componente analizado hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (ver 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto encontrada. Esta curva se usa en la 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml de eluyente (disulfuro de carbono). Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, se puede agregar 10 veces el peso de 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno usar eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se prepara y analiza bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en mg/ml contra el área de los picos. En el caso del método de patrón interno, graficar las concentraciones contra el cociente del área del pico del compuesto entre el área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno). De la curva patrón no se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones para el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los mg encontrados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire mencionado se puede expresar en mg/m^3 lo cual es numéricamente igual a microgramos/litros de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3\text{)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método de expresar la concentración es:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{760}{P} \times \frac{T + 273}{298}$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado ($^{\circ}\text{C}$).

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso masa molecular de la sustancia analizada (g/mol).

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

12. Bibliografía

12.1 A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31.225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, Contract Num. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No.HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, september 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 027: DETERMINACION DE ACIDO CLORHIDRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificaciones

- sustancia: ácido clorhídrico;
- medio: aire;
- coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.064;
- procedimiento: recolección por burbujeo en acetato de sodio 0.5 M. Utilizar un electrodo específico para la detección de iones.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un burbujeador pequeño que contiene 10 ml de una solución de acetato de sodio.

2.2 La solución resultante es diluida hasta 25 ml con agua destilada.

2.3 Las muestras diluidas son analizadas utilizando un electrodo específico para iones de cloruro.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en un intervalo de 3.5 a $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.956 kPa (22°C y 764 mmHg) usando una muestra de 15 litros. El intervalo probable y usual de este método es de 1 a $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ para una muestra de 15 litros.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad del burbujeador. Si se van a muestrear concentraciones mayores que las probadas, deben usarse volúmenes de muestra menores. La eficiencia y la recolección para el ácido clorhídrico se determinó y se obtuvo un valor de 0.981, para una desviación estándar de 0.005, cuando se muestreó durante un tiempo de 15 min y con un flujo de 0.94 l/min para una atmósfera de prueba conteniendo $70 \text{ mg}/\text{m}^3$. Debido a esto, no es necesario introducir un factor de corrección para la eficiencia de colección.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el total de los métodos analíticos y de muestreo en el intervalo de 3.5 a $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ fue de 0.064. Este valor corresponde a una desviación estándar de $0.45 \text{ mg}/\text{m}^3$ del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 0.981 fue determinada para el medio recolector. En promedio, las concentraciones obtenidas de acuerdo al LMPE utilizando el método total analítico y de muestreo fueron 2.7% mayores que las concentraciones reales para un número limitado de experimentos de laboratorio. Si alguna diferencia se encuentra entre las concentraciones encontradas y reales puede no representar una desviación en el método total analítico y de muestreo, pero sí una variación al azar (random) para una concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto, no se debe introducir ningún factor de corrección para el resultado final en la sección 11.

5. Interferencias

5.1 Este método no es específico para el ácido clorhídrico; algún ión cloruro que sea atrapado por el burbujeador será medido y dará una interferencia de tipo positiva.

5.2 Iones sulfuro. No deberán encontrarse en la muestra porque envenenan el electrodo de iones cloruro; tomar una gota de la muestra y colocarla sobre un pedazo de lámina de acetato de plomo para checar la presencia de iones sulfuro. Si se encuentra la presencia de iones sulfuro, éstos se podrán remover agregando a la muestra una pequeña cantidad de carbonato de cadmio en polvo. Agitar para dispensar el sólido y volver a verificar con una gota de muestra en la lámina de acetato de plomo mencionada anteriormente. Tratar de no agregar una cantidad de carbonato de cadmio en exceso y evitar un largo tiempo de contacto con la solución. Filtrar la muestra a través de una pequeña cantidad de fibra de vidrio y proseguir con el análisis.

5.3 Otra interferencia común es la de iones cromo, iones yodo y iones cianuro. Para operaciones libres de interferencia, el nivel del ion cloruro debe ser de por lo menos 3×10^2 veces el nivel del ion cromo, de 2×10^6 del ion yodo y de 5×10^6 el nivel del ion cianuro.

5.4 Para concentraciones lo suficientemente elevadas para especies que formen un complejo que sea extremadamente estable con iones plata (tales como amoníaco y tiosulfatos) éstos también producirán interferencias y por lo tanto obtendremos una lectura de una alta actividad de iones cloruro. Para errores menores del 1% la máxima razón para el amoníaco con relación a la concentración de cloro debe ser de 0.12 y la máxima razón para los iones tiosulfato en relación de la concentración de iones cloruro, debe ser de 0.01.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. Las muestras recolectadas son analizadas y medidas por rápidos métodos instrumentales.

6.2 Desventajas. Se utiliza un burbujeador muy pequeño. Si la actividad de los trabajadores requiere de muchos movimientos del cuerpo, habrá pérdidas de la solución colectada durante el muestreo, lo cual invalidaría la prueba. Si más del 5% del volumen de la muestra se pierde, la muestra debe ser descartada.

7. Instrumentación y equipo

7.1 El equipo de muestreo, consiste en los siguientes componentes:

- a) un burbujeador pequeño de vidrio que contiene al medio recolector (sección 8.2).
- b) una bomba adecuada para distribuir por lo menos 1litros/min para 15 min. La bomba de muestreo es protegida de salpicaduras o por la condensación del solvente por un tubo de vidrio empacado en forma no compacta con dimensiones de 5 cm de longitud por 6 mm de diámetro interno utilizando como tapón fibra de vidrio e insertándolo entre el brazo de salida del burbujeador y la bomba.
- c) un medidor integrador de volumen, tal como un medidor de gas seco o un medidor de prueba húmeda.
- d) termómetro.
- e) manómetro.
- f) cronómetro.

7.2 Pipetas de 1, 2, 3, 5 y 10 ml.

7.3 Electrodo específico para los iones cloruro, puede ser el modelo Orión 94-17A o un equivalente.

7.4 Electrodo de referencia, Orión 90-02 de doble unión o un equivalente.

7.5 Un medidor con escala expandida en milivolts-pH, capaz de medir hasta 0.5 milivolts.

7.6 Vasos de precipitado de polietileno de 50 ml de capacidad. Premarcar los vasos de precipitados; pipetear 25 ml de agua destilada y agregar la misma cantidad en cada vaso de precipitado y marcar el nivel del líquido. Si se puede utilizar vasos de precipitado de polietileno pregraduados. Descartar el agua y secar los vasos de precipitado.

7.7 Agitador magnético y barras agitadoras para vasos de precipitado de 50 ml.

7.8 Recipientes de polietileno. Estos recipientes deben usarse para almacenar patrones de cloruro de sodio diluido y también para el transporte de muestras de aire.

7.9 Matraces volumétricos de 100 ml.

8. Reactivos

Todos los productos químicos deben ser grado reactivo ACS o equivalente.

8.1 Agua doblemente destilada.

8.2 Medio de recolección. Solución de acetato de sodio 0.5 M. Disolver 82 g de acetato de sodio con agua doblemente destilada y diluir hasta 2 litros.

8.3 Cloruro de sodio para la preparación de patrones.

8.4 Solución patrón de cloro.

8.4.1 Disolver 0.584 g de cloruro de sodio en agua doblemente destilada y diluir a un litro, para 10^{-2} M (Cl^-) o 354 microgramos Cl^-/ml ajustar el pH a 5 con ácido acético glacial. Esta solución es estable por lo menos durante 2 meses. Los demás patrones diluidos se deben preparar semanalmente y guardarse en recipientes de polietileno.

8.4.2 Diluir 10 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 10^{-3} M (Cl^-) o 35.4 ml Cl^-/ml .

8.4.3 Diluir 5 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml, con acetato de sodio 0.5 M para 5×10^{-4} M (Cl^-) o 17.7 ml Cl^-/ml .

8.4.4 Diluir 3 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 3×10^{-4} M (Cl^-) o 10.6 ml Cl^-/ml .

8.4.5 Diluir 2 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 2×10^{-4} M (Cl^-) o 7.1 ml Cl^-/ml .

8.4.6 Diluir 1 ml de solución 10^{-2} M (Cl^-) a 100 ml con acetato de sodio 0.5 M para 10^{-4} M (Cl^-) o 3.5 ml Cl^-/ml .

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo material de plástico o vidrio se lava en una solución detergente; se enjuaga con agua corriente y después volver a enjuagar con agua doblemente destilada.

9.2 Calibración de las bombas de muestreo personal. Cada bomba debe calibrarse usando un integrador medidor de volumen u otros instrumentos.

9.3 Colección y manejo de las muestras.

9.3.1 Agregar 10 ml del medio de recolección (vease 8.2) en el burbujeador pequeño, usando un cilindro graduado para medir la cantidad de volumen.

9.3.2 Conectar el burbujeador en la succión de la bomba (en la vía del tubo que cubre las salpicaduras) con una pequeña pieza de tubo flexible. El aire existente en la muestra no debe pasar por ninguna otra tubería u otro equipo antes de entrar al burbujeador.

9.3.3 Encender la bomba y empezar la recolección de las muestras.

Se debe tener mucho cuidado para medir la relación de flujo, el tiempo y/o el volumen lo más exacto posible. Tomar datos de presión atmosférica y de temperatura. Si no se dispone de una lectura de la presión, registrar la altitud. La muestra se debe tomar a una relación de flujo de 1 l/min durante 15 min. La relación de flujo se debe conocer con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.4 El rotámetro de la bomba se debe observar frecuentemente y el muestreo debe terminarse en evidencia de algún problema.

9.3.5 Terminar el muestreo al tiempo predeterminado y anotar la relación de flujo de la muestra y el tiempo de recolección.

9.3.6 Después del muestreo remover el burbujeador, retener y transferir el contenido del burbujeador a un recipiente de polietileno. Enjuagar el burbujeador y el residuo del burbujeador de 3 a 5 ml del medio de recolección, adicionando la cantidad que se utilizó como enjuague del recipiente de polietileno. Sellar el recipiente de polietileno.

9.3.7 Se debe tener mucho cuidado para minimizar las pérdidas por derrame o por evaporación todo el tiempo. Refrigerar las muestras si el análisis no se puede llevar a efecto en el transcurso del día.

9.3.8 Un burbujeador blanco o de referencia se debe manejar de la misma manera que los burbujeadores que contienen a la muestra (llenar, sellar y transportar) exceptuando que se pase aire a través del burbujeador.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Las muestras en cada recipiente de polietileno se analizan separadamente.

9.4.2 Cuantitativamente transferir los contenidos de cada recipiente de polietileno a un vaso de precipitado de polietileno de 50 ml que fue premarcado a 25 ml. Enjuagar el recipiente de polietileno de 2 a 3 ml de agua destilada y agregar este residuo al vaso de precipitado. Ajustar el pH a 5 con ácido acético y checar el pH con la ayuda de papel pH. Diluir cada muestra a 25 ml con agua destilada y agitar cada muestra con el agitador magnético.

9.4.3 Bajar el electródo específico para ion cloruro y el electrodo de referencia hacia la solución que está siendo agitada y registrar los resultados de la lectura en milivolts (cerca de 0.5 mV), después de estabilizarse (con una desviación menor que 0.5 mV/min de la velocidad de la corriente).

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar una serie de soluciones patrón de cloro en los vasos de precipitado premarcados al nivel de 50 ml; estos patrones se obtienen diluyendo 10 ml de cada uno de los patrones de cloro preparados de acuerdo a 8.4 a un volumen de 25 ml con agua doblemente destilada, comenzando con el patrón que se encuentre más diluido. Colocar el electrodo para ion cloruro y el electrodo doble de referencia en la solución que está siendo agitada. Registrar los resultados de la lectura en milivolts con una desviación cercana a 0.5 milivolts.

10.2 Graficar la lectura de milivolts contra las concentraciones de ion cloruro de los patrones construyendo esta gráfica en papel semilogarítmico. La concentración de ion cloruro en mg/25 ml se graficará sobre el eje logarítmico.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg que corresponda para cada lectura de milivolts de la curva patrón. No son necesarias correcciones para el volumen porque la curva patrón está basada en mg/25 ml de volumen cloro y el volumen de la muestra es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Las correcciones por el blanco se deben hacer para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en el recipiente de muestras.

mg blanco son los mg encontrados en el recipiente de blanco.

11.3 Calcular los mg de ácido clorhídrico multiplicando los mg de ión cloruro encontrados (11.2) por 1.028, que es el factor de conversión, para convertir mg de ión cloruro a mg de ácido clorhídrico.

11.4 La concentración del compuesto a analizar en la muestra de aire se puede expresar en mg/m³ (mg/m³ = mg/l)

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (resultado de 11.3)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.5 Otra forma para expresar la concentración es ppm

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{60}{P} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) de la muestra de aire.

T es la temperatura (°C) de la muestra de aire.

24.4 5 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) de la sustancia a analizar.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 Analytical Method of Chloride in Air, Health Laboratory Science, vol. 12, num. 3 (julio 1975), 253-258.

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract Nnum. C O C -99-74-45.

PROCEDIMIENTO 028: DETERMINACION DE FENOL EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- sustancia: fenol;
- medio: aire;
- intervalo: de 9.46 a 37.8 mg/m³ ;
- coeficiente de variación (CV_T): 0.68;
- procedimiento: colección de burbujas en hidróxido de sodio diluido y análisis de las muestras por cromatografía gaseosa después de acidificar con ácido sulfúrico.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un burbujeador pequeño que contiene 15 ml de una solución 0.1 N de hidróxido de sodio para atrapar a los vapores de fenol que se encuentren presentes.

2.2 La solución resultante se acidifica con ácido sulfúrico.

2.3 Una alícuota de la muestra recolectada se inyecta al cromatógrafo de gases.

2.4 El área resultante del pico se determina y compara con las áreas tomadas como patrón.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 9.46 a 37.8 mg/m³ a una temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.325 kPa (22°C y 760 mmHg), usando una muestra de 100 litros. Bajo las condiciones de tamaño de muestra (100 litros) el intervalo probable para usar este método es de 5 a 60 mg/m³ a una sensibilidad del detector tal que la deflexión sea casi total en el graficador de resultados para una muestra de 6 mg.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (CV_T) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 9.46 a 37.8 mg/m³ fue de 0.068. Este valor corresponde a una desviación de 1.3 mg/m³ del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 100 ± 0.01 fue determinada para el medio recolector. En promedio, las concentraciones obtenidas del LMPE, utilizando el método total de muestreo y análisis, fueron 2.6% más bajas que los valores de concentración reales para un número limitado de pruebas de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones reales y encontradas puede no representar un error en el método analítico y de muestreo pero sí una variación al azar (random) de la concentración real determinada experimentalmente.

5. Interferencias

5.1 Se debe tener en cuenta que cualquier componente que tenga el mismo tiempo de retención que el del componente que se va a analizar, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos del tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.2 Si existe alguna posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de columna, temperatura, etc), deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas del método

Las muestras recolectadas en el burbujeador son analizadas por medio de un método instrumental rápido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 La unidad de muestreo para el método de recolección del burbujeador consiste de los siguientes componentes.

7.1.1 Un burbujeador normal, de tamaño pequeño que contiene el medio recolector.

7.1.2 Una bomba adecuada para distribuir por lo menos 1 litro/ min durante 100 min. La bomba de muestreo se protege contra cualquier salpicadura o por la condensación de solventes, por medio de un tubo de vidrio empacado libremente con dimensiones de 5 cm de longitud y 6 mm de diámetro interno, utilizando como tapón fibra de vidrio e insertándolo entre el brazo de la salida del burbujeador y la bomba.

7.1.3 Un medidor integrador de volumen, tal como un gas seco o contador de prueba húmedo.

7.1.4 Termómetro.

7.1.5 Cronómetro.

7.1.6 Manómetro.

7.2 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.3 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para medir el área de picos.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior empacada con polímero poroso basado en óxido de 2,6-difenil-p-fenileno (S9 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Microjeringas de 10 μ l y de otros tamaños convenientes para hacer patrones y para inyectar muestras en el cromatógrafo de gases.

7.6 Matraces volumétricos de tamaños convenientes para hacer soluciones.

7.7 Pipetas de 15 ml o de otros tamaños convenientes.

8. Reactivos

8.1 Agua destilada.

8.2 Fenol, grado reactivo.

8.3 Acido sulfúrico, grado reactivo.

8.4 Medio recolector: hidróxido de sodio 0.1 N. Disolver 4 g de hidróxido de sodio en agua destilada y diluir hasta un volumen final de 1 litro.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno purificado.

8.7 Aire filtrado y comprimido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Todo material de vidrio utilizado en análisis de laboratorio, se lava con detergente y cuidadosamente se enjuaga con agua de la llave y después con agua destilada.

9.2 Cada bomba se debe calibrar con un medidor integrador de volumen (véase 7.1.3) o por otro medio.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Agregar 15 ml del medio recolector (véase 8.4) dentro de cada burbujeador.

9.3.2 Conectar el burbujeador con un tubo de adsorción de vidrio de 5 cm (6 mm de diámetro interno y 8 mm de diámetro externo) que contiene el tapón de fibra de vidrio y después a la bomba personal de muestreo utilizando una pequeña pieza de tubería flexible. El aire a muestrear no debe pasar a través de ninguna tubería u otro tipo de equipo antes de entrar al burbujeador.

9.3.3 Encender la bomba y empezar la recolección de las muestras; se deben efectuar las mediciones de la relación de flujo, del tiempo y del volumen con la máxima precisión posible. Registrar tanto la temperatura como la presión ambiental. Si no se cuenta con un aparato para medir la presión, registrar la altitud. La muestra se debe tomar a una relación de flujo de 1 litro/min.

9.3.4 Después de terminar el muestreo, el tubo del burbujeador se remueve y se limpia. Oprimir suavemente el tubo en contra de la pared interior de la botella del burbujeador para recuperar lo máximo posible. Lavar el tubo del burbujeador con 1 ml de agua destilada, adicionando el lavado al burbujeador. El burbujeador es sellado con un tapón que sea de material no reactivo (preferentemente teflón o vidrio). No se debe sellar con caucho. El tapón que se coloca en los burbujeadores debe sellar fuertemente para prevenir cualquier fuga durante el transporte.

9.3.5 Se debe tener mucho cuidado en no perder muestra debido a pérdidas por evaporación o por derramar alguna pequeña parte de la misma.

9.3.6 Otro burbujeador se debe manejar como blanco y se lleva a cabo el mismo procedimiento, que el de los burbujeadores que contienen la muestra (sellar y transportar), el único cambio que se lleva a cabo es que no se pasa a través del burbujeador ninguna muestra de aire.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 La muestra en cada burbujeador se analiza de manera separada.

9.4.2 Transferir la solución a un matraz volumétrico de 25 ml.

9.4.3 Enjuagar el burbujeador 2 veces utilizando 1 ml de agua destilada, agregar estos enjuagues al matraz volumétrico.

9.4.4 Agregar 0.1 ml de ácido sulfúrico al matraz y mezclar. Hacer una prueba con papel pH para asegurarse de tener un pH menor de 4.

9.4.5 Diluir con agua destilada (hasta la marca del matraz volumétrico) y mezclar.

9.4.6 Condiciones del cromatógrafo de gases:

- a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno acarreador;
- b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso (detector);
- c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire (detector);
- d) 488 K (215 °C) temperatura de hidrógeno;
- e) 498 K (225 °C) temperatura de escape (detector);
- f) 473 K (200 °C) temperatura de columna.

El tubo de vidrio de entrada del cromatógrafo de gases debe limpiarse cada día con agua y acetona. Después se vuelve a colocar este tubo y se enciende la máquina para que se seque el tubo.

9.4.7 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 ml se hace pasar primeramente por un lavado de solvente varias veces, para remojar el cilindro y el émbolo de la jeringa, 3 μ l del solvente se introducen en la jeringa para así aumentar la exactitud y la reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala por lo menos 2 μ l, para así separar al solvente de la muestra por medio de una bolsa de aire que se usará como indicador. Después de esto la aguja se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 μ l considerando el volumen inyectado. Después de que la aguja sea removida de la muestra y también antes de que se lleve a cabo la inyección, el émbolo se jala 1.2 l μ para así minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observar que el volumen ocupado por la muestra sea de 4.9 a 5 μ en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en las áreas correspondientes. Puede usarse un inyector automático de muestras si se

demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.8 Medición de área.

Ya que el volumen contenido dentro de la aguja será el área de pico de la muestra, se mide mediante un integrador electrónico o por medio de otro método adecuado para la medición de área y los resultados preliminares son leídos por medio de una curva patrón como se indica en el inciso 10.

9.5 Soluciones Patrón.

9.5.1 Procedimiento para preparar soluciones patrón. Se preparan seis patrones a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE). Se preparan introduciendo una cantidad conocida de la sustancia que se está analizando dentro de un matraz volumétrico de 25 ml que contiene 15 ml de hidróxido de sodio 0.1 N. La cantidad que se introduce es equivalente a la presente en 1 litro de muestra de aire. Los patrones son acidificados con 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y se agrega agua destilada. Esta solución debe comprobarse con papel pH el cual se debe encontrar en un pH menor de 3, un blanco debe prepararse de manera similar al de la muestra, excepto que a este blanco no se le agrega nada de la sustancia a analizar. Tanto el blanco como la muestra se analizan de la manera que se indica en la sección 9.4.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar las concentraciones de los patrones en términos de mg/ muestra. Una serie de patrones variando en concentración sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados en las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo para las muestras no conocidas.

Establecer las curvas graficando mg/ muestra contra área de pico.

Nota: Como no se utiliza ningún patrón interno en este método, las soluciones patrón se deben analizar al mismo tiempo que las muestras. Esto minimizará los efectos de las variaciones que día a día se llevan a cabo y también las variaciones en ese día durante la alimentación.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, que corresponden a cada área de pico de la curva patrón. No son necesarios factores de corrección para el volumen porque la curva patrón está basada en mg/muestra y el volumen de la muestra inyectado es idéntico al volumen del patrón inyectado.

11.2 Las correcciones para el blanco se deben hacer para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados de la muestra en el burbujeador.

mg blanco son los miligramos encontrados del blanco en el burbujeador.

11.3 La concentración de la sustancia analizada en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.4 Otro método para expresar la concentración es ppm:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{60}{\text{P}} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestreado.

