

DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AIRE

Criterios y Recomendaciones para la selección
del filtro de muestreo en las determinaciones
de cromo VI en nieblas de ácido crómico

CR-10/2016



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

CR-10/2016. Determinación de cromo hexavalente en aire.
Criterios y Recomendaciones para la selección del filtro de muestreo en las determinaciones de cromo VI en nieblas de ácido crómico

Autor:

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

Elaborado por:

José Luis Sanz Romera
Begoña Bilbao Irisarri
José María Rojo Aparicio
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria (CNVM)

Dirección y Coordinación de la colección:

José María Rojo Aparicio
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria (CNVM)

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid
Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27
www.insht.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSHT

Edición:

Madrid, agosto 2016

NIPO (en línea): 272-16-036-7

Hipervínculos:

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

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://publicacionesoficiales.boe.es>

Catálogo de publicaciones del INSHT:

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



CR-10/2016
DETERMINACIÓN DE CROMO
HEXAVALENTE EN AIRE

**Criterios y Recomendaciones para la selección
del filtro de muestreo en las determinaciones
de cromo VI en nieblas de ácido crómico**

INDICE

	Pag.
1 PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	5
2 DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AIRE. INFLUENCIA DEL FILTRO DE MUESTREO	5
Recuperación analítica	6
Estabilidad de las muestras	7
3 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL FILTRO DE MUESTREO	7
3.1. Resultados de los ensayos de recuperación analítica	8
3.2. Resultados de los ensayos de estabilidad de las muestras	10
3.3. Filtros impregnados	11
4 CONSIDERACIONES Y RECOMENDACIONES PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO VI EN NIEBLAS DE ÁCIDO CRÓMICO	12
4.1. Consideraciones para la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico	13
4.2. Recomendaciones para la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico	13
BIBLIOGRAFÍA	14
ANEXO A	15
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS PATRONES, LAS MUESTRAS DE ENSAYO Y LAS DISOLUCIONES DE REFERENCIA DE ÁCIDO CRÓMICO	15
1. Disoluciones patrones de ácido crómico	15
2. Disoluciones de referencia	15
3. Muestras de ensayo	15
ANEXO B	16
RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO VI EN LAS DISOLUCIONES DE REFERENCIA Y MUESTRAS DE ENSAYO ANALIZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA RECUPERACIÓN ANALÍTICA EN LOS DISTINTOS FILTROS	16

1 PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos de cromo hexavalente son sustancias de una gran toxicidad y están consideradas como cancerígenas en el Reglamento (CE) N° 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas [1].

A nivel industrial los compuestos de cromo hexavalente se utilizan principalmente en operaciones de soldadura, pintura, curtido de pieles, conservación de la madera y cromado electrolítico. La evaluación de la exposición laboral a cromo hexavalente se puede realizar utilizando el método de toma de muestras y análisis "Determinación de cromo hexavalente en aire (fracción inhalable). Método de captación en filtro/Cromatografía iónica: MTA/MA-063/A14" [2]. En este método, los compuestos inorgánicos de cromo presentes en el aire de los lugares de trabajo se recogen en un filtro incorporado en un muestreador de la fracción inhalable. La muestra recogida se extrae para obtener una disolución de las especies del cromo hexavalente existentes que se analizan por cromatografía iónica con derivatización pos-columna y posterior detección del complejo de Cr (VI) formado con un detector de UV-visible.

Los filtros de cloruro de polivinilo (PVC) tienen un buen comportamiento en el muestreo de aerosoles sólidos de compuestos de cromo hexavalente, caracterizándose por la gran estabilidad de las muestras y por proporcionar resultados para la recuperación, la precisión y la incertidumbre en las determinaciones de cromo VI, de acuerdo con los requisitos establecidos en la Norma UNE-EN 13890 para los procedimientos de medida de las partículas de metales y no metales en suspensión en el aire de los lugares de trabajo [3].

Sin embargo, los aerosoles líquidos de algunos compuestos de cromo hexavalente, en especial las nieblas de ácido crómico que se producen en operaciones de cromado electrolítico, se caracterizan por ser muy reactivos, interaccionando fácilmente con el filtro utilizado en la toma de muestra, lo que puede suponer valores de recuperación en la determinación de cromo inferiores al 90%, incumpliendo de esta forma los requisitos de funcionamiento establecidos para los métodos de toma de muestra y análisis [3,4].