T es la temperatura (°C) de aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) de la sustancia analizada

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No.CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 029: DETERMINACION DE DIOXIDO DE CARBONO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: dióxido de carbono;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 2270 a 9990 ppm;
- d) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.014;
- e) procedimiento: recolección de gas en bolsas de muestreo, cromatografía de gases con detector de conductividad térmica.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es recolectado en una bolsa de muestreo de gas de cinco capas, por medio de una bomba personal de muestreo a una relación de flujo pequeño, para poder llenar la bolsa de muestreo.

2.2 El contenido del carbón activado en las muestras es determinado por medio de cromatografía de gases, usando un detector de conductividad térmica.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 2270 a 9990 ppm a temperatura y presión atmosféricas de 293.3 K y 100.908 kPa (20.5 °C y 757 mmHg) usando un volumen de muestra de 3.5 litros. El intervalo de trabajo para este método se estima de 500 a 1500 ppm en las condiciones experimentales citadas.

3.2 El límite más alto del intervalo y la sensibilidad absoluta para este método no han sido establecidos.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 2270 a 9990 ppm fue de 0.014. Este valor corresponde a una desviación estándar de 69 ppm del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas a los niveles de concentración establecidas en el LMPE utilizando el método total analítico y de muestreo fueron 2.5% menores que las concentraciones reales para un número limitado de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre la concentración encontrada y la real no representa ningún error en el método analítico y de muestreo, pero sí una variación al azar (random) de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto no se aplica ningún factor de corrección al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, dicha información incluyendo las identificadas sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 Se debe recalcar que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que la sustancia a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.3 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de columna, temperatura, etc.) deben modificarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra ningún líquido. Las interferencias son mínimas y casi todas pueden eliminarse mediante la alteración de las condiciones cromatográficas. Los muestreos que se encuentran en las bolsas se analizan por medio de un método instrumental rápido.

6.2 Desventajas. La bolsa para muestreo del gas es voluminosa y se puede perforar durante el muestreo o durante el embarque.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal, capaz de llenar la bolsa de muestreo a una relación de flujo aproximada de 0.05 l/min. Esta bomba se debe calibrar por lo menos con una tolerancia de $\pm 5\%$.

7.2 Bolsas de muestreo de gas, capacidad de 5 litros.

7.2.1 Bolsas de Tedlar. Bolsas fabricadas de policloruro de vinilo.

7.2.2 Bolsas Sarán. Bolsas fabricadas de una resina termoplástica de policloruro de vinilo.

7.3 Cromatografo de gases. La unidad debe equiparse con un detector de conductividad térmica y un ciclo de 5 ml del gas muestreado o equivalente. Una unidad portátil sin control de temperatura será adecuada.

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.53 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m²/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm , pasivada con dimetil cloro silano (S3 silanizada de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 80/100.

7.5 Integrador de área. Un integrador electrónico u otro tipo de método adecuado para la medición de áreas de pico.

7.6 Jeringa hermética para gas, de 10 ml o de tamaños convenientes para hacer patrones.

7.7 Rotámetros calibrados, de tamaños convenientes para hacer patrones.

8. Reactivos

8.1 Dióxido de carbono, 99% o de pureza mayor.

8.2 Nitrógeno de alta pureza.

8.3 Helio purificado.

8.4 Aire filtrado comprimido.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de bolsas de muestreo y verificación de fugas. Las bolsas se limpian abriendo el mecanismo de cierre y dejando escapar el aire de muestra. El uso de una bomba de succión es recomendable. Este procedimiento también puede llevarse a cabo manualmente extendiéndolas. Después de esto, las bolsas se limpian con aire libre de dióxido de carbono. Este procedimiento se repite por lo menos 2 veces. A estas bolsas se les deben verificar fugas, llenándolas con aire hasta que la bolsa quede tensa, sellándolas y aplicando cuidadosamente presión. Observar cualquier tipo de fugas y cualquier tipo de cambio de volumen o disminución de tamaño de la bolsa, preferentemente durante un periodo de por lo menos una hora.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar para minimizar errores asociados con algunas incertidumbres en la recolección del volumen de muestra. Aunque el volumen de muestra no es usado en forma directa en esta determinación, las bombas se deben calibrar para evitar que las bolsas de muestreo lleguen a sobrellenarse; un tiempo máximo de muestreo se puede determinar en base a la relación de flujo y en el volumen de muestra que es aproximadamente igual al 80% del volumen de la bolsa.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo unir una pequeña pieza de tygon o tubo de plástico a la entrada de la bolsa de 5 capas de muestreo para el gas.

9.3.2 Destornillar la válvula y sujetar el tubo a la parte de la salida de la bomba de muestreo.

9.3.3 El aire que se está muestreando pasa a través de la bomba y del tubo antes de entrar a la bolsa de muestreo, por medio de una bomba tipo empuje.

9.3.4 Es recomendable muestrear de 3 a 4 litros a una velocidad de flujo de 0.05 l/min o menor, pero no a menos de 0.01l/min. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.5 La temperatura y la presión de la atmósfera que se está muestreando se debe registrar. Si no se cuenta con la lectura de presión, registrar la altitud.

9.3.6 La bolsa de muestreo para gas se debe etiquetar apropiadamente y se debe sellar fuertemente.

9.3.7 Las bolsas de muestreo para gas se deben empacar libremente y se debe utilizar un relleno para su protección antes de que se embarquen, para así minimizar el peligro de que las bolsas de muestreo se lleguen a perforar durante el traslado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Condiciones para el cromatógrafo de gases:

- a) 100 ml/min (25 psig) de flujo de gas portador de helio;
- b) Inyector a temperatura ambiental;
- c) Detector múltiple de temperatura de 70°C;
- d) Columna a temperatura ambiental.

Se espera un tiempo de retención para la sustancia a analizar bajo estas condiciones a temperatura ambiental de 293 a 298 K (20 a 25°C) usando la columna recomendada en la sección 7.4. El dióxido de carbono eluye antes que el oxígeno y el nitrógeno.

9.4.2 Análisis cromatográfico. La bolsa de muestreo para gas se sujeta a la espiral de muestreo del cromatógrafo unida a un pequeño pedazo de tubo. Abrir la válvula de la bolsa de muestreo para gas y llenar el espiral de muestreo de 5 ml apretando ligeramente a la bolsa de muestreo para gas y llenar el espiral de muestreo de 5 ml, apretando ligeramente la bolsa de muestreo para permitir que la muestra que aparece en la espiral contenga la presión atmosférica, dejar de aplicar presión a la bolsa de muestreo antes de abrir la válvula del espiral para así inyectar esta muestra a la columna.

9.4.3 Medición del área. El área de pico de la muestra se mide mediante un integrador electrónico o por medio de otro tipo de medición de área y los resultados se leen en la curva patrón como se indica en 10.

10. Calibración y patrones

10.1 Desalojar completamente una bolsa de muestreo para gas de 5 litros, preferentemente con la ayuda de una bomba de succión; introducir 1 litro de aire filtrado dentro de la bolsa de muestreo, se puede usar un rotámetro calibrado.

Después agregar un volumen conocido de dióxido de carbono a través de un septum y agregar más cantidad de aire a un volumen total de 3 a 4 litros conocido con exactitud. Es necesario conocer con exactitud el volumen de dióxido de carbono agregado al volumen total de aire para determinar la concentración en ppm. La concentración en ppm es igual al volumen de dióxido de carbono dividido entre la suma del volumen de dióxido de carbono y el volumen de aire.

10.2 Una serie de patrones, variando en concentración sobre el intervalo de interés, es preparado como se describió en 10.1 y se analiza en las mismas condiciones de cromatografía y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras no conocidas. Se establecen curvas graficando la concentración en ppm contra el área de pico. Necesariamente se deben hacer correcciones para las concentraciones desconocidas de dióxido de carbono en el aire filtrado. El factor de corrección para el dióxido de carbono se puede determinar llenando una bolsa de muestreo desocupada con 3 a 4 litros del aire filtrado usado para la preparación de patrones calibrados. Este blanco de aire es analizado bajo las mismas condiciones, las cuales fueron utilizadas en la calibración de los patrones y de las muestras. El área del blanco por lo tanto se determina y se resta del área pico para cada patrón calibrado. Una curva de calibración se establece graficando la concentración en ppm contra el área de pico corregida.

Nota: Los patrones de calibración deben ser analizados al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra.

11. Cálculos

11.1 Leer la concentración en ppm que corresponde a cada área de pico de la curva patrón.

11.2 Otra forma de expresar la concentración es en mg/m³ corregida a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25 °C y 760 mmHg).

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \text{ppm} \times \frac{24.45}{PM} \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{T + 273}$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestreado.

T es la temperatura (°C) de aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litro/mol) a 25 °C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular.

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 Memoranda, Kenneth A. Busch, Chief Statistical Services KLCD, to Deputy Director DLCD, dated 1/16/75, 11/8/74, subject: Statistical Protocol for Analysis of Data from Contract CDC 99/74/45.

12.2 Backup data report for carbon dioxide, prepared under NIOSH contract No. 210-76-0123.

PROCEDIMIENTO 30: DETERMINACION DE ACRILONITRILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

- a) sustancia: acrilonitrilo;
- b) medio ambiente: aire;
- c) intervalo: de 17.5 a 70 mg/m³;
- d) coeficiente de variación($\overline{CV_T}$): 0.073;
- e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con metanol, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un flujo conocido de aire a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo, pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con metanol.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue aprobado para un intervalo de 17.5 a 70 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 101.325 kPa (22 °C y 760 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 20 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (20 litros) el intervalo probable de uso de este método es de 4.5 a 135 mg/m³. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas, si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

NOTA: En la aplicación de este método la eficiencia de desadsorción debe ser tal que permita evaluar concentraciones por arriba y por abajo del LMPE.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración del acrilonitrilo y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado no retenía más de 3.97 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 92 mg/m³ en un flujo de 0.18 l/min durante 240 min; en ese tiempo la concentración de componentes a analizar en el derrame fue menor del 5% que la del afluente.

3.3 El tubo de carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, se toma una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 17.5 a 70 mg/m³ es 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 3.3 mg/m³ del LMPE.

4.2 En promedio las concentraciones obtenidas a diez veces el del LMPE fueron 6% menores que las concentraciones reales para un número límite de experimentos de laboratorio. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y reales pueden no representar un error en el muestreo y en el método de análisis, pero sí una variación al azar (random) de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto no debe ser aplicada ninguna corrección al resultado final en 11.4.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier componente con el mismo tiempo de retención que el que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse según convenga el caso (véase 7 y 8).

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha están presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;
- b) cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de lo encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la relación de flujo y causa que el volumen sea impreciso debido a que la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón vegetal activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm, el carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal; la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior, un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 25.4 mmHg a una relación de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m²/g y diámetro poro promedio de 0.0075µm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 2 ml con tapa de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben ser utilizados los frascos asociados.

7.7 Microjeringas de 10 μ l y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1.0 ml graduadas.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Metanol de calidad cromatográfica.

8.2 Acrilonitrilo grado reactivo.

8.3 Hexano grado reactivo.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la sección de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe ser colocado en dirección vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 20 litros muestreando a un flujo de 0.20 litros/min; la relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Con cada lote de diez muestras debe enviarse un tubo del mismo lote de tubos usados para la recolección de muestras y debe ser sometido exactamente el mismo manejo, con la excepción de que no se hace pasar aire a través de él. Debe etiquetarse este tubo como blanco.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Estas muestras no deben ser transportadas en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. Para el análisis de cada tubo de carbón activado, se hace una muesca con una lima a la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 2 ml. La sección de espuma separadora es removida; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro contenedor tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de alcohol metílico en cada contenedor de muestras. La desadsorción debe ser hecha durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si es usado un inyector automático de muestras, los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el disolvente es añadido, con el fin de minimizar la volatilización.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

- a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso portador;
- b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;
- c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;
- d) 235°C temperatura del inyector;
- e) 255°C temperatura del detector;
- f) 155°C temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl primero es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo 3 µl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra, mediante una capa de aire para ser usada como marcador. Se sumerge la aguja en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja, observar que la muestra ocupe 4.9 a 5.0 µl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en el área. Un inyector automático de muestras puede usarse si se demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular, puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro, de este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado que sea usado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm de longitud, de 4 mm de diámetro interno y con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que el usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Una cantidad conocida de solución de hexano y acrilonitrilo conteniendo 0.239 g/ml es inyectada directamente al carbón activado con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. Cuando se usa un inyector de muestra automático, un frasco inyector de muestra tapado con septa teflón faced puede ser usado en lugar de los tubos de vidrio. La cantidad inyectada es la equivalente a la presente en una muestra de 20 litros. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (5, 10 y 20 en el LMPE), son preparados y se dejan los tubos reposar al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos muestras y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuestos en 1 ml de alcohol metílico, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras.

La eficiencia de desadsorción es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 1 ml de alcohol metílico, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de alcohol metílico. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición en una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 1 ml contra área de pico.

NOTA. Cuando se usa el método de patrón interno o el externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, por que la curva patrón está en base a mg/1 ml de alcohol metílico, y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los mg encontrados en la sección anterior del tubo de referencia o blanco.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm corregidas a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.95}{P} \times \frac{60}{298} \times \frac{P}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) de aire muestreado.

- T es la temperatura (°C) de aire muestreado.
24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.
PM es la masa molecular.
760 es la presión estándar (mmHg).
298 es la temperatura estándar (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 031: DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AIRE-METODO VOLUMETRICO

1. Especificaciones

- sustancia: dióxido de azufre;
- medio: aire;
- intervalo: de 6.6 a 26.8 mg/m³;
- coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.054;
- procedimiento: recolección por burbujeo, titulación con perclorato de bario.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un burbujeador pequeño que contiene peróxido de hidrógeno. El vapor de dióxido de azufre es recolectado y oxidado a ácido sulfúrico.

2.2 Se añade alcohol isopropílico al contenido del burbujeador y el pH de la muestra se ajusta con ácido perclórico diluido.

2.3 La solución resultante se titula con perclorato de bario 0.005 M usando thiorin como indicador. Hay un ligero cambio de color de amarillo-naranja a rosa cuando se ha alcanzado el punto final.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en un rango de 6.55 a 26.8 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 294 K y 100.908 kPa (21°C y 757 mmHg), usando una muestra de 90 litros.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad del burbujeador. Si se van a muestrear concentraciones mayores que las probadas, deben usarse volúmenes de muestra menores.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de análisis y muestreo en el rango de 6.55 a 26.8 mg/m³ fue 0.054. Este nivel de concentración corresponde a una desviación estándar de 0.70 del LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas en estudios de laboratorio a 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, fue 1.5% abajo de las concentraciones reales para 18 muestras. Cualquier diferencia entre la concentración encontrada y la real puede no presentar un error en el método analítico y de muestreo, pero sí una variación al azar de la concentración real determinada experimentalmente. Por lo tanto, el coeficiente de variación es una buena medida de precisión del método cuando la recuperación, estabilidad de almacenamiento y eficiencia son buenas. Estudios sobre la estabilidad de almacenamiento en muestras colectadas en una atmósfera de prueba con concentración de 12.9 mg/m³, indicaron que las muestras recolectadas son estables al menos por una semana.

5. Interferencias

5.1 Si se sabe o se sospecha que hay en el aire otros contaminantes, debe reportarse al laboratorio. Los fosfatos volátiles representarán una interferencia significativa. Los metales volátiles pueden convertirse en iones metálicos en el burbujeador. La presencia de éstos y otros contaminantes en el aire deben hacerse notar al analista para que prepare la muestra.

5.2 Partículas contaminantes como sulfato, ácido sulfúrico y metales son removidos mediante prefiltrado.

5.3 Las partículas metálicas también se removerán usando un filtro tipo membrana de éster de celulosa de 0.8 micras. Las interferencias metálicas que se convierten en iones metálicos en el burbujeador pueden removerse pasando la muestra a través de una resina intercambiadora de cationes.

5.4 Las concentraciones de iones fosfato mayores que las de ion sulfato causan una interferencia apreciable. Las partículas de fosfato se remueven usando un filtro de membrana de éster de celulosa conectado enfrente del burbujeador. Los fosfatos también pueden removerse por precipitación con carbonato de magnesio.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El ácido sulfúrico formado es estable y no volátil, haciendo la recolección de dióxido de azufre de manera conveniente.

6.2 Desventajas.

6.2.1 La dificultad de usar burbujeadores pequeños para colección de muestras personales. Si el trabajador requiere de mucho movimiento, puede ocurrir que haya pérdida de muestra durante el muestreo.

6.2.2 Los burbujeadores son más difíciles de transportar que los tubos de adsorción o los filtros.

6.2.3 La precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del prefiltro y el burbujeador. Esta caída puede afectar la relación de flujo y causar imprecisión en el volumen muestreado, porque la bomba se calibra para una combinación de filtro-burbujeador.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Unidad prefiltrante que se utiliza para remover interferencias: consiste de una membrana filtrante de éster de celulosa de 37 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0.8 micras contenidas en un portafiltro de 2 piezas de 37 mm. El filtro está soportado por una malla de acero inoxidable.

7.2 Un burbujeador pequeño que contenga el medio de colección.

7.3 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuya relación de flujo pueda ser determinada con una exactitud de $\pm 5\%$. La bomba es protegida de salpicaduras o de la condensación de solventes por medio de una trampa. La trampa es un burbujeador pequeño o un colector con la base abierta y tapada, usada para coleccionar posibles interferencias. La trampa es sujeta a la bomba con una abrazadera de metal. La salida de la trampa es conectada a la bomba por un tubo flexible.

7.4 Un termómetro.

7.5 Un manómetro.

7.6 Un matraz volumétrico de tamaño conveniente para preparar soluciones patrón.

7.7 Vasos de precipitado de 250 ml.

7.8 Pipetas de tamaño conveniente para preparar soluciones patrón y para medir el medio de colección.

7.9 Una bureta de 10 ml de capacidad, graduada en 0.05 ml.

7.10 Una lámpara fluorescente de luz de día para identificar el punto final.

8. Reactivos

8.1 Isopropanol grado reactivo.

8.2 Perclorato de bario 0.005 M. Disolver 2g de perclorato de bario trihidratado en 150 ml de agua destilada y agregar 850 ml de isopropanol. Ajustar el pH a 3.5 con ácido perclórico. Normalizar con ácido sulfúrico 0.005 M.

8.3 Thorin. Preparar una solución entre el 0.1 y 0.2% en agua destilada.

8.4 Solución patrón de sulfatos. Preparar una solución 0.005 M de ácido sulfúrico y normalizar por titulación con hidróxido de sodio 0.02 M.

8.5 Acido perclórico al 1.8%. Diluir 25 ml de solución de ácido perclórico grado reactivo (70 a 72%) en un litro de agua destilada.

8.6 Peróxido de hidrógeno 0.3 N. Diluir 17 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30% en un litro de agua destilada.

8.7 Papel pH.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo: toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bomba personal: debe calibrarse con su portafiltros representativo, burbujeador y tubo para evitar salpicaduras en la línea para minimizar errores asociados con la incertidumbre del volumen muestreado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente. El filtro está soportado por una pared de acero inoxidable. Asegurar el portafiltros con cinta adhesiva.

9.3.2 Pipetear 15 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N en cada burbujeador.

9.3.3 Remover el tapón de salida del filtro y conectarlo con la entrada del burbujeador con una pequeña pieza de tubo flexible. La salida del burbujeador es conectada a la entrada de la bomba o a una trampa que pueda ser usada para proteger durante el muestreo personal.

9.3.4 El aire que va a ser muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 90 litros para determinar la concentración máxima. Muestrear a una relación de flujo entre 1.5 y 1.0 l/min. Para niveles fuera del intervalo para el cual este método es válido, ajustar el volumen de muestra para coleccionar entre 0.6 y 2.3 mg de dióxido de azufre.

9.3.6 Encender la bomba y empezar el muestreo. En cuanto sea posible debe revisarse el taponamiento por la presencia de alguna partícula pesada o por neblinas de aceite u otros líquidos en el aire. El rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y en caso de cualquier problema, debe suspenderse el muestreo.

9.3.7 Terminar el muestreo en un tiempo establecido y anotar la relación de flujo en el muestreo, el tiempo de muestreo, la presión y la temperatura ambiental. Si no se conoce la presión, anotar la altitud.

9.3.8 Remover la base del burbujeador y golpear suavemente contra la pared interna del burbujeador para recuperar la mayor cantidad de solución muestreada posible. Enjuagar la base del burbujeador con 1 y 2 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N limpio; añadir el lavado a la botella del burbujeador. Tanto la entrada como la salida del burbujeador deben ser sellados conectando un tubo de teflón entre ellos o insertando un tapón de teflón en la entrada y en la salida. No sellar con hule. Los patrones deben ser empacados adecuadamente para prevenir dispersiones durante el muestreo.

9.3.9 El filtro se remueve del portafiltros y se desecha. El soporte y la placa de acero inoxidable deben limpiarse y guardarse para usos futuros. Debe tenerse cuidado con posibles interferencias o pérdidas de muestra por evaporación en cualquier momento.

9.3.10 Con cada lote de diez muestras debe remitirse un burbujeador conteniendo 15 ml de peróxido 0.3 N preparado de la misma reserva usada para la colección de muestras. Este burbujeador debe quedar sujeto exactamente al mismo manejo que los que contienen muestras, con la excepción de que no se hace pasar aire a través de él. Etiquetar como blanco este burbujeador.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Vaciar el contenido del burbujeador en un vaso de precipitado de 250 ml, usando 2 ml de peróxido de hidrógeno 0.3 N para enjuagar el burbujeador. Añadir el enjuague al vaso de precipitados.

9.4.2 Añadir 100 ml de isopropanol al vaso.

9.4.3 Ajustar el pH de la muestra a 3.5 con ácido perclórico al 1.8%. Añadir de 8 a 10 gotas de indicador thorn y titular la muestra con perclorato de bario hasta un color rosa que es el punto final.

9.4.4 Analizar el patrón y la solución blanco absorbente de la misma manera.

10. Calibración y patrones

10.1 La solución de perclorato de bario es normalizada por titulación de una alícuota de 5 ml de ácido sulfúrico 0.005 M hasta el punto final, usando thorn como indicador.

10.2 La molaridad del perclorato de bario se calcula como sigue:

$$M_{\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2} = \frac{(\text{ml H}_2\text{SO}_4)(M_{\text{H}_2\text{SO}_4})}{\text{ml Ba}(\text{ClO}_4)_2}$$

donde:

ml H₂SO₄ son los milímetros de H₂SO₄ de solución necesaria para titular con Ba(ClO₄)₂.

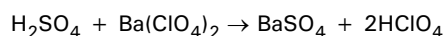
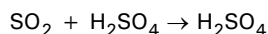
M H₂SO₄ es la molaridad del H₂SO₄

ml Ba (ClO₄)₂ son los milímetros de Ba (ClO₄)₂ usados.

La molaridad del perclorato de bario debe ser revisada periódicamente.

11. Cálculos

11.1 Las siguientes reacciones son la base de este método analítico.



11.2 Los mg de SO₂ pueden calcularse como sigue:

$$\text{mg SO}_2 = (M_{\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2}) (\text{ml Ba}(\text{ClO}_4)_2) (64)$$

donde:

ml Ba (ClO₄)₂ son los ml de solución de Ba (ClO₄)₂ necesarios para la titulación de la muestra.

64 es la masa molecular del SO₂

11.3 Las correcciones por el tubo etiquetado como blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg corregidos} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco.}$$

mg muestra son los mg de SO₂ encontrados en el burbujeador con muestra.

mg blanco son los mg de SO₂ encontrados en el burbujeador en blanco.

11.4 Para bombas de muestreo personal con rotámetro, debe hacerse la siguiente corrección para el volumen.

$$\text{corrección volumen (l)} = (\text{F})(\text{t}) \left[\left(\frac{\text{P1}}{\text{P2}} \right) \left(\frac{\text{T2}}{\text{T1}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde:

F es el flujo de muestreo (l/min)

t es el tiempo de muestreo (min)

P1 es la presión durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mmHg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

11.5 La concentración de SO₂ en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{mg} (1000) (\text{l/m}^3)}{\text{corrección volumen}}$$

11.6 Otra manera de expresar concentraciones es en ppm.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado (°C).

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular del SO₂ en g/mol.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH. Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 032: DETERMINACION DE OXIDO DE PROPILENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

- a) sustancia: óxido de propileno;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 121 a 482 mg/m³;
- d) coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.085;
- e) procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;
- f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un recipiente de muestreo, más pequeño y con tapón, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área del pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 121 a 482 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 24°C y 766 mmHg, respectivamente, usando una muestra de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (5 litros), el intervalo probable de uso de este método es de 25 a 270 mg/m³, a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 3.5 mg. Este método es capaz de cuantificar cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las condiciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado, retenía más de 4 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 484 mg/m³ en un flujo de 0.185 litros/min por 45 min; el volumen de rompimiento fue observado en este tiempo y la concentración de las sustancias a analizar en el derrame fue del 5% de la del afluente.

El tubo de carbón activado consiste en dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano. Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 121 a 482 mg/m³ es 0.085. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m³ al LMPE.

4.2 En promedio, las concentraciones obtenidas usando el método total de análisis y de muestreo al LMPE fueron 5.6% menores que las concentraciones reales .

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno, indican que una alta humedad hace que decrezca seriamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más contaminantes estén presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier contaminante con el mismo tiempo de retención que el del que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia.

Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas del método

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospecha estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a una temperatura de operación programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada, está limitada por el número de miligramos que el tubo retendrá antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón vegetal activado de 20/40, mallas separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior contienen 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 25.4 mmHg a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con un área nominal de 500 a 600 m²/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μ m (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de picos.

7.6 Contenedores de muestra de 1 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 μ l y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 0.5 ml o 1 ml, graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrones.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Oxido de propileno grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se lava con detergente y posteriormente se enjuaga con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se calibra con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm), por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 5 litros, muestreando un flujo de 0.20 litros/min o menos. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$, al menos.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben ser registradas. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe ser manejado de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo debe ser etiquetado como blanco.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras.

A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un contenedor de muestras tapado, de 1 ml. La sección de espuma separadora se remueve y se desecha.

La segunda sección de carbón activado se transfiere a otro contenedor tapado.

Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis, se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestras.

Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

La desadsorción debe hacerse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra se agita ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de operación para el cromatógrafo de gases son:

- a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gaseoso portador;
- b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;
- c) 500 ml/min (50 psig) flujo del aire al detector;
- d) 463 K (190°C) temperatura del inyector;
- e) 528 K (255°C) temperatura de colector de escape (detector);
- f) 418 K (145°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 µl se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Se hacen pasar 3 µl de solvente dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usado como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el cilindro de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra para hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área.

El área de la muestra se mide por un integrador electrónico o por alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica en 9.4.6.2.

9.4.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.4.6.1 Importancia de la determinación

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo, es necesario determinar al menos una vez el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción, provisto del mismo lote de carbón activado usado.

9.4.6.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 cm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras, y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida de solución de óxido de propileno en hexano conteniendo 300 mg/ml con una microjeringa, y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad es equivalente a la presente en una muestra de 5 litros. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), son preparados y se dejan los tubos en posición vertical al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto en que no se le añade ninguna muestra.

Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados del mismo volumen en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo.

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en el intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

Nota: Cuando se usa el método estándar interno o externo, las soluciones patrón deben analizarse al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.4.6.2) para la cantidad encontrada en el apartado anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3 .

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros}/\text{m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Se pueden expresar concentraciones en ppm (corregidas a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{60}{P} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión normal (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura normal °C del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de óxido de propileno (l/mol)

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual Of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 033: DETERMINACION DE ACIDO NITRICO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO

1. Especificaciones

- sustancia: ácido nítrico;
- medio: aire;
- intervalo: de 2.60 a 10.8 mg/m^3 ;
- coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0824;

- e) procedimiento: potenciometría mediante un electrodo específico, para determinar la concentración de iones en la muestra recolectada.

2. Principio del método

2.1 Las muestras son tomadas haciendo pasar un volumen conocido de aire a través de un burbujeador pequeño que contiene agua destilada.

2.2 El contenido del burbujeador se analiza directamente en el potenciómetro usando un electrodo específico de iones.

2.3 La concentración del ácido nítrico en la muestra se determina por comparación del potencial obtenido de la solución de la muestra con la curva de calibración obtenida por el tamaño de las soluciones patrón.

2.4 Una calibración patrón es corrida antes y después de cada muestra para asegurar que los datos obtenidos sean los correctos.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 2.6 a 10.8 mg/m³, usando una muestra de 180 litros de aire.

3.2 El límite inferior de detección para nitratos usando el electrodo específico de iones es 6×10^{-6} molaridad o 0.4 µg/ml de acuerdo con los fabricantes de electrodos.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestras en el intervalo de 2.6 a 10.8 mg/m³ fue de 0.0824. Este valor corresponde a 0.4 mg/m³ de la desviación estándar del valor del LMPE.

4.2 Una eficiencia de recolección de 97% fue determinada para HNO₃ en agua; ningún sesgo fue introducido en la etapa de recolección de muestra de esta fuente.

4.3 En promedio las concentraciones encontradas al LMPE, usando el método total de muestreo y análisis fueron 4.3% más bajas que las concentraciones reales encontradas para un número limitado de muestras analizadas por un método alternativo. En suma, se encontró que las muestras eran estables cuando se almacenaban por siete días. Así, el coeficiente de variación es una medida satisfactoria de la precisión del método de muestreo.

5. Interferencias

Los constituyentes de la solución amortiguadora compleja, precipitan, descomponen o remueven de alguna manera las interferencias de aniones más comunes, incluyendo Br⁻, Cl⁻, F⁻, I⁻, PO₄⁻³ y NO₂⁻. De cualquier manera, deben evitarse altas concentraciones de cualquiera de estas especies.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. Incluye simplificación, especificidad y rapidez.

6.2 Desventajas. Están asociadas con el burbujeador de muestra. Hay la posibilidad de pérdida de muestra si el burbujeador no se mantiene en posición vertical durante el muestreo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de ± 5% de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Burbujeador pequeño.

7.3 Agua destilada.

7.4 Pipetas, de 20 ml u otro dispositivo adecuado para llenar el burbujeador.

7.5 Barómetro.

7.6 Termómetro.

7.7 Cronómetro.

7.8 Electrodo específico para el intercambio de iones nitrato (NO₃ Ag).

7.9 Un electrodo de doble empaque como referencia, o un equivalente.

7.10 Medidor de pH/mV.

7.11 Matraces volumétricos de 25 ml.

7.12 Pipetas de 20 ml y 5 ml.

7.13 Bureta de 50 ml.

7.14 Agitador magnético y agitadores cubiertos de teflón.

8. Reactivos

8.1 Solución amortiguadora: disolver 4.3 g de sulfato de aluminio, 1.6 g de ácido bórico, 3.9 g de sulfato de plata, y 2.4 g de ácido sulfámico ($\text{HSO}_3 \text{NH}_2$) con agua destilada y diluir a un volumen de 500 ml.

8.2 Patrones de ácido nítrico.

8.2.1 Solución reserva de ácido nítrico: pipetear 5 ml de ácido nítrico concentrado en un matraz volumétrico de 500 ml y aforar con agua destilada. La concentración de la solución reserva debe ser determinada exactamente titulando una alícuota de 15 ml con hidróxido de sodio 0.1 N, usando fenolftaleína como indicador. Calcular la molaridad de la solución reserva usando la ecuación:

$$\text{Molaridad} = \frac{(\text{molaridad de NaOH}) (\text{ml de NaOH})}{15 \text{ ml}}$$

8.2.2 Solución de trabajo de ácido nítrico. Poner alícuotas de 5 ml de la solución reserva de ácido nítrico en un matraz volumétrico de 500 ml y diluir con agua destilada al aforo.

8.2.3 Patrones de trabajo. Corresponden a la cantidad de ácido nítrico de 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, que pueden ser preparados poniendo alícuotas de 5, 10 y 20 ml, respectivamente, de la solución de ácido nítrico en tres matraces volumétricos de 25 ml, conteniendo cada uno 5 ml de solución amortiguadora y diluyendo al aforo con agua destilada. La concentración de los patrones de trabajo se calcula multiplicando la concentración de la solución reserva de ácido nítrico por los factores apropiados de dilución.

8.3 Solución saturada de sulfato de sodio. Añadir suficiente sulfato de sodio con agua destilada para formar una solución saturada. La nata es utilizada para llenar la cámara exterior de solución del electrodo de referencia de doble empaque.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de equipo. Toda la cristalería debe lavarse con detergente y enjuagarse con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un burbujeador pequeño representativo en la línea.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Conectar un burbujeador pequeño conteniendo 20 ml de agua destilada a una bomba de muestreo usando una pieza de tubo flexible. El tubo debe cubrirse con una pieza de fibra de vidrio para proteger la bomba de muestreo de salpicaduras y condensación.

9.3.2 El burbujeador debe mantenerse en posición vertical durante el muestreo.

9.3.3 El aire que va a muestrearse no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al burbujeador.

9.3.4 Se recomienda un tamaño de muestra de 180 litros, muestreando a una velocidad de flujo de 1 l/min durante 180 min. La velocidad de flujo debe conocerse con una exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.5 Anotar la temperatura ambiental y la presión barométrica.

9.3.6 Remover la base del burbujeador y golpear suavemente hasta que la pared interior del burbujeador caiga en un frasco para recuperar la mayor cantidad de muestra posible. Enjuagar la base del colector con 1 ml de agua destilada y añadir el lavado a la botella de colección. Sellar el burbujeador con fuerza, preferentemente con teflón. No sellar con hule. Los tapones del burbujeador deben ser sellados herméticamente para prevenir fugas durante el manejo.

9.3.7 Con cada lote de 10 muestras enviar un burbujeador conteniendo 20 ml de agua destilada. Este burbujeador debe ser manejado de la misma manera que las muestras, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar este burbujeador como blanco.

9.4 Análisis de muestras.

Pipetear 5 ml de la solución amortiguadora en un matraz volumétrico de 25 ml.

9.4.1 Transferir el contenido del burbujeador al matraz volumétrico y diluir con agua destilada al aforo.

9.4.2 Vaciar el contenido del matraz volumétrico en un vaso de precipitado de 50 ml. Agitar con el agitador magnético.

9.4.3 Mediciones potenciométricas. Sumergir el electrodo de iones nitrato y el electrodo de referencia en la solución, referir el electrodo en la solución muestreada y anotar la lectura en milivolts. Tanto la muestra como el patrón deben agitarse mientras se toman las lecturas. Las lecturas deben tomarse después de que el medidor haya sido estabilizado a 0.1 mV/10 seg. Seguir las instrucciones del manual para una operación adecuada.

9.4.5 Los etiquetados como blanco, deben analizarse de la misma manera que las muestras.

10. Calibración y patrones

10.1 Una serie de al menos tres patrones debe analizarse previamente a la medición de las muestras. Graficar sobre papel semilogarítmico como sigue: el potencial en milivolts desarrollado en los patrones sobre el eje lineal contra la molaridad de los patrones sobre el eje logarítmico. La pendiente de la mejor recta ajustada debe igualarse a $59.2 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV/10 seg}$ por cambio de concentración.

Si la pendiente de la línea no alcanza estos límites, consultar la sección de problemas en el manual del electrodo.

10.2 Las muestras deben intercalarse con los patrones que tengan concentraciones de las muestras. Al concluir el análisis de las series de muestras, calcular la respuesta promedio en milivolts para cada patrón. Graficar los datos como se describe en el apartado anterior. La línea de calibración resultante se usa para calcular las concentraciones de las muestras.

11. Cálculos

11.1 Determinar la molaridad del ácido nítrico en las muestras de la línea de calibración.

Calcular la masa del ácido nítrico en microgramos correspondientes a la molaridad de la muestra usando la ecuación:

$$\mu\text{g} = (\text{Molaridad}) (1.575 \times 10^6)$$

11.2 Las correcciones por las muestras en blanco deben hacerse para cada burbujeador de muestras:

$$\mu\text{g} = \mu\text{g muestra} - \mu\text{g blanco}$$

donde:

$\mu\text{g muestra}$ son los microgramos encontrados en la muestra del burbujeador.

$\mu\text{g blanco}$ son los microgramos encontrados en el burbujeador en blanco.

11.3 Determinar el volumen de aire muestreado a condiciones ambientales en litros, basándose en la información adecuada, como la razón de flujo en la recolección multiplicada por el tiempo de muestreo. Si se usa una bomba con un rotámetro para controlar el flujo, debe hacerse una corrección por presión y temperatura para la razón de flujo indicado. La expresión para esto es:

$$\text{volumen corregido} = (f) (t) \left(\frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \right)$$

donde:

f es la razón de flujo de muestreo.

t es el tiempo de muestreo.

P1 es la presión atmosférica durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión atmosférica durante el muestreo (mmHg).

T1 es la temperatura ambiente durante la calibración (K).

T2 es la temperatura ambiente del aire durante el muestreo (K)

11.4 La concentración de ácido nítrico en las muestras, pueden expresarse en mg/m³ como sigue:

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{g}}{\text{volumen corregido}}$$

Otra manera de expresar concentraciones, es en ppm corregidas por condiciones normales a 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mm de Hg).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{60}{\text{P}} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión barométrica (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es la peso molecular del ácido nítrico.

760 es la presión normal (mmHg)

298 es la temperatura normal (K)

12. Bibliografía

NIOSH. Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 034: DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

- sustancia: ácido acético;
- medio ambiente: aire;
- intervalo: de 12.5 a 50 mg/m³;
- coeficiente de variación (CV_T): 0.058;
- procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con ácido fórmico, cromatografía de gases;
- precaución: debe tenerse cuidado para evitar el contacto con el ácido acético o el ácido fórmico en la piel. Estos reactivos causan quemaduras.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar un volumen conocido de aire a través de un tubo conteniendo carbón activado de cáscaras de coco para atrapar vapores de ácido acético.

2.2 El ácido acético es desadsorbido del carbón activado con ácido fórmico y la muestra se analiza en un cromatógrafo de gases.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del carbón activado. Esta capacidad puede variar con la concentración de ácido acético y de otras sustancias en el aire. El rompimiento es definido como el tiempo que la concentración del derrame del tubo colector (conteniendo 100 mg de carbón activado) alcanza 5% de la concentración de la mezcla de prueba. En una prueba después de 4.6 horas, el carbón activado colectó 10.4 mg de ácido acético; no se observó rompimiento para una muestra de 269 litros, con una humedad relativa del 90% y una temperatura de 296 K (23°C).

3.2 Intervalo. Este método se estableció para un intervalo de 12.5 a 50 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 295 K y 102.241 kPa (22°C y 767 mmHg) usando una muestra de 173 litros. Este tamaño de muestra se basa en la capacidad del carbón activado para coleccionar vapores de ácido acético en el aire. El método debe ser capaz de medir pequeñas cantidades si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada para el intervalo usado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 12.5 a 50 mg/m³ fue 0.058. Este valor corresponde a 1.5 mg/m³ de desviación estándar del valor establecido en el LMPE.

4.2 En promedio las concentraciones obtenidas en estudios de laboratorio a concentraciones de 0.5, 1 y 2 veces el LMPE, fueron 5.4% arriba de las calculadas para el método de referencia. Cualquier diferencia entre las concentraciones encontradas y la concentración de referencia, puede no representar una desviación en el método analítico y de muestreo. Se puede asumir que no hay desviaciones en el método analítico y de muestreo y que no es necesario hacer correcciones. El coeficiente de variación es una buena medida de la exactitud del método, cuando la recuperación y la estabilidad de almacenaje fueron buenos. Los estudios sobre estabilidad de almacenamiento de muestras colectadas en una atmósfera de prueba a una concentración de 25 mg/m³ indicaron que las muestras colectadas eran estables al menos por siete días.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con la muestra.

5.2 Cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención del ácido acético a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. El valor del tiempo de retención en una columna simple no puede ser considerado como prueba de identidad química.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden ser eliminadas por alteración de las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan en términos de un método instrumental rápido.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser tomada está limitada por el número de miligramos que el tubo retendrá antes de sobrecargarse;
- b) cuando la cantidad de la muestra obtenida en la sección posterior del tubo de carbón activado excede más del 25% que la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la caída de presión a través de los tubos. Esta caída afecta el flujo y causa que el volumen sea impreciso porque la bomba usualmente está calibrada para un tubo solamente.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ del flujo recomendado.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubo de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con diámetro externo de 6 mm y 4 mm de diámetro interno, conteniendo 2 secciones de carbón vegetal activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón vegetal, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca enfrente de la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor de 3.4 kPa (25.4 mmHg) a un flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de vidrio de 1 m de longitud y 4 mm de diámetro interior, empacada con polietilenglicol compuesto con masa molecular promedio de 15000 (G16 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 3% y ácido fosfórico al 0.5% sobre carbón grafitado con área nominal de 100 m²/g (S12 de la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) malla 60/80.

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método conveniente para medir áreas de pico.

7.6 Recipientes para muestra de 2 ml con tapas de vidrio o tapones recubiertos de teflón. Si es usado un inyector automático de muestra, deben utilizarse los frascos asociados.

7.7 Microjeringas, de 10 ml y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas, de 10 ml con graduaciones de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos, de 10 ml o tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

7.10 Cronómetro.

7.11 Manómetro.

8. Reactivos

8.1 Acido fórmico al 88%.

8.2 Acido acético glacial grado reactivo.

8.3 Nitrógeno de alta pureza.

8.4 Hidrógeno de alta pureza.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe lavarse con detergente, enjuagarse con agua corriente y agua destilada y secarse perfectamente.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados a las incertidumbres en la recolección de volumen de muestra.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para preverlos de una abertura, de al menos de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe ser pasado a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 168 litros. Esto debe realizarse muestreando un flujo de 1 litro/min o menos. Debe anotarse el tiempo de muestreo, el flujo y el tipo de bomba de muestreo.

9.3.6 La temperatura, presión y la humedad relativa de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, registrar la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben usarse tapones de hule.

9.3.8 Con cada lote de 10 muestras, debe enviarse un tubo del mismo lote de tubos usados para la recolección de muestras. Este tubo debe ser sujeto exactamente al mismo manejo, con la excepción de que no debe pasar aire a través de él. Este tubo debe ser etiquetado como blanco. Un mínimo de 18 tubos extras deben ser montados para la determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente (con acolchonamiento) antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente de muestra tapado, de 2 ml. La espuma separadora es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente tapado. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis, se ponen alícuotas de 1 ml de ácido fórmico en cada recipiente para muestras. La desadsorción debe hacerse durante 60 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los frascos de muestra deben ser tapados tan pronto como el disolvente es añadido, para minimizar la volatilización.

Debe tenerse precaución para evitar contacto con el ácido acético o el ácido fórmico en la piel. Estos reactivos pueden causar quemaduras.

9.4.3 Condiciones cromatográficas:

- a) 60 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno como gas portador;
- b) 50 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno gaseoso al detector;
- c) 500 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;
- d) 503 K (230°C) temperatura del inyector;
- e) 503 K (230°C) temperatura del detector;
- f) 403 K a 453 K (130°C a 180°C) temperatura de la columna;
- g) se espera un tiempo de retención de entre 3 y 4 min para el ácido acético, usando la columna recomendada en 8.4.

9.4.4 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 µl, se lava con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 µl de solvente se pasan dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo se jala unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como marcador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el cilindro de la jeringa. Empiece a programar la temperatura a 283 K (10°C)/min. La temperatura inicial debe ser 403 K (130°C) y la final de 453 K (180°C).

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.5 Medición de área. El área de pico de la muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada posteriormente.

9.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que se recupera en el proceso de desadsorción de cada lote de carbón activado usado.

9.6.1 El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Una cantidad conocida de ácido acético es inyectado directamente al carbón activado con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina. La densidad del ácido acético es de 1.049 g/ml a 293 K (20°C). La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de aire. Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE, se preparan de esta manera y se dejan reposar toda durante al menos doce horas para asegurar la absorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Se considera a estos tubos como muestras. Un tubo de referencia debe tratarse de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra.

9.6.2 Los tubos muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4 dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuestos en 1 ml de ácido fórmico con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra. Estos patrones son usados para confirmar la calibración del cromatógrafo de gases.

9.6.3 La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo:

$$E. D. = \frac{\text{masa promedio en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

9.6.4 La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.6 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

10.1 Una serie de patrones, variando su concentración en un intervalo correspondiente a 0.1 a 3 veces la concentración establecida en el LMPE para las muestras bajo estudio, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas de gases y durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentraciones en mg por 1 ml contra área de pico.

10.2 Cuando se usa el método de patrón interno o el externo, las soluciones patrón deben ser analizadas al mismo tiempo que se hace el análisis de muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

10.3 Preparar una solución patrón conteniendo 42 mg/ml de ácido acético en ácido fórmico.

10.4 Separar una alícuota apropiada y diluir en ácido fórmico. Preparar 5 patrones para cubrir el intervalo de 0.42 a 12.6 mg/1 ml, este intervalo se encuentra en una muestra de 168 litros.

10.5 Hacer la curva de calibración patrón graficando la concentración de ácido acético en mg/ml contra el área de pico.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en base a mg/de ácido fórmico y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

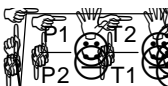
Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestreo para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.6) para la cantidad encontrada en el apartado anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 Sólo para bombas de muestreo personal con rotámetro deben hacerse las siguientes correcciones:

$$\text{Volumen corregido} = (f) (t) \left[\frac{P_1}{P_2} \right] \left[\frac{T_2}{T_1} \right]$$


donde:

f es el velocidad de flujo (l/min).

t es el tiempo de muestreo (min).

P1 es el presión durante la calibración de la bomba (mmHg).

P2 es la presión del aire muestreado (mmHg).

T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba (K).

T2 es la temperatura del aire muestreado (K).

La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m³.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 035: DETERMINACION DE ACIDO FOSFORICO EN AIRE-METODO COLORIMETRICO

1. Especificaciones

- a) sustancia: ácido fosfórico;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 0.47 a 1.93 mg/m³;
- d) precisión coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.055;
- e) procedimiento: recolección con filtros, lixiviación, formación de un complejo, colorimetría.

2. Principio del método

2.1 Se hace pasar una cantidad conocida de volumen de aire a través de un filtro de tipo membrana de éster de celulosa, para retener el aerosol de ácido fosfórico presente.

2.2 El filtro es removido del portafiltros y transferido a un vaso de precipitados y lixiviado con agua caliente.

2.3 La muestra lixiviada se hace reaccionar con molibdato de sodio y sulfato hidracina para la formación de un complejo azul.

2.4 Para determinar el ácido fosfórico presente, la absorbancia de la solución resultante se mide a 830 nm, para medir la cantidad de ácido fosfórico presente.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado para un intervalo de 0.47 a 1.93 mg/m³, a una temperatura y presión ambiental de 299 K y 101.908 kPa (26°C y 757 mmHg) utilizando una muestra de 90 litros. Para muestras de tamaño nominal (90 litros, el intervalo más probable y usual para este método es de 0.10 a 2.0 mg/m³, basándose en el intervalo de los patrones usados en la preparación de la curva patrón. Para muestras de mayor concentración, donde la absorbancia obtenida es mayor que la de los límites de la curva patrón, las muestras deben ser diluidas con agua destilada después de que el desarrollo de color se extienda por arriba del límite superior del intervalo.

3.2 Una concentración de 0.10 mg/m³ de ácido fosfórico puede determinarse en una muestra de aire de 90 l, basados en una diferencia de 0.05 unidades de absorbancia, usando una celda de 1 cm como referencia.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T), para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 0.47 a 1.93 mg/m³, es de 0.055. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.055 mg/m³ del valor establecido en el LMPE.

4.2 Una eficiencia de 1.00 ± 0.01 fue determinada para el medio recolector; así, ningún sesgo fue introducido en el paso de recolección. Aparentemente no hubo sesgo en el método analítico. El porcentaje de recuperación para los filtros fue 99.4%. De esta manera el (\overline{CV}_T) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

Las partículas salinas de ácido fosfórico suspendidas en el aire pueden interferir con esta determinación.

6. Ventajas y desventajas

El método es simple y preciso, pero el procedimiento experimental es general para fosfatos totales.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección de muestras personales de aire para la determinación de aerosol inorgánico, tiene los siguientes componentes.

7.1.1 La unidad filtrante que consiste del medio filtrante (véase 7.2) y el portafiltras apropiado, de 3 piezas y 37 mm de diámetro.

7.1.2 Bomba personal de muestreo.

7.1.3 Una bomba personal de muestreo cuyo flujo puede ser determinado con una exactitud $\pm 5\%$ de la relación de flujo recomendada. La bomba debe ser calibrada con una unidad filtrante representativa en la línea.

7.1.4 Termómetro.

7.1.5 Manómetro.

7.1.6 Cronómetro.

7.2 Filtro de éster de celulosa, con un tamaño de poro de 0.8 μm y diámetro de 37 mm. El filtro es sostenido por un soporte de celulosa en el portafiltras.

7.3 Espectrofotómetro, con capacidad de lectura a 830 nm.

7.4 Parejas de celdas de vidrio o cubetas de 1 cm de longitud.

7.5 Baño de agua hirviendo (baño maría).

7.6 Baño de vapor o equivalente, manteniendo una temperatura entre 358 a 373 K (85 a 100°C).

7.7 Vaso de precipitado de 125 ml.

7.8 Material adecuado de laboratorio: pipetas, matraces volumétricos y vidrio de reloj.

8. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de grado analítico.

8.1 Agua destilada.

8.2 Solución de fosfato diácido de potasio. Se disuelven 0.1389 g de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) en agua destilada y se diluye hasta un litro.

1 ml – 100 μg de ácido fosfórico (H_3PO_4).

8.3 Solución de molibdato de sodio. Se diluyen 25 g de molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en ácido sulfúrico 10 N a un litro.

8.4 Solución de sulfato de hidrazina. Se diluyen 1.5 g de sulfato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) con agua destilada hasta 1 litro.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza de cristalería. La contaminación de la cristalería con detergente debe evitarse, especialmente cuando están determinándose pequeñas cantidades de fósforo. Muchos detergentes contienen fosfatos. La cristalería que deba ser lavada con tales detergentes, debe ser calentada en ácido clorhídrico y enjuagada cuidadosamente.

9.2 Calibración de bomba personal con un filtro representativo en la línea. Esto minimizará errores asociados con la incertidumbre del volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección, empaque y traslado de muestras.

9.3.1 Ensamblar el filtro con las tres piezas del portafiltras y cerrar firmemente, asegurándose que el centro del anillo selle los bordes del filtro. El filtro de membrana de celulosa es sostenido mediante el soporte de celulosa que se coloca en la parte posterior.

9.3.2 Remover los tapones del portafiltras y unir a la tubería de la bomba personal de muestreo. Prender o fijar el portafiltras sobre la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire que está muestreándose no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería sin antes haber pasado por el portafiltras.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 90 litros. Muestrear a una relación de flujo de 1.5 litros. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$, por lo menos.

9.3.5 Encender la bomba e iniciar la recolección de la muestra. Dado que es posible que un filtro llegue a taparse con una gran cantidad de partículas pesadas o por la presencia de niebla de aceite u otros líquidos en el aire, el rotámetro de la bomba debe ser observado frecuentemente y el muestreo debe ser interrumpido ante la evidencia de cualquier problema.

9.3.6 Al término del muestreo, registre el tiempo de recolección, relación de flujo, temperatura ambiental y presión. Si la lectura de la presión no está disponible, anotar la altitud.

9.3.7 La muestra recolectada en el portafiltras debe ser firmemente sellada con ayuda de los tapones, tanto en la entrada como en la salida.

9.3.8 Identificar cuidadosamente cada muestra y anotar cualquier dato relevante de la misma.

9.3.9 Blanco. Para cada lote de 10 muestras debe manejarse un filtro de la misma manera, excepto que no se hace pasar aire a través del filtro. Etiquetar este filtro como blanco.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Abrir el portafiltras y cuidadosamente remover el filtro de membrana de celulosa del soporte de celulosa con la ayuda de pinzas para filtro.

9.4.2 Transferir el filtro a un vaso de precipitado de 125 ml. Agregar 10 ml de agua destilada y cubrirlo con un vidrio de reloj; colocarlo en un baño de vapor o un equivalente durante 10 minutos. Decantar el agua y pasarla a un matraz volumétrico de 50 ml y repetir con otros 10 ml de agua destilada. Enjuagar el vaso de precipitados agregando una cantidad adicional de 5 ml de agua destilada y transferir esta cantidad al matraz volumétrico de 50 ml.

9.4.3 Pipetear 5 ml de la solución de molibdato de sodio y 2 ml de la solución de sulfato de hidrazina en el matraz volumétrico. Diluir hasta la marca con agua destilada y agitar bien.

9.4.4 Sumergir el matraz volumétrico en un baño de agua hirviendo (baño maría) durante 10 minutos. Remover el matraz y enfriarlo rápidamente a la temperatura ambiente.

9.4.5 Leer la absorbancia en un espectrofotómetro a 830 nm, comparando contra un blanco preparado de la misma manera como se prepararon las muestras.

9.5 Determinación de la recuperación de la muestra.

9.5.1 Requerimiento de la determinación. Para eliminar cualquier desviación en el método analítico, es necesario determinar la recuperación del compuesto. La recuperación de la muestra debe determinarse por duplicado y también debe cubrir los intervalos de concentración de interés. Si la recuperación es menor de 95% el factor apropiado de corrección debe ser utilizado para calcular el valor real .

9.5.2 Procedimiento para determinar la recuperación. Una cantidad conocida del compuesto a analizar, de preferencia equivalente a la concentración esperada en la muestra, se añade a un filtro de tipo membrana de celulosa con aire seco. El compuesto a analizar es después extraído del filtro y analizado como se describe en 9.4. Las determinaciones duplicadas deben concordar a $\pm 5\%$. Para la validación de este estudio, una cantidad del compuesto a analizar equivalente a aquella presente en 90 l de muestra al nivel seleccionado ha sido usada para estudios de lixiviación.

Se prepararon seis filtros para cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE). Un filtro en blanco fue tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se agregó nada del compuesto a analizar. Todos los filtros fueron lixiviados y analizados como se describió en 9.4.

Las recuperaciones obtenidas fueron por lo menos del 99% por lo que no se usó ningún factor de corrección.

El porcentaje de recuperación es igual al promedio en masa de μg recuperados del filtro dividido entre la masa en μg agregados al filtro o:

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{promedio en masa } (\mu\text{g}) \text{ recuperada}}{\text{masa } (\mu\text{g}) \text{ agregada}} (100)$$

10. Calibración y patrones

10.1 Pipetear dentro de 6 matraces volumétricos de 50 ml unidades de 0.0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.1 ml de la solución de sulfato monobásico de potasio.

10.2 Proseguir como se indicó en 9.4.3.

10.3 Construir una curva de calibración graficando absorbancia contra concentración equivalente de ácido fosfórico en $\mu\text{g}/50 \text{ ml}$.

11. Cálculos

11.1 Determinar por medio de la curva de calibración (ver 10.3) los μg de concentración de ácido fosfórico presentes en cada muestra. No es necesario hacer corrección por volumen, debido a que tanto las muestras como el patrón están en 50 ml de volumen total.

11.2 Deben hacerse correcciones por el tubo de referencia en cada muestra.

$$\mu\text{g} = \mu\text{g muestra} - \mu\text{g referencia}$$

Donde:

mg muestra son los μg encontrados en el filtro.

mg referencia son los μg del blanco encontrados en el filtro.

11.3 Dividir la masa total entre la recuperación obtenida para obtener los μg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{recuperación}} = \text{g corregidos de muestra}$$

11.4 La concentración del analito en la muestra del aire puede ser expresada en mg/m^3 ($\mu\text{g}/\text{l} = \text{mg}/\text{m}^3$)

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{\text{g corregidos}}{\text{volumen corregido}}$$

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 036: DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

- sustancia por analizar: alcohol metílico;
- medio ambiente: aire;
- intervalo: de 140 a 540 mg/m^3 ;
- coeficiente de variación: (\overline{CV}_T) 0.070;
- procedimiento: adsorción en sílica gel, desadsorción con agua, cromatografía de gases.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de sílica gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica gel en el tubo es transferida a un recipiente para muestra, pequeño y tapado, y la sustancia a analizar se desadsorbe con agua.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases y el área del pico resultante se determina y compara contra las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Sensibilidad. El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica gel. Esta capacidad varía con las condiciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección en el tubo de sílica gel retuvo 5.6 mg del componente a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 540 mg/m^3 de la sustancia a analizar en aire seco a razón de 0.2 litros/min durante 52 minutos. El rompimiento ocurrió en este tiempo; la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue el 5% de la del afluente.

El tubo de sílica gel consiste de dos secciones de sílica gel separadas por una sección de espuma de poliuretano. Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

3.2 Intervalo. Este método se estableció para un intervalo de 140 a 540 mg/m^3 a temperatura atmosférica y presión de 298 K y 98.72084 kPa (25°C y 748 mmHg), respectivamente, utilizando una muestra nominal de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (5 litros), el intervalo probable de este método es de 25 a 900 mg/m^3 a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 4 mg.

El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada en el intervalo utilizado.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para todo el método de muestreo y analítico en el intervalo de 140 a 540 mg/m³ fue 0.063. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.5 mg/m³ del LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico fueron 8.9% más bajos que el valor real al nivel de concentración establecido por el LMPE.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es muy alta, de modo que la condensación sucede en el tubo, los vapores orgánicos no serán capturados eficientemente.

5.2 Cuando se conozca o sospeche que hay dos o más compuestos presentes en el aire se debe transmitir esta información, incluyendo las identidades sospechosas, con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla, no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si la posibilidad de interferencia existe, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El sistema de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y las que podrían suceder son eliminadas alterando las condiciones de la cromatografía. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche que están en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas de operación isotérmica, a otro modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser colectada está limitada por la cantidad de miligramos que el tubo retendrá antes de saturarse. Cuando la concentración de la muestra obtenida en la sección posterior excede del 25% a la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a lo largo de los tubos. Esta caída de presión afecta el flujo y provoca imprecisión en el volumen, por lo que la bomba es usualmente calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba calibrada de muestreo personal cuyo flujo se puede determinar con exactitud de $\pm 5\%$ de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos con sílica gel. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7 cm de longitud, con diámetro interior de 4 mm y diámetro exterior de 6 mm, conteniendo 2 secciones de malla 20/40 sílica-gel, contiene separadas por una porción de 2 mm de espuma de poliuretano. La sección de adsorción contiene 10 mg de sílica gel, la sección posterior contiene 50 mg.

Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a la razón de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilen glicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra silíceo para cromatografía de gases malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml, con tapones de vidrio esmerilados o cubiertos con una capa de teflón. Si se usa un inyector de muestra automático, se pueden usar los recipientes para inyección de muestras.

7.7 Jeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: agua destilada.

8.2 Alcohol metílico, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba debe ser calibrada con un tubo representativo de sílica gel en la línea. Esto minimizará los errores asociados con incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se usa como la posterior y debe colocarse lo más cerca posible de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de sílica gel debe ser colocado en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través de la sílica-gel.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. La muestra debe tomarse a un flujo de 0.20 l/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, la altitud debe ser registrada.

9.3.7 Los tubos de sílica-gel deben ser taponados con las cubiertas de plástico inmediatamente después del muestreo. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse del mismo modo que los de muestra (romper, tapar y transportar), salvo que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo será rotulado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y embalarse antes de que sean enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Una muestra del compuesto que se sospecha está presente debe remitirse al laboratorio en contenedores de vidrio con tapones cubiertos de teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras. Al prepararse para el análisis, cada tubo de sílica gel es ranurado con una lima al frente de la primera sección de la sílica-gel y se rompe para separarla. Se remueve y desecha la fibra de vidrio. La sílica-gel en la primera sección (la más grande) es transferida a un recipiente de muestra de 2 ml, con tapa o a un recipiente para muestra de inyección automática. La sección separadora de espuma es removida y se desecha; la segunda sección es transferida a otro contenedor de muestra o recipiente de inyección automática.

9.4.2 Desadsorción de las muestras.

Antes del análisis se ponen alícuotas de 1 ml de agua destilada en cada recipiente de muestra. La desadsorción debe hacerse durante 4 horas. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos de muestra serán tapados tan pronto como el agua es añadida para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones de cromatografía de gases:

- a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);
- b) flujo de hidrógeno como gas al detector: 30 ml/min (50 psig);
- c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);
- d) 473 K (200°C) temperatura del inyector;
- e) 573 K (300°C) temperatura del detector variable;
- f) 353 K (80°C) temperatura a la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 µl es mojada con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo, 3 µl de solvente son introducidos a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire para ser usada como marcador. La aguja entonces se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se remueve de la muestra, y antes de la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el barril de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y patrones. No se debe esperar una diferencia de más de 3% en área.

Se puede usar un inyector de muestra automático, si se demuestra que la reproductibilidad que da es al menos tan buena como la de la técnica de inyección.

9.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.6 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.6.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y además de un lote de sílica-gel a otro. Por ello es necesario determinar, cuando menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción.

9.6.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

La sílica gel equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Esta sílica-gel debe ser la misma que la usada al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de sílica-gel no usados.

Inyectar directamente en la sílica-gel una cantidad conocida de la sustancia analizada con una microjeringa de 10 µl y el recipiente es tapado. La cantidad inyectada es equivalente a la cantidad presente en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado.

Cuando menos seis tubos en cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces la concentración del LMPE) son preparados de esta manera y se dejan permanecer en posición vertical al menos por doce horas para asegurar la adsorción completa del contenido de la sílica gel. Estos seis tubos son comparados con las muestras.

Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y el tubo de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4. La masa de la sustancia a analizar encontrada en cada tubo se determina a partir de la curva patrón.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de la muestra. Estos son analizados con la muestra; si el método de patrón interno es usado, los patrones de calibración se preparan usando 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción (E.D) es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa añadida al tubo:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de la sustancia a analizar colectada en la sílica gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de la sustancia a analizar encontrada. Esta curva se usa en 11.4 la para corregir pérdidas de adsorción.

12. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml del eluyente. Una serie de patrones, variando en concentraciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando las concentraciones en mg/ml contra el área del pico.

NOTA: Las soluciones patrón se deben analizar el mismo tiempo que se realiza el análisis.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico (razón de área en el caso del método de patrón interno) de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en base a mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Se deben hacer correcciones por el blanco para cada muestra.

$$\text{mg corregidos} = \text{mg de muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar la masa presente en las secciones frontal y posterior de los tubos de muestra para determinar la masa total de muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.6.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior.

Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar como mg/m³ lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (l/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (l)}}$$

11.6 Otra forma de expresar la concentración es en ppm:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{60}{\text{P}} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) del analizado.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D. A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970)

12.2 Domentation of NIOSH Validation Tests Contract No. CDC 997445.

12.3 Final Report NIOSH Contract No. HSM 997131 Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972 .

PROCEDIMIENTO 037: DETERMINACION DE ALCOHOL METILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES**1. Especificaciones**

- a) sustancia: alcohol metílico;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 140 a 540 mg/m³;
- d) coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.070;
- e) procedimiento: adsorción en sílica-gel, desadsorción con agua, cromatografía de gases;

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de sílica-gel para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 La sílica-gel en el tubo es transferida a un recipiente para muestra, pequeño y tapado y la sustancia a analizar se desadsorbe con agua.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gas.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un rango de 140 a 540 mg/m³ a temperatura atmosférica y presión de 298 K y 98.720 kPa (25 °C y 748 mmHg), respectivamente, utilizando una muestra nominal de 5 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (5 litros) el intervalo probable de este método es de 25 a 900 mg/m³ a una sensibilidad del detector que dé una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 4 mg.

El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe ser determinada en el intervalo utilizado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de sílica-gel. Esta capacidad varía con las condiciones del componente a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección en el tubo de sílica-gel retuvo 5.6 mg del componente a analizar cuando se muestrea una atmósfera de prueba de 540 mg/m³ de la sustancia a analizar en aire seco a razón de 0.2 litros/min durante 52 min. El rompimiento ocurrió en este tiempo; la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue el 5% de la del afluente.

El tubo de sílica-gel consiste en dos secciones de sílica-gel separados por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para todo el método de muestreo y analítico en el intervalo de 140 a 540 mg/m³ fue 0.063. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.5 mg/m³ al nivel de concentración establecida en el LMPE.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico fueron de 8.9% más bajos que el valor real al nivel de concentración establecido en el LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es muy alta, de modo que la condensación sucede en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente.

5.2 Cuando se conozca o sospeche que hay 2 o más compuestos presentes en el aire se debe transmitir esta información, incluyendo las identidades sospechadas, con la muestra.

5.3 Debe tenerse en cuenta que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es

una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna sencilla, no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si la posibilidad de interferencia existe, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El sistema de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y las que podrían suceder son eliminadas alterando las condiciones de la cromatografía. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede ser usado para el análisis simultáneo de 2 o más compuestos que se sospeche que están en la misma muestra. Simplemente cambiando las condiciones cromatográficas de operación isotérmica, a otro modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede ser colectada, está limitada por la cantidad de miligramos que el tubo retendrá antes de saturarse. Cuando la concentración de la muestra obtenida en la sección posterior excede del 25% a la sección frontal, existe la posibilidad de pérdidas de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a lo largo de los tubos. Esta caída de presión afecta el flujo y provoca imprecisión en el volumen, por lo que la bomba es usualmente calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba calibrada de muestreo personal, cuyo flujo se puede determinar con exactitud de $\pm 5\%$ a la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos con sílica-gel. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7 cm de longitud, con diámetro interior de 4 mm y diámetro exterior de 6 mm conteniendo 2 secciones de malla 20/40 sílica-gel separadas por una porción de 2 mm de espuma de poliuretano. La sección de adsorción contiene 10 mg de sílica-gel, la sección posterior, 50 mg.

Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a la razón de flujo de 1 litros/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 6.1 m de longitud y de 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra sílicea para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método adecuado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 μ l, con tapones de vidrio esmerilados o cubiertos con una capa de teflón. Si se usa un inyector de muestra automático se pueden usar los recipientes para inyección de muestras.

7.7 Jeringas de 10 μ l, y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de 1 ml.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: agua destilada.

8.2 Alcohol metílico (grado reactivo).

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada completamente con agua corriente y destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba debe ser calibrada con un tubo representativo de sílica-gel en la línea. Esto minimizará los errores asociados con incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveerlos de una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de sílica-gel se usa como la posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de sílica gel debe ser colocado en dirección vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través de la sílica-gel.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de sílica-gel.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. La muestra debe tomarse a un flujo de 0.2 l/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.6 La temperatura y presión de la atmósfera muestreada deben registrarse. Si la lectura de presión no está disponible, la altitud debe ser registrada.

9.3.7 Los tubos de sílica-gel deben ser taponados con las cubiertas de plástico inmediatamente después del muestreo. No se deben usar cubiertas de hule bajo ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse del mismo modo que los de muestra (romper, tapar y transportar), salvo que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo será rotulado como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y embalarse antes de que sean enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Una muestra del compuesto que se sospecha está presente debe remitirse al laboratorio en contenedores de vidrio con tapones cubiertos de teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos de sílica-gel.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de las muestras.

Al prepararse para el análisis, cada tubo de sílica-gel es ranurado con una lima al frente de la primera sección de la sílica-gel y se rompe para separarla. Se remueve y desecha la fibra de vidrio. La sílica-gel en la primera sección (más grande), es transferida a un recipiente de muestra de 2 ml, con tapa o a un recipiente para muestra de inyección automática. La sección separadora de espuma es removida y se desecha; la segunda sección es transferida a otro contenedor de muestra o recipiente de inyección automática.

9.4.2 Desadsorción de las muestras.

Antes del análisis se ponen alícuotas de 1 ml de agua destilada en cada recipiente de muestra. La desadsorción debe hacerse durante 4 h. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo.

Los tubos de muestra serán tapados tan pronto como el agua es añadida para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones de cromatografía de gases.

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases son:

- a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);
- b) flujo de hidrógeno como gas al detector: 30 ml/min (50 psig);
- c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);
- d) temperatura del inyector: 473 K (200°C);
- e) temperatura del detector variable: 573 K (300°C);
- f) temperatura a la columna: 353 K (80°C);

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe

emplearse la técnica de inyección de lavado previo con el solvente. La jeringa de 10 µl es mojada con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo, 3 µl de solvente son introducidos a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire para ser usada como marcador. La aguja entonces se sumerge en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en consideración el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja se inyecta completamente. Después de que la aguja se remueve de la muestra, y antes de la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el barril de la jeringa. Duplicar las inyecciones de cada muestra y patrones. No se debe esperar una diferencia de más de 3% en área.

Se puede usar un inyector de muestra automático si se demuestra que la reproducibilidad que da es al menos tan buena como la de la técnica de inyección.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico de muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y además de un lote de sílica-gel a otro. Por ello es necesario determinar, cuando menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción.

La sílica-gel equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Esta sílica-gel debe ser la misma que la usada al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de sílica-gel no usados.

Inyectar directamente en la sílica-gel una cantidad conocida de la sustancia analizada con una microjeringa de 10 µl y el recipiente es tapado. La cantidad inyectada es equivalente a la cantidad presente en una muestra de 5 l al nivel seleccionado.

Cuando menos seis tubos en cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces la concentración establecida en el LMPE), son preparados en esta manera y se dejan en posición vertical al menos por una noche para asegurar la adsorción completa del contenido de la sílica-gel. Estos tubos son comparados con las muestras.

Un tubo de referencia debe ser tratado en paralelo de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y el tubo de referencia son desadsorbidos y analizados de la manera descrita en 9.4. La masa de la sustancia a analizar encontrada en cada tubo se determina a partir de la curva patrón (véase 11). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de la sustancia a analizar colectada en la sílica-gel. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa de la sustancia a analizar encontrada. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg/ml, del eluyente. Una serie de patrones, variando en concentraciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas son establecidas graficando las concentraciones en mg/ml contra el área del pico.

NOTA: Las soluciones patrón se deben analizar el mismo tiempo que se realiza el análisis. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta DIF.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa, en mg, correspondiente a cada área de pico (razón de área en el caso del método de patrón interno) de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen porque la curva está en base a mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones. Se deben hacer correcciones por el blanco para cada muestra.

$$\text{mg corregidos} = \text{mg de muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de referencia.

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar la masa presente en las secciones frontal y posterior de los tubos de muestra para determinar la masa total de muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en el apartado anterior.

Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra.

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar como mg/m³ lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra forma de expresar la concentración es en ppm:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{760}{P} \times \frac{T + 273}{298}$$

donde:

P es la presión (mmHg) del aire muestreado.

T es la temperatura (°C) del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular (g/mol) del analizado.

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D, Et Al A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests Contract No. CDC 997445.

12.3 Final Report NIOSH Contract No. HSM 997131 Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972 .

PROCEDIMIENTO 038: DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES

1. Especificaciones

- sustancia: ciclohexano;
- medio: aire
- intervalo: de 510 a 2010 mg/m³;
- coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.066;
- procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;

- f) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores por su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente, pequeño y con tapa, y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma una alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área pico resultante y se compara con las áreas obtenidas por la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un rango de 510 a 2010 mg/m³ a una temperatura ambiente y presión de 294 K y 102.397 kPa (21°C y 768 mm Hg), respectivamente, usando 2.5 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (2.5 l), el rango probable para usar este método es de 100 a 3000 mg/m³ a una sensibilidad del detector tal, que la deflexión sea casi total en el graficador de resultados para una muestra de 7.5 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del rango del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de ciclohexano y de otras sustancias presentes en el aire. Se encontró que la primera sección del tubo de carbón activado retenía 12.5 mg de ciclohexano cuando se muestreó una atmósfera de prueba que contenía 1650 mg/m³ de ciclohexano en el aire, a un flujo de 0.19 l/min. Bajo estas condiciones experimentales, después de 40 minutos se produjo el rompimiento esto es, la concentración de ciclohexano en el derrame fue menor del 5% de la del afluente. El tubo de carbón activado consta de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2).

Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene gran cantidad de contaminante, debe ser tomada una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 510 a 2010 mg/m³, es 0.066. La desviación estándar relativa del método es 29 mg/m³ del LMPE.

4.2 En promedio, los valores obtenidos usando el método total de análisis de muestreo fueron 5.4% más altos que los valores reales evaluados, de acuerdo al LMPE.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares indican que una humedad alta hace que decrezca severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitidas con las muestras.

5.3 Debe tomarse en cuenta que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención del que va a analizarse a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

- a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que ocurren pueden ser eliminadas alternando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por un método instrumental rápido;
- b) el método puede ser usado para análisis simultáneos de dos o más disolventes que se sospeche estén presentes en la misma muestra, mediante un simple cambio en las

condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo puede retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida, en la sección posterior de la trampa de carbón activado excede del 25% de la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la relación de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba está calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de largo con 6 mm de diámetro externo, 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm.

7.3 El carbón activado es preparado de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano se coloca entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca frente a la sección adsorbente. La caída de presión a través de tubo debe ser inferior de 3.4 kPa (1 plg de Hg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.4 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.5 Columna de acero inoxidable de 1.22 m de longitud y de 0.635 cm de diámetro exterior, empacada con copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno con una área nominal de 500 a 600 m²/g y diámetro de poro promedio de 0.0075 μm (S3 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos), malla 50/80.

7.6 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para las mediciones de áreas de pico.

7.7 Contenedores de muestra de 1 μl con tapas de vidrio o recubiertos de teflón.

7.8 Microjeringas de 10 μl y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.9 Pipetas grabadas de 1 ml con incrementos de 0.1 ml.

7.10 Matraces volumétricos de 10 ml o de tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbono de calidad cromatográfica.

8.2 Ciclohexano, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio debe lavarse con detergente y posteriormente enjuagarse con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura al menos de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa para asegurar que la sección frontal no se ha saturado y debe colocarse hacia la sección de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 2.5 l como máximo. Lo anterior puede obtenerse muestreando a un flujo de 0.20 l/min. La relación de flujo debe ser conocida con exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de presión no está disponible, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben utilizarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través del tubo. Este tubo debe etiquetarse como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado tapados deben ser empacados adecuadamente con acolchonamiento, antes de que sean transportados, para minimizar roturas durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra de material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón. Esta muestra no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 A cada tubo de carbón activado se le hace una muestra con una lima en la primera sección de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente, de 1 ml, para muestras con tapa recubierta de teflón. La sección separadora de espuma es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado (la más pequeña) se transfiere a otro recipiente. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras.

Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada contenedor de muestra (todo trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 min, agitando ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas.

Las condiciones típicas de operación del cromatógrafo de gases son:

- a) 50 cm³/min (60 psig) flujo de nitrógeno gas acarreador;
- b) 65 cm³/min (24 psig) flujo de hidrógeno al detector;
- c) 400 cm³/min (40 psig) flujo de aire al detector;
- d) 458 K (185°C) temperatura del inyector;
- e) 498 K (225°C) temperatura del colector de escape (detector);
- f) 483 K (210°C) temperatura de columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, debe emplearse la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 µl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usado como marcador. La aguja se sumerge entonces en

la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se quita de la muestra, y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área.

El área de pico formada por la muestra, es medida por un integrador electrónico o algún otro método de medida de áreas y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica adelante (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación.

La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y de un lote de carbón activado a otro. De este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, con tal de que sea usado el carbón del mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad de la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm y de 4 mm de diámetro interno, con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquel usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente el carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar con una microjeringa y el tubo es tapado con más parafina.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a aquella que se presenta en una muestra de 2.5 l al nivel seleccionado.

Seis tubos a cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces el LMPE), son preparados de esta forma y se dejan reposar al menos durante una noche, para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Paralelamente debe utilizarse un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera descrita en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con la muestra.

La eficiencia de desadsorción (E.D), es igual a la masa promedio en mg recuperada del tubo dividida entre la masa en mg añadida al tubo, o:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad de la muestra a analizar es usada para convertir mg a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando su concentración en un rango de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, durante el mismo periodo de tiempo que la muestra desconocida. Se establecen las curvas graficando concentración en mg por 0.5 ml contra área de pico.

NOTA: Como en este método no se utilizaron patrones internos, es necesario analizar las soluciones patrón al mismo tiempo que la muestra. Esto minimizará los efectos de variación que se llevarán a cabo día con día.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en mg correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está en base a mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Deben hacerse correcciones para el tubo de referencia en cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia.}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia.

11.3 Sumar las cantidades presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E.D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3 .

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (l/m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (l)}}$$

11.6 Otro método para expresar concentraciones es ppm (corregido a condiciones normales de 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg)

$$\text{ppm} = (\text{mg}/\text{m}^3) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión normal (mm Hg) del aire muestreado.

T es la temperatura normal °C del aire muestreado.

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 760 mm Hg.

PM es el peso molecular de ciclohexano.

760 es la presión normal (mm Hg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 039: DETERMINACION DE CLOROBENCENO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.**1. Especificaciones**

- sustancia: clorobenceno;
- medio: aire;
- intervalo: de 183 a 736 mg/m^3 ;
- coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.056;
- procedimiento: adsorción en carbón activado, desadsorción en disulfuro de carbón, cromatografía de gases;
- precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad.

2 Principios del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo es transferido a un pequeño recipiente de muestreo con tapón y la sustancia a analizar se desadsorbe con disulfuro de carbono.

2.3 Se toma un alícuota de la muestra desadsorbida y se inyecta en un cromatógrafo de gases.

2.4 Se determina el área de pico resultante y se compara con las áreas obtenidas de la inyección de los patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 183 a 736 mg/m³, a una temperatura ambiente y presión de 298 K y 101.4 65134 kPa (25°C y 761 mmHg) respectivamente, usando 10 litros de muestra. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendado (10 litros), el intervalo probable para usar este método es de 35 a 1035 mg/m³ a una sensibilidad del detector tal que la deflección sea casi completa en el graficador de resultados para una muestra de 10 mg. Este método es capaz de medir cantidades mucho más pequeñas si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse para el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad adsorbente del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de clorobenceno y de otras sustancias en el aire. Se encontró que en la primera sección del tubo de carbón activado retenía 31 mg de clorobenceno, cuando la atmósfera de prueba que contenía 704 mg/m³ de clorobenceno en aire se muestreó a un flujo de 0.1 85 l/min por un tiempo de 240 minutos; durante este tiempo la concentración de clorobenceno en el derrame fue menor del 5% que aquél encontrado en el afluente.

El tubo con carbón activado consiste de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (Véase 7.2).

Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad de contaminante, debe ser tomada una muestra de menor volumen.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 183 a 736 mg/m³ es 0.056. Este valor corresponde a 19 mg/m³ de la desviación estándar.

4.2 En promedio, las concentraciones en el LMPE usando el método total de muestreo y analítico fueron 3.3% más altas que las concentraciones reales, para un número limitado de experimentos de laboratorio. Alguna diferencia entre las concentraciones encontradas y las reales no podrán representar una desviación en el muestreo y método analítico, pero sí una variación al azar (random) de la determinación experimental de la concentración real. Por lo tanto no se aplicó ninguna corrección de recuperación al resultado final.

5. Interferencias

5.1 Cuando la cantidad de agua en el aire es tan grande que llega a ocurrir condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares que utilizan tolueno indican que una alta humedad hace que disminuya seriamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más componentes están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe ser transmitida con las muestras.

5.3 Debe tenerse en cuenta que para cualquier compuesto que tenga el mismo tiempo de retención que el del que se va a analizar a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple, no pueden ser considerados como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) deben cambiarse a conveniencia del caso.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

- a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden ser eliminadas alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos se analizan por medio de un método instrumental rápido;
- b) el método puede ser usado para análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospechen estén presentes en la misma muestra mediante un simple cambio en las condiciones del cromatógrafo de gases, pasando de una temperatura de operación isotérmica a temperaturas de operación programadas.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo pueda retener antes de sobrecargarse. Cuando la cantidad de muestra obtenida en la

sección posterior de la trampa de carbón activado excede del 25% a la encontrada en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;

- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba es calibrada usualmente para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda ser determinado con una tolerancia de $\pm 5\%$ de la relación de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de largo con 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activado de 20/40 mallas, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm.

El carbón activado es preparado de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de empacarlo. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior tiene 50 mg. Una porción de 3 mm de espuma de poliuretano es colocada entre el extremo de salida del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra silanizada es colocado frente a la sección adsorbente. La caída de presión a través del tubo debe ser menor que 25.4 mmHg a una relación de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para las mediciones de área de pico.

7.6 Un recipiente para muestra de 1 ml con tapas de vidrio o recubrimientos de teflón.

7.7 Microjeringas de 10 ml y otros tamaños convenientes para hacer patrones.

7.8 Pipetas de reparto de 0.5 a 1 ml de tipo graduadas en incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml o de tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Disulfuro de carbón calidad cromatográfica.

8.2 Clorobenceno, grado reactivo.

8.3 Nitrógeno purificado.

8.4 Hidrógeno prepurificado.

8.5 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para análisis en laboratorio se debe lavar con detergente y posteriormente enjuagar con agua corriente y agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal se debe calibrar con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en la colección de volumen de muestra.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de al menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se utiliza como posterior y debe colocarse cerca de la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado se debe colocar en posición vertical durante el muestreo para minimizar acanalamientos a través del carbón activado.

9.3.4 El aire que está siendo muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Lo anterior se puede obtener muestreando a un flujo de 0.2 l/min. La relación de flujo debe ser conocida con una exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.6 Se debe registrar la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestra. Si la lectura de presión no está disponible, se registra la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado son tapados con tapones de plástico inmediatamente después del muestreo. Bajo ninguna circunstancia deben utilizarse tapones de hule.

9.3.8 Un tubo se debe manejar de la misma forma que el tubo de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no es muestreado aire a través de este tubo. Este tubo se debe etiquetar como blanco y será la referencia.

9.3.9 Los tubos de carbón activado se deben empacar adecuadamente con acolchonamiento antes de que sean transportados, para minimizar roturas de ellos durante el traslado.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del material a analizar en un recipiente de vidrio con tapa recubierta de teflón.

9.4 Análisis de muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. A cada tubo de carbón activado se le hace una muesca con una lima en la punta de la sección mayor de carbón activado y se abre por ruptura. La fibra de vidrio se retira y se desecha. El carbón activado de la sección mayor se transfiere a un recipiente para muestra de 1 ml con tapón. La sección separadora de espuma es removida y desechada; la segunda sección de carbón activado (la más pequeña) se transfiere a otro recipiente con tapón. Estas dos secciones son analizadas por separado.

9.4.2 Desadsorción de muestras. Previo al análisis se ponen alícuotas de 0.5 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente para muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser llevado a cabo en una campana de extracción de vapores debido a su alta toxicidad). La desadsorción debe ser hecha durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo.

9.4.3 Condiciones cromatográficas:

- a) 50 ml/min (60 psig) flujo de nitrógeno gas portador;
- b) 65 ml/min (24 psig) flujo de hidrógeno al detector;
- c) 400 ml/min (50 psig) flujo de aire al detector;
- d) 463 K (190°C) temperatura del inyector;
- e) 523 K (250°C) temperatura del colector de escape (detector);
- f) 378 K (105°C) temperatura de la columna.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases. Para eliminar dificultades relacionadas con el desalojo del aire o destilación en la aguja de la jeringa, se debe emplear la técnica de inyección de lavado previo con solvente. La jeringa de 10 µl primero es lavada con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo, 3 µl de solvente se hacen pasar dentro de la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja se remueve del solvente y el émbolo es jalado unos 0.2 µl para separar la cantidad de solvente de la muestra mediante una capa de aire para ser usada como indicador. La aguja se sumerge entonces en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que la muestra en la aguja será inyectada completamente. Después de que la aguja se saca de la muestra y previo a la inyección, el émbolo se jala 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa.

Duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer una patrón. No debe esperarse más de 3% de diferencia en área.

9.4.5 Medición de área. El área del pico muestra es medida por un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada adelante.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro, y también de un lote de carbón activado a otro. De

este modo es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, con tal de que sea usado el carbón del mismo lote.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente para la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg), es medido en un tubo de vidrio de 6.35 cm, 4 mm de diámetro interno con un extremo sellado a la flama. Este carbón activado debe ser del mismo lote que aquél usado en la obtención de muestras y puede ser obtenido de la sección mayor de los tubos de carbón activado sin usar. El extremo abierto es tapado con parafina. Inyectar directamente al carbón activado una cantidad conocida del compuesto a analizar, con una microjeringa, y el tubo es tapado con más parafina. La cantidad inyectada es equivalente para que represente en una muestra de 10 litros de aire al nivel seleccionado.

Se preparan seis tubos a cada uno de los niveles de la concentración (0.5, 1, 2 veces el LMPE).

Son preparados de la misma manera y colocados en forma vertical por lo menos durante doce horas para asegurar una completa adsorción del compuesto en el carbón. Estos tubos son referidos a las muestras. Paralelamente, se debe utilizar un tubo de referencia para ser tratado de la misma manera, excepto que no se le añade ninguna muestra. Los tubos muestra y los de referencia son desadsorbidos y analizados exactamente de la manera descrita en 9.4, éstos son analizados con las muestras.

Dos o tres patrones son preparados por inyección del mismo volumen de compuesto en 0.5 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras.

La eficiencia de desadsorción (E.D.) es igual a la masa promedio recuperada en mg del tubo dividida entre la masa en mg añadida en el tubo, o:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar colectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa encontrada del compuesto a analizar. Esta curva es usada en 11.4 para corregir pérdidas de adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de mg por 0.5 ml de disulfuro de carbono, porque las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando en concentración sobre el intervalo de interés, es preparada y analizada bajo las mismas condiciones cromatográficas y durante el mismo periodo de tiempo para muestras no conocidas.

Las curvas son establecidas graficando la concentración en mg/0.5 ml contra el área de pico.

NOTA: Como ningún patrón interno es usado en este método, las soluciones patrón se deben analizar al mismo tiempo que se hace el análisis de la muestra.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen, porque la curva patrón está basándose en mg/0.5 ml de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Las correcciones por la muestra referencia deben ser hechas para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg referencia}$$

donde:

mg muestra son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de muestra.

mg referencia son los miligramos encontrados en la sección anterior del tubo de referencia (blanco).

Un procedimiento similar es seguido para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones anterior y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad encontrada en la sección anterior. Dividir la masa total entre esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3 .

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{\text{miligramos corregidos}}{\text{volumen de aire muestreado}} \frac{(100)(\text{litros}/\text{m}^3)}{(\text{litros})}$$

11.6 Otra forma de expresar concentración es en ppm.

$$\text{ppm} = \text{mg}/\text{m}^3 \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

T es la temperatura del aire muestreado ($^{\circ}\text{C}$).

24.45 es el volumen molar (l/Mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de la sustancia a analizar (g/mol).

760 es la presión normal (mmHg).

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, 2 and 3.

PROCEDIMIENTO 040: DETERMINACION DE HIDROXIDO DE SODIO EN AIRE-METODO POTENCIOMETRICO.

1. Especificaciones

- sustancia: hidróxido de sodio;
- medio: aire;
- intervalo: de 0.76 a $3.9 \text{ mg}/\text{m}^3$;
- coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0622;
- procedimiento: recolección por filtro, extracción con ácido diluido, valoración potenciométrica por retroceso utilizando hidróxido de sodio.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire es pasado a través de un filtro de politetrafluoruro de etileno para atrapar el hidróxido de sodio que se encuentra en forma de aerosol.

2.2 El hidróxido de sodio recolectado se extrae del filtro utilizando una cantidad conocida en exceso de ácido clorhídrico y la solución resultante se purga mediante una corriente de nitrógeno gaseoso.

2.3 El exceso de ácido clorhídrico es titulado con una solución patrón de hidróxido de sodio bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.4 La cantidad de hidróxido de sodio recolectado se calcula mediante una diferencia entre la cantidad conocida de ácido que se agrega y la cantidad de ácido que se encuentra en el filtro, después de la valoración.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue válido para un intervalo de 0.758 a $3.88 \text{ mg}/\text{m}^3$ a temperatura y presión atmosférica de 296 K y 101.963 kPa (23°C y 758 mmHg) usando una muestra de 360 litros. Para un tamaño de muestra de 360 litros, el intervalo de trabajo para este método se estima de 0.4 a $5.4 \text{ mg}/\text{m}^3$.

3.2. Este método se puede extender a concentraciones más elevadas mediante la adición de alícuotas de mayor tamaño de la solución patrón de ácido clorhídrico. El límite de detección para este método analítico se estima en 28 µg de hidróxido de sodio o 7×10^{-4} moles de alcalinidad.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método de análisis y muestreo en el intervalo de 0.758 a 3.88 mg/m³ fue de 0.0622. Este valor corresponde a una desviación estándar de 0.124 mg/m³ del LMPE.

4.2 Se determinó una eficiencia de recolección por lo menos de 99% para el medio recolector; así, no se introdujo ningún sesgo significativo en el paso de recolección de muestra. Tampoco hubo sesgo en el método analítico. El promedio de recuperación de los filtros fue de 99.7%. Se encontró que las muestras eran estables al estar almacenadas en los filtros durante siete días. Así, el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método analítico y de muestreo.

5. Interferencias

5.1 Cuando se sabe o sospecha de la presencia en el aire de dos o más componentes, tal información, incluyendo sus identidades, se debe transmitir con la muestra.

5.2 Debe tomarse en cuenta que este método determina alcalinidad total presente en una forma particular y no es específico para hidróxido de sodio.

5.3 Si la curva de valoración obtenida en el análisis no corresponde a una curva de valoración de ácido fuerte con una base fuerte, esto indica que existe una especie que interfiere y los resultados obtenidos deben confirmarse mediante un método alternativo de análisis.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

- a) el aparato de muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Los filtros son analizados mediante un método instrumental rápido;
- b) el método mide especies tóxicas y alcalinidad y es libre de interferencias de componentes no alcalinos de sodio.

6.2 Desventajas:

- a) el método no es específico para hidróxido de sodio, pero mide alcalinidad total y la presencia de cualquier otra especie alcalina representará una interferencia;
- b) las interferencias mediante dióxido de carbono durante la recolección se minimizarán mediante una valoración por retroceso usada en el procedimiento analítico.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Equipo de muestreo. La unidad de muestreo para la recolección de muestras personales de aire para la determinación de aerosoles tendrá los siguientes componentes:

- a) filtro. La unidad filtrante consta de un medio filtrante (véase 7.2) y un portafiltros de 3 piezas de 37 mm;
- b) bomba de muestreo personal. Una bomba personal de muestreo cuyo flujo pueda determinarse con una exactitud del $\pm 5\%$ de la relación de flujo recomendable. La bomba debe calibrarse con el portafiltros integrado en la línea;
- c) termómetro;
- d) barómetro;
- e) cronómetro.

7.2 Un filtro de membrana de politetrafluoroetileno, con un tamaño de poro de 1 µm y 37 mm de diámetro. El filtro se sostiene en el portafiltros con un cojín posterior de celulosa.

7.3 Montaje para la valoración.

7.3.1 Potenciómetro para medir el pH, equipado con dos electrodos de medición y un graficador (se recomienda una velocidad de avance del papel de 3.81 cm/min).

7.3.2 El equipo de valoración consta de un recipiente cerrado con capacidad de 175 ml (6.2 5 cm de diámetro) con dos orificios de 1.58 cm en la tapa para los electrodos de medición y otros dos orificios de 0.95 cm para otras entradas.

7.3.3 Un sistema de alimentación constante, de jeringa (se recomienda una velocidad de distribución de 1 ml por minuto).

7.3.4 Agitador magnético y barra magnética.

7.3.5 Una varilla de vidrio de 5 mm de diámetro y 15 cm de longitud. Al ensamblar el equipo el recipiente de valoración contiene la barra magnética, la solución que se titulará, los electrodos de medición, la purga de nitrógeno y el inyector automático, todos inmersos en la solución. El recipiente se coloca encima del agitador magnético.

7.4 Pipetas de 5 y 10 ml.

7.5 Balanza, de capacidad de 1 a 100 g.

7.6 Regla graduada en milímetros.

7.7 Matraces volumétricos de 100 y 1000 ml.

7.8 Frascos de vidrio de 1 litro, equipados con un tapón que contenga un filtro de material adecuado para absorber el CO₂ (recomendable para almacenar la solución de hidróxido de sodio diluido).

7.9 Probeta graduada de 100 ml.

8. Reactivos

Todos los reactivos usados deben ser de grado analítico o de mejor calidad.

8.1 Agua destilada.

8.2 Reserva de solución patrón de ácido clorhídrico, 0.1 N.

8.3 Solución patrón de ácido clorhídrico diluido, 0.01 N, preparada mediante una dilución de 10 ml de la solución patrón en 100 ml.

8.4 Reserva de solución de hidróxido de sodio, 0.1 N.

8.5 La solución de empleo de hidróxido de sodio 0.01 N se prepara diluyendo el patrón con agua destilada por la cual se ha pasado nitrógeno durante un periodo de 30 min.

8.6 Nitrógeno gaseoso.

8.7 Soluciones reguladoras, pH 4 y pH 7.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo.

Todo material de vidrio utilizado en el análisis de laboratorio debe lavarse con detergente, enjuagarse con agua corriente y después con agua destilada.

9.2 Calibración y embarque de muestras.

9.2.1 Se ensambla el filtro en el portafiltros y se cierra firmemente para asegurar que el centro del anillo selle los extremos del filtro. El filtro de membrana es sostenido por un cojín posterior de celulosa. Si el filtro no se coloca uniformemente sobre el cojín posterior y la pieza central del portafiltros no encaja y ajusta en la pieza final del portafiltros, ocurrirán fugas alrededor del filtro. Una pieza de tubo flexible se usa para conectar el portafiltros a la bomba.

9.2.2 Asegurar el portafiltros a la solapa del trabajador. El aire que se muestrea no debe pasar a través de ninguna manguera ni tubo antes de entrar al portafiltros.

9.2.3 Se recomienda tomar una muestra de 360 litros y muestrearse a una relación de flujo de 1.5 litros/min durante 4 h. La relación de flujo deberá conocerse con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.2.4 Encender la bomba y comenzar la recolección de la muestra. Puede existir la posibilidad de que el filtro se tape por la carga de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire, por lo que debe observarse con frecuencia el rotámetro de la bomba y suspender el muestreo ante la evidencia de cualquier problema.

9.2.5 Se determina el muestreo al tiempo predeterminado y se registra el flujo de muestreo, el tiempo de recolección, la presión y la temperatura ambiental. Si no se dispone del dato de la presión, se registra la altitud. Colocar los tapones del portafiltros.

9.2.6 Blanco. Por cada diez filtros en los que se recolecta muestra, se someterá uno del mismo lote al tratamiento que se dio a los primeros, excepto que no se pasa aire a través de él. Etiquetar este filtro como blanco.

9.2.7 Empaque. Los portafiltros deben colectarse y empacarse en un recipiente adecuado con acolchonamiento que será diseñado para evitar cualquier daño durante el tránsito.

9.3 Análisis de las muestras.

9.3.1 Ajustar el potenciómetro con las soluciones reguladoras de pH4 y pH7, de tal manera que su intervalo se encuentre entre 3 y 10.

9.3.2 Agregar 75 ml de agua destilada al recipiente de titulación.

9.3.3 Abrir el portafiltro y cuidadosamente remover la membrana de politetrafluoruro de etileno utilizada como filtro del soporte y del relleno de celulosa, con la ayuda de unas pinzas apropiadas. Transferir el filtro al recipiente de titulación con la recolección colocada hacia abajo. Colocar la parte final de una varilla de vidrio en el centro del filtro para mantenerlo completamente sumergido en el líquido.

9.3.4 Tomar una alícuota de 5 ml de ácido clorhídrico y colocarla en el recipiente; poner en marcha el agitador magnético y la purga de nitrógeno de la solución.

9.3.5 Después de que han transcurrido 15 min, titular la solución con hidróxido de sodio 0.01 N mientras se mantiene la purga de nitrógeno en el sistema. Iniciar con la aguja sobre el papel en una posición conocida, de tal manera que la cantidad de NaOH agregada pueda determinarse de la distancia recorrida hasta el punto de inflexión de la curva de titulación.

9.3.6 Los filtros en blanco deben ser analizados por el mismo procedimiento usado para las muestras.

9.4 Calibración del inyector automático.

9.4.1 El inyector automático debe calibrarse para que el volumen de hidróxido de sodio agregado pueda ser conocido con la solución titulante y conectar el tubo de salida a una botella, a la cual se le ha determinado su masa previamente. Activar el inyector por un periodo de tiempo suficiente para permitir la determinación de la velocidad de inyección, por la medida de la masa de la cantidad de líquido recolectado.

9.4.2 Determinar la velocidad de inyección en ml/min por la conversión de gramos/min a volumen/min usando la densidad de la solución a la temperatura apropiada.

9.4.3 Calibrar la velocidad del papel registrador y determinar exactamente su velocidad (en mm/min).

Usando la calibración del inyector y la velocidad del papel, calcular el volumen por milímetro de la gráfica.

$$(\text{ml}) (\text{mm}) = (\text{ml}) (\text{min/mm}) (\text{min})$$

9.5 Determinación de la recuperación.

9.5.1 Necesidad de la recuperación de la muestra para evitar cualquier sesgo en el método analítico. Es necesario determinar la recuperación del compuesto de la recolección que se encuentra en el aparato de recolección. La recuperación de muestra debe determinarse por duplicado y debe cubrir los intervalos de interés. Si la recuperación es menor del 95% debe utilizarse un factor de corrección adecuado para obtener el valor real.

9.5.2 Procedimiento para determinar la recuperación. Una alícuota de la solución patrón, conteniendo una cantidad conocida de la sustancia a analizar, preferentemente equivalente a la concentración esperada en la muestra, se añade a un filtro de membrana de politetrafluorometileno y se seca con una corriente de aire. Se recupera la sustancia del filtro y se analiza como se describió en 9.3. Determinaciones duplicadas deben coincidir en $\pm 5\%$ entre sí. Para los estudios de validación conducentes a determinar la precisión y exactitud de este método, una cantidad del compuesto a analizar, equivalente a aquella presente en una muestra 360 litros al nivel seleccionado, ha sido usada para los estudios de la recuperación. Seis filtros a cada uno de los niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) fueron saturados por adición de una alícuota de solución de hidróxido de sodio en metanol que contiene una cantidad conocida de alcalinidad. Un filtro de referencia debe ser tratado paralelamente de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Todos los filtros se sometieron a extracción y se analizaron como se describe en 9.3.

9.6 El valor promedio de la recuperación obtenida fue 0.997. La muestra recuperada es igual a la masa promedio en μg recuperada del filtro dividida por la masa en μg agregada al filtro, o:

$$\text{recuperación} = \frac{\text{masa promedio recuperada en } \mu\text{g}}{\text{masa agregada en } \mu\text{g}}$$

9.7 Normalización de la solución titulante.

9.7.1 La solución titulante de hidróxido de sodio es normalizada contra un patrón 0.01 N de ácido clorhídrico que se prepara por dilución de un patrón 0.1 N de ácido clorhídrico.

9.7.2 La normalización se lleva a cabo como se describe en 9.4, excepto por la adición de la muestra a un filtro en blanco. Este procedimiento se realiza por triplicado. La normalidad del hidróxido de sodio se calcula como sigue:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{(\text{NHCL})(V_{\text{HCL}} \text{ agregado})}{\text{mm}(\text{g}) (\text{ml/mm})(\text{g})}$$

donde:

N_{NaOH} es la normalidad del hidróxido de sodio.

N_{HCl} es la normalidad del ácido clorhídrico.

V_{HCl} es el volumen del ácido clorhídrico agregado.

mm (g) son los milímetros de la gráfica.

ml/mm (g) son los mililitros por milímetro de la gráfica.

10. Cálculos

10.1 Determinar el volumen de hidróxido de sodio necesario para neutralizar el exceso de ácido clorhídrico multiplicando la distancia (en mm) recorrida desde el inicio de la inyección hasta el punto final de la valoración por la conversión de ml por mm, o:

$$\text{Volumen necesario de hidróxido de sodio (ml)} = (\text{mm al punto final}) (\text{ml/mm})$$

10.2 La cantidad de hidróxido de sodio (alcalinidad) presente en el filtro se determina por medio de la diferencia entre la cantidad de ácido clorhídrico agregado y la cantidad de hidróxido de sodio necesario en la valoración por retroceso, o:

$$\text{mmol NaOH} = (V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}})$$

donde:

mmol NaOH son los milimoles de hidróxido de sodio.

V_{HCl} es el volumen de ácido clorhídrico agregado (ml).

N_{HCl} es la normalidad de ácido clorhídrico.

N_{NaOH} es la normalidad de hidróxido de sodio.

La cantidad de hidróxido de sodio presente se calcula usando su masa molecular. La cantidad de microgramos de hidróxido de sodio en la muestra es igual a los moles de hidróxido de sodio presentes, multiplicado por su masa molecular (40), o:

$$\mu\text{g NaOH} = \text{mmol NaOH} (40) (1000)$$

10.3 Las correcciones por el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\mu\text{g} = \mu\text{g muestra} - \mu\text{g blanco.}$$

donde:

$\mu\text{g muestra}$ son los microgramos encontrados en el filtro de muestreo.

$\mu\text{g blanco}$ son los microgramos encontrados en el filtro etiquetado como blanco.

10.4 Dividir la masa total entre la recuperación para así obtener la cantidad corregida de μg de muestra.

$$\text{cantidad corregida } \mu\text{g muestra} = \frac{(\text{masa total } \mu\text{g})}{\text{recuperación (ver 9.6)}}$$

10.5 Solamente para las bombas de muestreo personal con rotámetros se aplicará la corrección siguiente:

$$\text{Volumen corregido} = (f) (t) \sqrt{\left(\frac{P1}{P2}\right) \left(\frac{T2}{T1}\right)}$$

donde:

- f es la relación de flujo de muestreo.
- t es el tiempo de muestreo
- P1 es la presión durante la calibración de la bomba de muestreo (mmHg).
- P2 es la presión del aire de muestreo (mmHg).
- T1 es la temperatura durante la calibración de la bomba de muestreo (K).
- T2 es la temperatura del aire de muestreo (K).

10.6 La concentración de la sustancia a analizar en el aire de muestreo puede expresarse en mg/m^3 .

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{\text{g corregidos}}{\text{Volumen del aire de muestreo en litros}}$$

11. Bibliografía

11.1 Memoranda, Kenneth A. Busch (chief, statistical service, DICD), to Deputy Director, DLCD, dated 1/6/77, 11/8/77, subject: statistical protocol for analysis of data from contract CDC-99-74-45.

11.2 S 381 Back up data report for sodium hydroxide, prepared under NIOSH contract No. 210-76-0123, 7/8/77.

PROCEDIMIENTO 041: DETERMINACION DE CROMO METALICO Y SUS COMPUESTOS INSOLUBLES EN AIRE-METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA.

1. Especificaciones

- a) sustancia: cromo metálico;
- b) medio: aire;
- c) intervalo: de 0.493 a 1.83 mg/m^3 ;
- d) procedimiento: recolección por filtros y espectrofotometría de absorción atómica;
- e) precisión: 0.076 mg/m^3 .

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se hace pasar a través de un filtro de membrana de éster de celulosa, para atrapar la sustancia por analizar.

2.2 Las muestras se reducen a cenizas utilizando ácidos clorhídrico y nítrico para destruir el filtro y otros materiales orgánicos presentes en la muestra; el cromo metálico y sus compuestos insolubles son entonces disueltos en ácido nítrico.

Las soluciones de muestras y patrones, son atomizadas en una flama reductora de óxido nitroso-acetileno de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA). Se utiliza una lámpara de cátodo hueco para cromo.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método se estableció para un intervalo de 0.493 a 1.830 mg/m^3 usando una muestra de 90 litros a una temperatura y presión atmosférica de 299 K y 101.464 kPa (26°C y 761 mmHg). El intervalo probable de uso de este método es de 0.05 a 2.5 mg/m^3 .

3.2 La sensibilidad de este método para una muestra de aire de 90 litros usando 20 ml de solución final, es 0.012 mg/m^3 y puede ser adecuado para la mayoría de los casos.

El método puede ampliarse a valores más grandes por dilución de las muestras.

Para la evaluación de concentraciones atmosféricas más pequeñas, puede usarse un volumen menor de solución final, aumentar el tiempo de muestreo, o por expansión de la escala para incrementar la respuesta del instrumento de medida.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 0.493 a 1.830 mg/m³ es de 0.076 mg/m³. Este nivel corresponde a una desviación estándar de 0.076 mg/m³ del LMPE.

4.2 Una eficiencia de 1 fue determinada para el medio colector; de esta manera, no se introdujo ningún sesgo en el paso de recolección de la muestra. Aparentemente no hubo sesgo en el método de muestreo y análisis. Así, el ($\overline{CV_T}$) es una medida satisfactoria de la exactitud y precisión del método de muestreo y análisis.

5. Interferencias

5.1 Los compuestos solubles de cromo pueden originar interferencias positivas.

5.2 Las interferencias de hierro y níquel son minimizadas usando una flama reductora de óxido nitroso-acetileno.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas:

- a) el aparato utilizado para el muestreo es pequeño, portátil y no involucra líquidos;
- b) las muestras recolectadas en los filtros son analizadas por medio de un método instrumental rápido.

7. Instrumentación y equipo

7.1 La unidad para la recolección de muestras personales de aire, para la determinación del contenido de cromo, tiene los siguientes componentes:

- a) la unidad filtrante, con un portafiltros apropiado, formado por tres piezas de 37 mm de diámetro;
- b) bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo pueda determinarse con una exactitud de $\pm 5\%$ de la relación de flujo recomendada;
- c) filtro de membrana de mezcla de éster de celulosa, diámetro de 37 mm, tamaño de poro de 0.8 micras;
- d) espectrofotómetro de absorción atómica equipado con un quemador de óxido nitroso-acetileno;
- e) lámpara de cátodo hueco de cromo;
- f) oxidante: óxido nitroso (N₂O);
- g) combustible: acetileno;
- h) válvulas reductoras de presión, 2 manómetros, 2 válvulas de compuerta reductoras de presión y conexiones apropiadas con mangueras son necesarios para cada tanque compresor de gas y cinta térmica (calefactora) para calentar el óxido nitroso que lo regulará durante el uso.

7.2 Artículos de vidrio, borosilicatos.

7.2.1 Un vaso de precipitado phillips de 100 ml, cubierto con un vidrio de reloj.

7.2.2 Pipetas con graduaciones de 1, 3, 5, 7 y 10 ml.

7.2.3 Matraces volumétricos de 100 ml.

7.2.4 Tubo para centrifuga, graduado, de 20 ml.

7.3 Botellas de Nalgene.

7.3.1 Botellas de Nalgene, de 100 ml para almacenar el patrón de cromo para absorción atómica, de trabajo.

7.3.2 Una botella de Nalgene, de 1000 ml para almacenar el patrón de cromo para absorción atómica, de reserva.

7.4 Termostato capaz de mantener una temperatura de 673 K (400°C).

8. Reactivos

Todos los reactivos deben ser grado analítico o de mejor calidad.

8.1 Agua destilada deionizada.

8.2 Acido nítrico concentrado.

8.3 Acido nítrico diluido (5 ml de ácido nítrico concentrado diluido con 100 ml de agua destilada o deionizada).

8.4 Solución de ácido clorhídrico 6M.

8.5 Dicromato de potasio, grado reactivo.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Antes de usarse, todo el material de vidrio se debe remojar en una solución de detergente para remover toda grasa o residuos químicos.

9.1.1 Después de la limpieza inicial, todo material de vidrio debe limpiarse con ácido nítrico concentrado en caliente y después enjuagarse cuidadosamente con agua de grifo y agua destilada, en el orden mencionado y después secarse.

9.1.2 Es adecuado enjuagar con ácido nítrico todo el material de vidrio que ha pasado previamente a través del procedimiento de limpieza.

9.2 Calibración de la bomba personal de muestreo. Cada bomba personal de muestreo debe calibrarse con su respectivo portafiltros en la línea. Esto minimizará errores asociados con la incertidumbre en la recolección del volumen de muestra.

9.3 Colección y embarque de las muestras.

9.3.1 Montar el filtro en el portafiltros y cerrar firmemente para asegurar que el anillo en el centro selle al margen del filtro. La membrana filtrante de celulosa se coloca en su lugar con un cojín posterior de celulosa.

9.3.2 Remover la tapa del portafiltros y unirlo a la tubería de la bomba personal de muestreo. Prenda el portafiltros a la solapa del trabajador.

9.3.3 El aire que esté muestreándose no debe pasarse a través de ninguna manguera o tubo antes de entrar al portafiltros.

9.3.4 Se recomienda una muestra de 90 litros muestreándose a un flujo de 1.5 litros/min. La relación de flujo debe conocerse con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.5 Encender la bomba y comenzar a muestrear. Existe la posibilidad de que un filtro llegue a taparse con una gran cantidad de partículas pesadas o por la presencia de nieblas de aceite u otros líquidos en el aire por lo que el rotámetro de la bomba debe observarse frecuentemente y el muestreo debe interrumpirse ante la evidencia de cualquier problema.

9.3.6 Terminar el muestreo a un tiempo establecido y anotar la relación de flujo, el tiempo de muestreo y la presión y temperatura ambientales. Si no se dispone de la presión, anotar la altitud.

9.3.7 Anotar cuidadosamente la identidad de la muestra, así como todas las relevancias dentro del muestreo.

9.3.8 Con cada lote de diez muestras, incluir un filtro del mismo lote de filtros que haya sido usado para recolección de muestras y someterlo exactamente al mismo manejo, excepto que no debe pasar aire a través de él. Etiquetar éste como blanco.

9.3.9 Manejo de las muestras. Los portafiltros donde las muestras han sido recolectadas, deben manejarse en un contenedor adecuado, diseñado para prevenir cualquier daño a las muestras durante el traslado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Transferir las muestras a un vaso de precipitado de phillips de 100 ml.

9.4.2 Ceniza húmeda. La muestra se trata con 3 ml de ácido clorhídrico 6M para solubilizar cualquier traza de cromo metálico que pudiera estar presente.

Cubrir cada vaso de precipitados con un vidrio de reloj y calentar en una parrilla a 413 K (140°C) dentro de una campana de extracción, hasta que la mayor parte del ácido se evapore. Repetir esto dos veces, repetir este procedimiento tres veces más, pero en este caso, utilizar ácido nítrico en vez de ácido clorhídrico. Cuando el proceso de digestión es completo, se cubre cada vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se calienta a una temperatura de 733 K (460°C), dentro de una campana de extracción, hasta que aparezcan cenizas de color blanco.

Usando agua destilada, enjuagar cuidadosamente la parte del fondo del vidrio de reloj hacia el vaso de precipitado, enjuagar los alrededores del vaso de precipitado y dejar que se seque por medio de evaporación.

9.4.3 Enfriar cada vaso de precipitado y disolver los residuos con 1 ml de ácido nítrico.

9.4.4 Cuantitativamente transferir las soluciones limpias a un tubo graduado de centrifugación de 20 ml.

9.4.5 Enjuagar cada matraz por lo menos tres veces con porciones de 2 a 3 ml de agua destilada o deionizada y transferirlas cuantitativamente cada enjuague a la solución que se encuentra en el tubo de la centrífuga. Diluir todas las muestras hasta 20 ml utilizando agua destilada o deionizada.

9.4.6 La solución es atomizada en una flama reductora de óxido-nitroso-acetileno y se registra la absorbancia a 357.9 mm.

La absorbancia será proporcional a la concentración de la muestra y puede determinarse con la curva de calibración apropiada. Cuando se encuentran concentraciones muy bajas en la muestra puede expandirse la escala para incrementar la respuesta del instrumento, o la muestra puede diluirse a un volumen menor, de 5 a 10 ml antes de llevarse a cabo la atomización.

NOTA. Seguir las recomendaciones del fabricante del instrumento para parámetros específicos de operación.

9.4.7 Filtros apropiados para el blanco deben analizarse de acuerdo al procedimiento total.

10. Calibración y patrones

10.1 Preparar 100 µg/ml de cromo como patrón, disolviendo 0.2829 g de dicromato de potasio diluidos en ácido nítrico, diluyéndolos hasta 1 litro. Transferirlo a una botella de Nalgene con capacidad para 1 litro.

10.2 Para la solución patrón 100 µg/ml de cromo, preparar por lo menos 5 patrones para cubrir el intervalo desde 20 a 200 µg/20 ml.

10.3 Hacer todas las soluciones patrón en ácido nítrico diluido. Almacenarlos en botellas de Nalgene de 100 ml; para muestras de concentración baja de cromo deben prepararse patrones en el intervalo de 1 a 10 µg/20 ml.

10.4 Aspirar los patrones y anotar la absorción.

10.5 Preparar curvas de calibración graficando absorbancia contra la concentración de cada patrón en µg/20 ml. Es recomendable correr ambos patrones antes y después del análisis para una serie de muestras para asegurar que las condiciones no han cambiado.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en µg correspondientes a la absorbancia total de la curva patrón. No se necesitan correcciones de volumen debido a que la curva patrón está basada en mg/20 ml.

11.2 Las correcciones para el blanco, deben hacerse para cada muestra.

$$\mu\text{g} = \mu\text{g muestra} - \mu\text{g blanco}$$

donde:

µg muestra son los µg encontrados en el filtro.

µg blanco son los µg encontrados en el filtro testigo.

11.3 La concentración de la sustancia a analizar en el aire muestreado puede ser expresada en mg/m³ (µg/litro = mg/m³).

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{g}}{\text{Volumen de aire muestreado (litros)}}$$

12. Bibliografía

12.1 Analytical Methods for Flame Spectrophotometry, Varian Associates, 1972.

12.2 Methods for Emission Spectrochemical Analysis, ASTM Committee E-2, Philadelphia, 1971.

12.3 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract CDC-99-74-45.

PROCEDIMIENTO 042: DETERMINACION DE ALCOHOL ISOBUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: alcohol isobutílico;
- b) medio: aire;
- c) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.073;
- d) intervalo: de 180 a 620 mg/m³;
- e) concentración de referencia: 100 ppm (305 mg/m³);
- f) procedimiento: adsorción de carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol, cromatografía de gases.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón en el tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 180 a 620 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25°C y 742 mmHg) respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra recomendable (10 litros) el intervalo probable del método es de 30 a 900 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el gráfico para una muestra de 9 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método, depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección del tubo de carbón activado retuvo 21 mg de la sustancia a analizar cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 669 mg/m³ de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 155 minutos.

Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 180 a 620 mg/m³ fue 0.073. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m³ al nivel de la concentración de referencia.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 7% menor que el real, al nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaquetado de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría, pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche estén presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse;
- b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada cuyo flujo puede ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama de 7 cm de longitud, con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separados por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 600°C antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a razón de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μ l y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos 10 ml u otros tamaños para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-propanol (grado reactivo).

8.2 Metil-1-propanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-dodecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis del laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con la incertidumbre en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tomar la muestra durante 20 minutos a un flujo de 0.20 l/min o menos. La razón de flujo debe ser reconocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No deben usarse cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar, transportar) excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrios cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras de líquido no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos con carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de la muestra. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml del eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases:

- a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (551.58 kPa man = 80 psig);
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);
- c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);
- d) temperatura del inyector: 200°C;
- e) temperatura del detector variable: 300°C;
- f) temperatura de la columna: 80°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad de volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 µl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso las inyecciones de 2 µl son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se discute posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 l al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por doce horas para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

Estos 6 tubos son considerados como muestras; en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo.

La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (véase 9.4).

La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E. D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad de compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra la masa de compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml de eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones, miligramos por mililitro contra el área de pico. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área de pico del patrón interno.

NOTA: cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones de la respuesta del detector de ionización de la flama.

11. Cálculos

11.1 Lea la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en el caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{miligramos corregidos (1000) (litros/m}^3\text{)}}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{101.325}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

24,45 es el volumen molar en litros por mol a 25°C y 101.325 kPa (760 mmHg).

PM es el peso molecular de la sustancia en gramos por mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer, Ind. Hyg. Assoc. J. 31:225 (1979).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, Contract No. DCD 99-74-45.

12.3 Final Report. NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 043: DETERMINACION DE ALCOHOL N-BUTILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: alcohol n-butílico;
- b) medio: aire;
- c) concentración de referencia: 100 ppm (305mg/m³);
- d) intervalo: de 170 a 610 mg/m³;
- e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.065;
- f) procedimiento: adsorción con carbón activado. Desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol, cromatografía de gases.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 170 a 610 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 25°C y 100.125 kPa (298K y 751 mmHg) usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (10 litros) el intervalo probable del método es de 30 a 900 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 9 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 21 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 600 mg/m³ de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 175 minutos.

Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 170 a 610 mg/m³ fue 0.065. Este valor corresponde a una desviación estándar de 20 mg/m³ del LMPE.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 6.2% menor que el real al nivel de la concentración de referencia.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto con el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no pueden considerarse como prueba de la identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que pueden suceder, pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche estén presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse;
- b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitado por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinada con una exactitud de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada (véase 9.3.5).

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la parte posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocado entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una razón de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% sobre tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestra automático pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μ l y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-propanol grado reactivo.

8.2 1 Butanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-dodecano (99%) u otro estándar apropiado.

8.4 n-heptano, grado reactivo.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno prepurificado.

8.7 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe calibrarse con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tomar la muestra durante 20 minutos a un flujo de 0.20 l/min o menos. La razón de flujo debe ser reconocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No deben usarse cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestreo (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar su ruptura durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrio cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml de eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno, se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente.

La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía.

Las condiciones típicas para la cromatografía son:

a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (551.58 kPa man = 80 psig);

b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);

- d) temperatura del inyector: 200°C;
- e) temperatura del detector variable: 300°C;
- f) temperatura de la columna: 80°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás hasta aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una bolsa de aire que debe usarse como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 µl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste debe ser completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5.0 µl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si demuestra que da reproductibilidad al menos tan buena como de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso, las inyecciones de 2 µl son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparada como se establece posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por una noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

Estos 6 tubos son considerados como muestras; en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4. La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo, es determinada a partir de la curva patrón (véase 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E. D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente (para minimizar el error debido a la volatilidad del aire, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml del eluyente. (Para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en miligramos por mililitro contra el área del pico. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones de la respuesta al detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Lea la masa, en miligramos, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntica al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

donde:

E.D. es la eficiencia de desadsorción.

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{101.325}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreada en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en (°C).

24.45 es el volumen molar (l/mol) a 25°C y 101.313 kPa.

PM es el peso molecular de la sustancia en g/mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 WHITE L.D., et al., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer, Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH validation Tests, Contract No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, Septiembre 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 044: DETERMINACION DE ALCOHOL ISOPROPILICO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: alcohol isopropílico;
- b) medio: aire;
- c) concentración de referencia: 400 ppm (985 mg/m³);
- d) intervalo: de 505 a 1890 mg/m³;
- e) precisión (\overline{CV}_T): 0.064.
- f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 1% de 2-butanol. cromatografía de gases;
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón en el tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 1% de 2-butanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 505 a 1890 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 25°C y 747 mmHg, respectivamente, usando una muestra de 3 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (3 l) el intervalo probable del método es de 100 a 2500 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 6 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con la concentración de la sustancia a analizar y de otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 11.3 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestrea una atmósfera de prueba de 1890 mg/m³ de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.2 litros por minuto durante 30 minutos.

3.3 Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminante, se debe tomar un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y muestreo, en el intervalo de 505 a 1890 mg/m³ fue 0.064. Este valor corresponde a una desviación estándar de 63 mg/m³ al nivel de la concentración de referencia.

4.2 El promedio de los valores obtenidos, usando el método total de muestreo y análisis fue 7.2% menor que el real al nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, se deberá transmitir con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos

de tiempo de retención en una sola columna no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, se deben cambiar las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas se pueden eliminar alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también se puede usar para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche están presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programado.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que se puede tomar está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargar;
- b) cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afectará a la razón de flujo y causará que el volumen sea impreciso, por lo que la bomba normalmente deberá ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado: son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por flama, de 7cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior, contiene 50 mg. Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 25.4 mmHg a una razón de flujo de 1 litro por minuto.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con aceite de dimetilpolisiloxano (G1 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 10% de tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si usa un inyector de muestras automático, se pueden usar los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 microlitros y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 1% de 2-butanol, grado reactivo.

8.2 Propanol grado reactivo.

8.3 Estándar interno: n-decano (99%) u otro standard apropiado.

8.4 Nitrógeno purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimizará los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectada.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de al menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado se debe colocar en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 3 litros. Tome la muestra a un flujo de 0.20 litros por minuto o menos. La razón de flujo deberá ser conocida con una exactitud de al menos $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través de este tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Se debe enviar una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio en recipientes de vidrio cubiertos con tapones con teflón. Estas muestras de líquido no se deben transportar en el mismo recipiente que los tubos con carbón.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección es transferido a un recipiente de muestra con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis, pipetear 1ml de eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno se usa una solución al 0.5% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía:

- a) flujo de nitrógeno como gas transportador: 30 ml/min (80 psig);
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (50 psig);
- c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (50 psig);
- d) temperatura del inyector: 200°C;
- e) temperatura del detector variable: 300°C;
- f) temperatura de la columna: 70°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de baldeo con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 microlitros con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 microlitros de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectada. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala atrás aproximadamente 0.2 microlitros para separar el solvente de la muestra con una bolsa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 microlitros tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que este será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 microlitros para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 microlitros en el barril de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y cada patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Se puede usar un inyector de muestra automático si demuestra que da reproducibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente. En este caso las inyecciones de 2 microlitros son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se presenta posteriormente (ver 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un recipiente de 2ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y se puede obtener de tubos de carbón activado no usados. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 microlitros y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 3 litros al nivel seleccionado.

9.5.3 Preparar de esta manera al menos 6 tubos de cada tubo de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el nivel de referencia) y dejar reposar al menos por doce horas noche para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado.

9.5.4 Estos 6 tubos son considerados como muestras, en paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo de muestreo.

El peso del compuesto a analizar hallado en cada tubo es determinado a partir de la curva patrón (ver 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E. D. = \frac{\text{peso promedio recuperado en miligramos}}{\text{peso añadido en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción contra el peso del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración en los patrones en términos de mg/ml de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, se pueden agregar 10 veces el peso a 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.50% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones, en mg/ml, contra el cociente del área de pico de patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán las soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra.

11. Cálculos

11.1 Lea el peso, en mg, correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno), de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en mg/ml de eluyente y el volumen de muestra inyectada es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los mg hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los mg hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume los pesos presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar el peso total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (ver 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida el peso total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado se puede expresar en mg/m³ lo cual es numéricamente igual a microgramos/litro de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en ppm:

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{760}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado (mmHg).

T es la temperatura del aire muestreado (°C).

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 760 mmHg.

PM es el peso molecular de la sustancia (gr/mol).

760 es la presión normal (mmHg).

298 es la temperatura normal (K).

12 Bibliografía

12.1 WHITE L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests Contract No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 045: DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- sustancia: ciclohexanol;
- medio: aire;
- concentración de referencia: 50 ppm (205 mg/m³);

- d) intervalo: de 95 a 380 mg/m³;
- e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.080;
- f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono con 5% de 2-propanol, cromatografía de gases.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado del tubo es transferido a un recipiente con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono con 5% de 2-propanol.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 95 a 380 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 98.925 kPa (25°C y 742 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra (10 litros), el intervalo probable del método es de 20 a 600 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 6 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores, si la eficiencia de desadsorción es adecuada.

La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 19.8 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba con 414 mg/m³ en aire seco a un flujo de 0.2 litros/min durante 240 minutos. El rompimiento no ocurrió en este tiempo; esto es, la concentración de la sustancia a analizar en el derrame fue menor de 2% que la del afluente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas de una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera en particular contiene una gran cantidad del contaminante, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y de muestreo en el intervalo de 95 a 380 mg/m³ fue 0.080. Este valor corresponde a una desviación estándar de 16.4 mg/m³ al LMPE.

4.2 El promedio de los valores obtenidos usando el método total de muestreo y análisis fue 1.1% menor que el real al LMPE.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Los experimentos preliminares con tolueno indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una sola columna no se pueden considerar como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia deben cambiarse las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría de las que pueden suceder, pueden eliminarse alterando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más compuestos que se sospeche están presentes en la misma muestra simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que puede tomarse está limitada por el número de miligramos que el tubo soportará antes de sobrecargarse. Cuando el valor de la muestra obtenida para la sección posterior del tubo con carbón excede el 25% del encontrado en la sección frontal, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- b) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la razón de flujo y causa que el volumen sea impreciso, debido a que por lo que la bomba normalmente debe ser calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de la razón de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con diámetro exterior de 6 mm y diámetro interior de 4 mm, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscaras de coco y es incinerado a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección de adsorción contiene 100 mg de carbón, la posterior contiene 50 mg.

Una porción de espuma de poliuretano de 3 mm es colocada entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada es colocado al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg).

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicano) al 10% sobre tierra silicea blanca para cromatografía de gases, malla 80/100, lavada con ácido (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico u otro método apropiado para determinar las áreas de picos.

7.6 Dos recipientes de vidrio de 2 ml con tapones de vidrio o tapones cubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyectar.

7.7 Jeringas de 10 μ l y otros tamaños apropiados para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños apropiados para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono, grado cromatográfico, conteniendo 5% de 2-propanol, grado reactivo.

8.2 Ciclohexanol, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: n-pentadecano (99%) u otro patrón apropiado.

8.4 n-heptano, grado reactivo.

8.5 Nitrógeno purificado.

8.6 Hidrógeno prepurificado.

8.7 Aire comprimido filtrado.**9. Procedimiento**

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis en laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectada.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes de muestrear, rompa los extremos del tubo para proveer una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interior del tubo (2 mm) por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón.

9.3.5 Se recomienda un tamaño de muestra de 10 litros. Tome la muestra durante 20 minutos, a un flujo de 0.20 litros/min o menor. La razón de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión de la atmósfera muestreada. Si la lectura de presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón deben ser tapados con las cubiertas plásticas inmediatamente después de muestrear. No se deben usar cubiertas de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse firmemente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar su ruptura durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente, en recipientes de vidrio cubiertos con tapones de teflón. Estas muestras de líquido no deben transportarse en el mismo recipiente que los tubos con carbón.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón y se rompe para abrir. La fibra de vidrio es removida y desechada. El carbón de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente con tapa.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Antes del análisis se pipetea 1 ml del eluyente en cada recipiente de muestra. Para el método patrón interno se usa una solución al 0.2% del patrón interno del eluyente (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana por su alta toxicidad). La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía.

Las condiciones típicas para la cromatografía son:

- a) flujo de nitrógeno como gas transportador: ml/min (551.58 kPa man = 80 psig);
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 30 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);
- c) flujo de aire al detector: 300 ml/min (344.74 kPa man = 50 psig);
- d) temperatura del inyector: 200°C;
- e) temperatura del detector variable: 300°C;
- f) temperatura de la columna: 120°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de lavado con solvente para inyección. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el barril y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de la muestra con una bolsa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en el líquido solvente y se toma una alícuota de 5 µl tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste es completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observe que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el barril de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usar un inyector de muestra automático si demuestra que da una reproductibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente. En este caso, las inyecciones de 2 µl son satisfactorias.

9.4.5 Medición del área. Se realiza con un integrador electrónico o alguna otra forma apropiada de medición del área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como se indica posteriormente (véase 10).

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces, es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje del compuesto específico que es removido en el proceso de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. Una muestra de carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medida en un recipiente de muestra de 2 ml. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de tubos de carbón activado no usados.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el recipiente. La cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de un litro al nivel seleccionado.

Preparar de esta manera al menos seis tubos de cada uno de los tres niveles (0.5, 1 y 2 veces el LMPE) y se dejan reposar por lo menos una noche, para asegurar la desadsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos seis tubos son considerados como muestra. En paralelo debe tratarse un tubo de la misma manera, excepto que no se le agrega muestra. Los tubos de muestra y el blanco son desadsorbidos y analizados exactamente de la misma manera que el tubo descrito en 9.4.

La masa del compuesto a analizar hallada en cada tubo es determinada a partir de la curva patrón (véase 10). La eficiencia de desadsorción se determina por la ecuación siguiente:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto recolectado en el carbón. Grafique la eficiencia de desadsorción con la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de eluyente. Para minimizar el error debido a la volatilidad del eluyente, uno puede agregar 10 veces la masa a 10 ml del eluyente (para el método de patrón interno use eluyente conteniendo 0.2% del patrón interno). Una serie de patrones, variando la concentración sobre el intervalo de interés, se preparan y analizan bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando las concentraciones en miligramos por mililitro contra el área de picos. En el caso del método de patrón interno, grafique las concentraciones contra el cociente del área del pico del patrón interno.

NOTA: Cuando el área absoluta o el método patrón interno son usados, se analizarán soluciones patrón al mismo tiempo que se analiza la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones de la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Lea la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico (cociente de área en caso del método del patrón interno) de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón está basada en miligramos por mililitro de eluyente y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sume las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Lea la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad de compuesto hallado en la sección frontal. Divida la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los mg corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico, lo cual es numéricamente igual a microgramos por litro de aire.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otra manera de expresar la concentración es en partes por millón.

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{101.325}{P} \times \frac{273}{T}$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado (°C.)

24.45 es el volumen molar en litros por mol a 25°C y 101.325 kPa (760 mmHg).

PM es el peso molecular de la sustancia en gramos por mol.

101.325 es la presión normal kPa.

273 es la temperatura normal (K).

12. Bibliografía

12.1 White L. D., et al., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH validation Tests Contract No. DCD-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract No. HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 046: DETERMINACION DE ACRILATO DE METILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.**1. Especificaciones**

- a) sustancia: acrilato de metilo;
- b) medio: aire;
- c) concentración de referencia: 10 ppm (35 mg/m³);
- d) intervalo: de 13.9 a 58.4 mg/m³;
- e) coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.066;

- f) procedimiento: adsorción con carbón activado; desadsorción con disulfuro de carbono. cromatografía de gases.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principios del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa, y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida al cromatógrafo de gases.

2.4 El área del pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado sobre el intervalo de 13.9 a 58.4 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 296 K y 101.858 kPa (23°C y 764 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 6 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 6 litros, el intervalo probable del método es de 7 a 70 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 0.35 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo de carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 2.70 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 59.0 mg/m³, de la sustancia a analizar, en aire seco a un flujo de 0.19 l/min durante 240 min. La concentración de análisis en el afluente fue menor de 5% que la del influente. (El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano), (Véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y muestreo en el intervalo de 13.9 a 58.4 mg/m³ fue 0.066. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio, obtenidos usando el muestreo total y el método analítico, fueron 12.9% menores que el valor real de la concentración de referencia.

4.3 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método de patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información, incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas: el muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;
- b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior del tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la reproductibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, porque la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados por medio de flama, de 7 cm de longitud con 6 mm diámetro exterior y 4 mm diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizado se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama (FID).

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil clorocilano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de picos.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 μ l y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico).

8.2 Acrilato de metilo, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: undecano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe lavarse con detergente y enjuagarse con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe calibrarse con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestras recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm por lo menos).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 5 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 0.2 litros/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$ por lo menos.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo se rotulará como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante su transportación.

9.3.10 Debe enviarse al laboratorio una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio, en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml. La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad. La desadsorción de las muestras debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestras automático, los tubos para muestras deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno, debe utilizarse para la desadsorción 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Las condiciones típicas para la cromatografía de gases son:

- a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig).
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 ml/min (172.37 kPa man = 25 psig).
- c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig).
- d) temperatura del inyector: 225°C.
- e) temperatura del detector variable: 250°C.
- f) temperatura de la columna: 70°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproductibilidad del volumen de muestra inyectada. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de lavado, de la muestra con una capa de aire que se usa como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste es completamente inyectado. Después de que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás a 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja.

Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestras automático si da una reproductibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparados como se establece en 9.5.2.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción, siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm, 4 mm de diámetro interior, con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados. El extremo abierto se tapa con parafilm. Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl y se tapa el tubo con más parafilm.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia), adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado, y se dejan reposar por lo menos una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son tratados como muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones deben ser preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción E. D. se calcula de la siguiente manera:

$$E. D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando concentraciones sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases, y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitros contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama (FID).

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2 para la cantidad hallada en la sección frontal). Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos de muestra:

$$\text{mg corregidos de muestra} = \frac{\text{masa total}}{\text{E. D.}}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico (mg/m³):

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en partes por millón (corregidas a condiciones normales de 25°C y 101.325 kPa (760 mmHg)).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{PM}} \times \frac{101.325}{P} \times \frac{273}{298}$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa;

T es la temperatura del aire muestreado en °C;

24.45 es el volumen molar en litros por mol a 298 K y 101.325 kPa (25°C y 760 mmHg);

PM es el peso molecular de la sustancia en gr/mol;

101.325 es la presión normal en kPa;

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 White, L.D., A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31: 225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests NIOSH. Contract No. CDC-99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract HSM-99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 047: DETERMINACION DE ACRILATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia: acrilato de etilo;
- b) medio: aire;
- c) concentración de referencia: 25 ppm (100 mg/m³);
- d) intervalo: de 50.0 a 210 mg/m³;
- e) coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$): 0.0542;
- f) procedimiento: adsorción con carbón activado, desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo con carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 50 a 210 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 292 K y 102.6 kPa (19°C y 770 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 10 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 10 litros, el intervalo probable del método es de 10 a 300 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador para una muestra de 3 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y de otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 10 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 210 mg/m³ de la sustancia a analizar en aire seco a un flujo de 0.19 litros/min durante 240 min. En todo tiempo, la concentración de análisis en el efluente fue menor de 5% que la del influente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 7.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación ($\overline{CV_T}$) para el método total de análisis y muestreo, en el intervalo de 11 a 210 mg/m³ fue 0.0542. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos, usando el muestreo total y el método analítico, fueron 6.3% menores que el valor real del nivel de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no son atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen de rompimiento.

5.2 Cuando se sabe o sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Debe enfatizarse que cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia, deben cambiarse las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.), para evitar el problema.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas, y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse.
- b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior de tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra.
- c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta a la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por que la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada (véase 12.3).

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud con 6 mm diámetro exterior y 4 mm diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C) antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 litro/min.

7.3 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% sobre tierra sílicea blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de pico.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático, pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 μ l y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml y otros tamaños.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono (grado cromatográfico).

8.2 Acrilato de etilo, grado reactivo.

8.3 Patrón interno: un decano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea, esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestras recolectado.

9.3 Recolección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm) por lo menos.

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse hacia la succión de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en posición vertical durante el muestreo para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 10 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 2 l/min o menos. La velocidad de flujo debe ser conocida con una exactitud $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio, en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml.

La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se pipetea 1 ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra (todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad).

La desadsorción debe realizarse durante 30 min. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestra automático, los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno, se utiliza para la desadsorción 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases:

a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);

- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 mg/min (172.37 kPa man = 25 psig);
- c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);
- d) temperatura del inyector: 225°C;
- e) temperatura del detector variable: 250°C;
- f) temperatura de la columna: 70°C.

9.4.4 Inyección.

El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 μ l con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 μ l de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 μ l para separar el solvente de lavado, de la muestra con una capa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 ml, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 μ l para minimizar la evaporación de la muestra de la punta de la aguja.

Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 μ l en el cilindro de la jeringa. Se deben duplicar las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área, y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón, preparada como se menciona en 10.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección del tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm (4 mm diámetro interior), con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados.

El extremo abierto se tapa con parafilm.

Una cantidad conocida de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 μ l y se tapa el tubo con más parafilm.

Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia, adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 5 litros al nivel seleccionado). Se dejan reposar al menos doce horas para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son tratados como muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son

analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción se calcula de la siguiente manera:

$$E.D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa agregada en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa para corregir pérdidas por adsorción.

10. Estándares y calibración

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando concentraciones sobre el intervalo de interés son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitros contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimizará el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco. Deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2), para la cantidad hallada en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos de muestra:

$$\frac{\text{masa total}}{E.D.} = \text{mg corregidos de muestra}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en mg/m^3 .

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregidas a condiciones normales de 25°C y 101.325 kPa).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \left(\frac{24.45}{\text{MM}} \right) \left(\frac{101.325}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa.

T es la temperatura del aire muestreado en °C.

24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 101.3 25 kPa.

PM es el peso molecular de la sustancia en gr/mol.

101.325 es la presión normal en kPa.

298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

12.1 White. L.D. A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31: 225 (1970).

12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests. NIOSH Contract No. CDC - 99-74-45.

12.3 Final Report, NIOSH Contract HSM - 99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

PROCEDIMIENTO 048: DETERMINACION DE ACETATO DE ETILO EN AIRE-METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1. Especificaciones

- a) sustancia a analizar: acetato de etilo;
- b) medio ambiente: aire;
- c) concentración de referencia: 400 ppm (1400 mg/m³);
- d) procedimiento: adsorción con carbón activado; desadsorción con disulfuro de carbono, cromatografía de gases;
- e) intervalo: de 704 a 2905 mg/m³;
- f) coeficiente de variación (\overline{CV}_T): 0.058.
- g) precaución: todo el trabajo con disulfuro de carbono debe llevarse a cabo en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

2. Principio del método

2.1 Un volumen conocido de aire se pasa a través de un tubo de carbón activado para atrapar los vapores orgánicos presentes.

2.2 El carbón activado en el tubo se transfiere a un recipiente de muestreo con tapa y la sustancia a analizar es desadsorbida con disulfuro de carbono.

2.3 Se inyecta una alícuota de la muestra desadsorbida a un cromatógrafo de gases.

2.4 El área de pico resultante se determina y compara con las áreas obtenidas de la inyección de patrones.

3. Intervalo y sensibilidad

3.1 Este método fue validado en el intervalo de 704 a 2950 mg/m³ a temperatura y presión atmosférica de 298 K y 101.192 kPa (23°C y 759 mmHg), respectivamente, usando una muestra de 6 litros. Bajo las condiciones del tamaño de muestra de 6 litros, el intervalo probable del método es de 140 a 4200 mg/m³ a una sensibilidad del detector que da una deflexión casi completa en el graficador, para una muestra de 25 mg. El método es capaz de medir cantidades mucho menores si la eficiencia de desadsorción es la adecuada. La eficiencia de desadsorción debe determinarse sobre el intervalo usado.

3.2 El límite superior del intervalo del método, depende de la capacidad de adsorción del tubo con carbón activado. Esta capacidad varía con las concentraciones de las sustancias a analizar y otras sustancias presentes en el aire. La primera sección de carbón activado retuvo 25 mg de la sustancia a analizar, cuando se muestreó una atmósfera de prueba de 2950 mg/m³ de la sustancia a analizar en aire seco a un flujo de 0.19 l/min durante 45 minutos. En todo tiempo, la concentración de análisis en el efluente fue menor de 5% que la del influente. El tubo con carbón activado consta de dos secciones de carbón activado, separadas por una sección de espuma de poliuretano (véase 9.2). Si se sospecha que una atmósfera contiene una gran cantidad de contaminantes, debe tomarse un volumen de muestra más pequeño.

4. Precisión y exactitud

4.1 El coeficiente de variación (\overline{CV}_T) para el método total de análisis y de muestreo, en el intervalo de 704 a 2950 mg/m³, fue 0.058. Este valor corresponde al nivel de la concentración de referencia.

4.2 Los valores promedio obtenidos usando el muestreo total y el método analítico, fueron 1.4% menores que el valor real de la concentración de referencia.

Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

5. Interferencias

5.1 Cuando la humedad en el aire es bastante alta como para que ocurra la condensación en el tubo, los vapores orgánicos no serán atrapados eficientemente. Experimentos preliminares utilizando tolueno, indican que la alta humedad disminuye severamente el volumen retenido.

5.2 Cuando se sabe o se sospecha que dos o más compuestos están presentes en el aire, tal información incluyendo las identidades sospechadas, debe transmitirse con la muestra.

5.3 Cualquier compuesto que tiene el mismo tiempo de retención que el compuesto específico bajo estudio, a las condiciones de operación descritas en este método, es una interferencia. Los datos de tiempo de retención en una columna simple no pueden considerarse como prueba de identidad química.

5.4 Si existe la posibilidad de interferencia deben cambiarse las condiciones de separación (empaquete de la columna, temperatura, etc.) para evitar el problema.

5.5 Los datos anteriores están basados en experimentos de validación usando el método patrón interno.

6. Ventajas y desventajas

6.1 Ventajas. El muestreador es pequeño, portátil, y no involucra líquidos. Las interferencias son mínimas y la mayoría pueden eliminarse modificando las condiciones cromatográficas. Los tubos son analizados por medio de un método instrumental rápido. El método también puede usarse para el análisis simultáneo de dos o más sustancias que se sospeche están presentes en la misma muestra, simplemente cambiando las condiciones cromatográficas del modo isotérmico al modo de operación de temperatura programada.

6.2 Desventajas:

- a) la cantidad de muestra que el tubo es capaz de retener antes de sobrecargarse;
- b) cuando el valor de la muestra obtenido en la sección posterior del tubo con carbón activado excede el 25% del encontrado en la sección anterior, existe la posibilidad de pérdida de muestra;
- c) la precisión del método está limitada por la reproducibilidad de la caída de presión a través del tubo. Esta caída afecta la velocidad de flujo y causa que el volumen sea impreciso, por que la bomba normalmente es calibrada para un solo tubo.

7. Instrumentación y equipo

7.1 Una bomba de muestreo personal calibrada, cuyo flujo pueda ser determinado con una exactitud de $\pm 5\%$ de la velocidad de flujo recomendada.

7.2 Tubos de carbón activado. Son tubos de vidrio con ambos extremos sellados a la flama, de 7 cm de longitud, 6 mm diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior, conteniendo dos secciones de carbón activado malla 20/40, separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. El carbón activado se prepara de cáscara de coco y se calcina a 873 K (600°C), antes de ser empacado. La sección adsorbente contiene 100 mg de carbón activado, la sección posterior contiene 50 mg.

Una sección de espuma de poliuretano de 3 mm se coloca entre el extremo de descarga del tubo y la sección posterior. Un tapón de fibra de vidrio silanizada se coloca al frente de la sección de adsorción. La caída de presión a través del tubo debe ser menor a 3.386 kPa (25.4 mmHg) a una velocidad de flujo de 1 l/min.

7.3 Cromatógrafo de gases, equipado con detector de ionización de flama.

7.4 Columna de acero inoxidable de 3.05 m y 3.175 mm de diámetro exterior, empacada con nitroterftalato de polietilenglicol (G35 de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) al 5% de tierra silíceo blanca para cromatografía de gases, malla 100/120, lavada con ácido y pasivada con dimetil cloro silano (S1A de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos).

7.5 Un integrador electrónico o algún otro método apropiado para medir las áreas de pico.

7.6 Dos contenedores de muestra con tapones de vidrio o recubiertos con teflón. Si se usa un inyector de muestras automático pueden usarse los tubos para inyector.

7.7 Jeringas de 10 µl y otros tamaños convenientes para preparar soluciones patrón.

7.8 Pipetas de 1 ml con incrementos de 0.1 ml.

7.9 Matraces volumétricos de 10 ml u otros tamaños convenientes para hacer soluciones patrón.

8. Reactivos

8.1 Eluyente: disulfuro de carbono grado cromatográfico.

8.2 Acetato de etilo grado reactivo.

8.3 Patrón interno: undecano.

8.4 Helio purificado.

8.5 Hidrógeno prepurificado.

8.6 Aire comprimido filtrado.

9. Procedimiento

9.1 Limpieza del equipo. Toda la cristalería usada para el análisis de laboratorio debe ser lavada con detergente y enjuagada con agua destilada.

9.2 Calibración de bombas personales. Cada bomba personal debe ser calibrada con un tubo de carbón activado representativo en la línea. Esto minimiza los errores asociados con las incertidumbres en el volumen de muestra recolectado.

9.3 Colección y manejo de muestras.

9.3.1 Inmediatamente antes del muestreo, romper los extremos del tubo para proveerlo de una abertura de por lo menos la mitad del diámetro interno del tubo (2 mm).

9.3.2 La sección más pequeña de carbón activado se usa como sección posterior y debe colocarse lo más cerca de la bomba de muestreo.

9.3.3 El tubo de carbón activado debe colocarse en dirección vertical durante el muestreo, para minimizar el acanalamiento a través del carbón activado.

9.3.4 El aire muestreado no debe pasar a través de ninguna manguera o tubería antes de entrar al tubo de carbón activado.

9.3.5 Se recomienda un tamaño máximo de muestra de 6 litros. Tome la muestra a una velocidad de flujo de 0.2 0 litros/min o menos. La velocidad de flujo deberá ser conocida con una exactitud de $\pm 5\%$.

9.3.6 Debe registrarse la temperatura y presión atmosférica del sitio de muestreo. Si la lectura de la presión no está disponible, debe registrarse la altitud.

9.3.7 Los tubos de carbón activado deben ser tapados con tapones de plástico inmediatamente después de muestrear. No deben usarse tapones de hule por ningún motivo.

9.3.8 Un tubo debe manejarse de la misma manera que los tubos de muestra (romper, sellar y transportar), excepto que no se muestrea aire a través del tubo. Este tubo debe rotularse como blanco.

9.3.9 Los tubos tapados deben empacarse adecuadamente y ser embalados antes de ser enviados, para minimizar la ruptura de tubos durante el envío.

9.3.10 Debe enviarse una muestra del compuesto que se sospecha está presente al laboratorio en recipientes de vidrio con tapa recubierta con teflón. Esta muestra de líquido no debe transportarse en el mismo recipiente que los tubos de carbón activado.

9.4 Análisis de las muestras.

9.4.1 Preparación de muestras. En la preparación para el análisis, cada tubo de carbón activado es marcado con una lima en el frente de la primera sección del carbón activado y se rompe para abrir. La fibra de vidrio se retira. El carbón activado de la primera sección (la mayor) es transferido a un recipiente de 1 ml. La sección separadora de espuma es retirada y desechada; la segunda sección de carbón activado es transferida a otro recipiente o tubo. Estas dos secciones se analizan separadamente.

9.4.2 Desadsorción de las muestras. Previo al análisis, se pipetea 1ml de disulfuro de carbono en cada recipiente de muestra. Todo el trabajo con disulfuro de carbono debe ser realizado en una campana de extracción de vapores, debido a su alta toxicidad.

La desadsorción debe realizarse durante 30 minutos. Las pruebas indican que esto es adecuado si la muestra es agitada ocasionalmente durante este periodo. Si se usa un inyector de muestra automático, los tubos para muestra deben ser cubiertos tan pronto como el solvente es añadido, para minimizar la evaporación.

Para el método de patrón interno se utilizará para la desadsorción 1ml de disulfuro de carbono, conteniendo una cantidad conocida del patrón interno seleccionado.

9.4.3 Condiciones para la cromatografía de gases: Las condiciones típicas para la cromatografía de gases son:

- a) flujo de helio como gas transportador: 30 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);
- b) flujo de gas hidrógeno al detector: 35 ml/min (172.37 kPa man = 25 psig);
- c) flujo de aire al detector: 400 ml/min (413.69 kPa man = 60 psig);
- d) temperatura del inyector: 225°C;
- e) temperatura del detector variable: 250°C;
- f) temperatura de la columna: 60°C.

9.4.4 Inyección. El primer paso en el análisis es la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases. Para eliminar las dificultades resultantes por desalojo de aire o destilación en la aguja de la jeringa, use la técnica de la inyección de lavado previo con solvente. Moje la jeringa de 10 µl con solvente varias veces para mojar el cilindro y el émbolo. Introduzca 3 µl de solvente a la jeringa para aumentar la exactitud y reproducibilidad del volumen de muestra inyectado. La aguja es removida del solvente y el émbolo se jala hacia atrás aproximadamente 0.2 µl para separar el solvente de lavado de la muestra con una capa de aire que se usará como marcador. La aguja entonces es sumergida en la muestra y se toma una alícuota de 5 µl, tomando en cuenta el volumen de la aguja, ya que éste será completamente inyectado. Después que la aguja es removida de la muestra y antes de la inyección, el émbolo es jalado hacia atrás 1.2 µl para minimizar la evaporación de la muestra en la punta de la aguja. Observar que la muestra ocupe de 4.9 a 5 µl en el cilindro de la jeringa. Deben duplicarse las inyecciones de cada muestra y hacer un patrón. No debe esperarse una diferencia de más de 3% en el área.

Puede usarse un inyector de muestra automático si se demuestra que da una reproducibilidad al menos tan buena como la de la técnica de lavado previo con solvente.

9.4.5 Medición del área. El área de pico de la muestra se mide con un integrador electrónico o alguna otra técnica apropiada de medición de área y los resultados preliminares son leídos de una curva patrón preparada como la presentada posteriormente.

9.5 Determinación de la eficiencia de desadsorción.

9.5.1 Importancia de la determinación. La eficiencia de la desadsorción de un compuesto en particular puede variar de un laboratorio a otro y también de un lote de carbón activado a otro. Entonces es necesario determinar, al menos una vez, el porcentaje de desadsorción siempre que se use el mismo lote de carbón activado.

9.5.2 Procedimiento para determinar la eficiencia de desadsorción. El carbón activado equivalente a la cantidad en la primera sección de tubo de muestreo (100 mg) es medido en un tubo de vidrio de 5.08 cm (4 mm diámetro interior), con un extremo sellado a la flama. Este carbón debe ser del mismo lote que el usado al obtener las muestras y puede obtenerse de los tubos de carbón activado no usados. El extremo abierto se tapa con parafilm.

Una cantidad de la sustancia a analizar se inyecta directamente al carbón activado con la jeringa de 10 µl, y se tapa el tubo con más parafilm. Para la validación de este estudio, la cantidad inyectada es equivalente a la presente en una muestra de 10 litros al nivel seleccionado. Preparar seis tubos para cada uno de los tres niveles de concentración (0.5, 1 y 2 veces la concentración de referencia),

adicionando una cantidad de la sustancia equivalente a la concentración en una muestra de 6 litros al nivel seleccionado y se dejan reposar al menos por una noche para asegurar la adsorción completa del compuesto a analizar en el carbón activado. Estos tubos son tratados como las muestras. En paralelo debe tratarse un tubo de referencia, tratado de la misma manera, excepto que no se le adiciona muestra. Los tubos de muestra y de referencia son desadsorbidos y analizados de la misma manera que el tubo de muestreo descrito en 9.4.

Dos o tres patrones son preparados inyectando el mismo volumen de compuesto en 1 ml de disulfuro de carbono, con la misma jeringa usada en la preparación de las muestras. Estos son analizados con las muestras. Si se usa el método patrón interno, preparar patrones de calibración usando 1 ml de disulfuro de carbono conteniendo una cantidad conocida del patrón interno.

La eficiencia de desadsorción se calcula de la siguiente manera:

$$E. D. = \frac{\text{masa promedio recuperada en miligramos}}{\text{masa añadida en miligramos}}$$

La eficiencia de desadsorción E. D. depende de la cantidad del compuesto a analizar recolectado en el carbón activado. Graficar la eficiencia de desadsorción contra la masa del compuesto hallado. Esta curva se usa en 11.4 para corregir pérdidas por adsorción.

10. Calibración y patrones

Es conveniente expresar la concentración de los patrones en términos de miligramos por mililitro de disulfuro de carbono, debido a que las muestras son desadsorbidas en esta cantidad de disulfuro de carbono. La densidad del compuesto a analizar es usada para convertir miligramos a microlitros para facilitar la medición con una microjeringa. Una serie de patrones, variando las concentraciones sobre el intervalo de interés, son preparados y analizados bajo las mismas condiciones de cromatografía de gases y durante el mismo periodo de tiempo que las muestras desconocidas. Las curvas se establecen graficando concentraciones en miligramos por mililitro contra área de pico.

NOTA: Cuando se usa el método patrón interno o externo, las soluciones patrón se analizan al mismo tiempo que la muestra. Esto minimiza el efecto de las variaciones en la respuesta del detector de ionización de flama.

11. Cálculos

11.1 Leer la masa en miligramos correspondiente a cada área de pico de la curva patrón. No se requieren correcciones al volumen porque la curva patrón fue basada en miligramos por mililitro de disulfuro de carbono y el volumen de muestra inyectado es idéntico al volumen de los patrones inyectados.

11.2 Correcciones por el blanco deben hacerse para cada muestra.

$$\text{mg} = \text{mg muestra} - \text{mg blanco.}$$

donde:

mg muestra son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo de muestra.

mg blanco son los miligramos hallados en la sección frontal del tubo en blanco.

Un procedimiento similar debe seguirse para las secciones posteriores.

11.3 Sumar las masas presentes en las secciones frontal y posterior del mismo tubo de muestra para determinar la masa total en la muestra.

11.4 Leer la eficiencia de desadsorción de la curva (véase 9.5.2) para la cantidad hallada en la sección frontal. Dividir la masa total por esta eficiencia de desadsorción para obtener los miligramos corregidos:

$$\text{mg corregidos} = \frac{\text{masa total}}{E. D.}$$

11.5 La concentración del compuesto a analizar en el aire muestreado puede expresarse en miligramos por metro cúbico.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{miligramos corregidos (100) (litros / m}^3)}{\text{volumen de aire muestreado (litros)}}$$

11.6 Otro método para expresar la concentración es en ppm (corregidos a condiciones normales de 25°C y 101.3 25 kPa).

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{24.45}{\text{PM}} \right) \left(\frac{101.325}{\text{P}} \right) \left(\frac{\text{T} + 273}{298} \right)$$

donde:

- P es la presión del aire muestreado en kPa.
T es la temperatura del aire muestreado en °C.
24.45 es el volumen molar (litros/mol) a 25°C y 101.325 kPa.
PM es el peso molecular de la sustancia en gramos/mol.
101.325 es la presión normal en kPa.
298 es la temperatura normal en K.

12. Bibliografía

- 12.1 White, L.D. et al, A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:225 (1970).
12.2 Documentation of NIOSH Validation Tests, NIOSH Contract No. CDC 99-74-45.
12.3 Final Report. NIOSH Contract HSM - 99-71-31, Personal Sampler Pump for Charcoal Tubes, September 15, 1972.

(Continúa en la Cuarta Sección)