Por tanto, la naturaleza del elemento de retención constituye una característica importante a considerar en el muestreo de nieblas de compuestos de cromo hexavalente, siendo necesario emplear filtros inertes al ataque ácido y oxidante de estos compuestos. De esta forma se podrían garantizar recuperaciones de Cr (VI) retenido en el filtro superiores al 90%.

El objetivo de este documento es, en base al estudio del comportamiento de algunos de los filtros habitualmente utilizados en la toma de muestra de partículas de metales y no metales en suspensión en el aire, recomendar qué tipos de filtro son los más adecuados para retener nieblas de ácido crómico de forma que el método de toma de muestra y análisis para la determinación de cromo VI cumpla, para aerosoles de esta naturaleza, los requisitos exigidos a los procedimientos de medida, y sus resultados puedan ser utilizados en la evaluación de la exposición.

2 DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AIRE. INFLUENCIA DEL FILTRO DE MUESTREO

Como se ha indicado en la presentación del documento, la determinación de cromo hexavalente en la atmósfera de los lugares de trabajo se puede llevar a cabo mediante el método del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) denominado Determinación de cromo hexavalente en aire (fracción inhalable). Método de captación en filtro/Cromatografía iónica: MTA/MA-063/A14 [2].

De acuerdo con este método, los diferentes compuestos de cromo VI presentes en el ambiente de trabajo se pueden recoger haciendo pasar un volumen de aire a través de un filtro de PVC que está dispuesto en un muestreador diseñado para la captación de la fracción inhalable de partículas. Una vez realizado el muestreo, los compuestos solubles de Cr(VI) presentes en la muestra se extraen del filtro con una disolución tampón de 0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{OH}$ (pH=8). En caso de compuestos insolubles, estos se recuperan del filtro con una disolución del 2% NaOH/3% Na_2CO_3 .

Una vez extraídas las especies del Cr (VI), tanto en los compuestos solubles como en los insolubles o totales, las disoluciones resultantes se pasan a través de una columna cromatográfica de intercambio aniónico. Una vez separado, el cromo VI se hace reaccionar con 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para formar un complejo de color rosa que se determina espectroscópicamente a una longitud de onda de 540 nm. A partir de la cantidad de Cr (VI) presente en la muestra y del volumen de aire muestreado se obtiene la concentración ambiental.

La validación del método para la determinación de cromo VI del INSHT, siguiendo la Norma UNE-EN 13890 (3), se ha realizado con compuestos que están presentes en el aire en forma de aerosoles sólidos (polvo, humos, etc.) y cumple los requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medida de metales y no metales en partículas en suspensión en el aire.

Los compuestos en estado sólido de cromo VI suelen ser poco reactivos y su interacción con el filtro de captación es prácticamente despreciable, independientemente de la naturaleza del mismo. Sin embargo, en el caso de compuestos de cromo VI que están en el ambiente en forma de aerosoles líquidos (nieblas, brumas, etc.), en especial las nieblas de ácido crómico, el cromo VI reacciona con el filtro y esto origina recuperaciones analíticas menores. En estas situaciones, es necesario evaluar la recuperación analítica y la estabilidad de las muestras para diferentes tipos de filtros, con el objeto de validar la idoneidad de los mismos para su uso en la toma de muestra de aerosoles líquidos de Cr (VI).

La Norma UNE-EN 13890 establece, para los métodos de toma de muestra y análisis de compuestos solubles de metales y no metales que se pueden encontrar suspendidos en el aire de los lugares de trabajo, los ensayos necesarios para la determinación de la recuperación analítica y de la estabilidad, así como los requisitos de funcionamiento, es decir, para alcanzar porcentajes de recuperación superiores al 90 % y coeficientes de variación entre los resultados inferiores al 5 % [3].

Recuperación analítica

Para determinar la recuperación analítica de los procedimientos de medida en los que las especies de Cr (VI) en la muestra son ya solubles, como es el caso del cromo VI en las nieblas de ácido crómico, y de acuerdo con la Norma UNE-EN 13890, se procede de la siguiente forma:

- Se prepara un mínimo de seis muestras de ensayo replicadas por adición a los filtros de un volumen apropiado de disolución patrón de ácido crómico. Estas muestras se analizan según el método MTA/MA-063/A14 [2]).
- Se repite la preparación de muestras de ensayo sobre otros grupos de seis filtros replicados preparados mediante la adición a los mismos de cantidades diferentes de ácido crómico. Con objeto de determinar la recuperación analítica en todo el intervalo de trabajo del procedimiento de medida, se preparan como mínimo muestras de ensayo replicadas para tres cantidades diferentes de cromo VI en el filtro.
- Se preparan seis disoluciones de referencia replicadas para cada una de las cantidades de ácido crómico. El procedimiento de preparación es idéntico al de preparación de las muestras de ensayo, pero los volúmenes de ácido crómico no se añaden sobre el filtro sino que se diluyen directamente al volumen final al que se llevan las muestras de ensayo.
- Se determina la recuperación analítica para cada uno de los niveles ensayados (% Rec_i) a partir del valor medio de las concentraciones de cromo VI obtenidas para las seis muestras de ensayo y el valor medio de cromo VI calculado para las seis disoluciones de referencia correspondientes, como se muestra en la expresión (1):

$$\% \text{ Rec}_i = \frac{[\text{CrVI}]_{(muestra)}}{[\text{CrVI}]_{(dis.refer.)}} \times 100 \quad (1)$$

Finalmente, se establece la recuperación analítica de cromo VI (% Rec_{med}) en todo el intervalo de aplicación del método como el valor medio de las recuperaciones de los niveles estudiados, según la expresión (2):

$$\% \text{ Rec med} = \frac{\sum \% \text{ Rec}_i}{n} \quad (2)$$

donde:

n es el número de niveles distintos estudiados.

Estabilidad de las muestras

La estabilidad de las muestras ambientales de los compuestos solubles e insolubles de diferentes metales se puede determinar, en función del tiempo de almacenamiento, a partir de la evolución de la recuperación de las especies metálicas retenidas en los filtros adicionados. Aplicando el procedimiento a los compuestos de cromo VI, se preparan muestras de ensayo y disoluciones de referencia para una cantidad conocida de Cr (VI). La recuperación analítica se determina, según se ha descrito en el apartado anterior, para diferentes tiempos de almacenamiento de las muestras de ensayo.

Como ocurre en el caso de la recuperación analítica, la naturaleza del filtro utilizado en la captación de nieblas de ácido crómico va a tener gran influencia en la estabilidad de las muestras. El filtro utilizado debe garantizar que los requisitos exigidos permanezcan estables el tiempo suficiente para que las posibles demoras en el transporte y/o análisis en el laboratorio no conduzcan a resultados de recuperaciones de Cr (VI) inferiores a lo establecido en la normativa técnica, UNE-EN 13890 [3].

3 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL FILTRO DE MUESTREO

Los filtros utilizados en la toma de muestra de aerosoles deben tener una eficacia de retención superior al 99,5 % para partículas con un diámetro de difusión de 0,3 µm tal como lo establece la Norma ISO 7708 [5]. Entre los diferentes tipos de filtros que cumplen este requisito, se ha realizado el estudio de la influencia de la naturaleza del filtro en la recuperación analítica y en la estabilidad del cromo VI en los más empleados en el muestreo de aerosoles.

- Filtros de **membrana de nitrocelulosa** (NC) de 25 mm de diámetro y 1,2 µm de tamaño de poro.
- Filtros de **cloruro de polivinilo** (PVC) de 25 mm de diámetro y 5 µm de tamaño de poro.
- Filtros de **fibra de vidrio** (FV) de 25 mm de diámetro y 1 µm de tamaño de poro.
- Filtros de **membrana de politetrafluoruro de etileno** (PTFE) de 25 mm de diámetro y 0,45 µm de tamaño de poro. Estos filtros habitualmente se conocen como filtros de teflón, término utilizado también en este documento.
- Filtros de **fibra de cuarzo** (FC) de 37 mm y 430 µm de grosor.

Para cada uno de estos filtros, y siguiendo los pasos incluidos en el apartado de recuperación analítica del apartado 2, se preparan muestras de ensayo replicadas y disoluciones de referencia replicadas, para tres cantidades diferentes de cromo VI, a partir de tres disoluciones patrón de ácido crómico (véase tabla 1). Los detalles de la preparación de las disoluciones patrón, de las muestras de ensayo y de las disoluciones de referencia se recogen en el anexo A.

Se han elegido estas disoluciones patrón para los ensayos debido a que 25 µl de las mismas contienen, aproximadamente, la misma cantidad de cromo VI que el que se hubiera captado en el filtro cuando se muestrean 600 litros de aire y las concentraciones de cromo VI son, respectivamente, dos veces el Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria (VLA-ED), la mitad del VLA-ED y la décima parte del VLA-ED establecido para el cromo VI [6].

	[H ₂ CrO ₄] mg/l	[Cr VI] mg/l
Disolución 1	5664	2496
Disolución 2	1463	645
Disolución 3	340	150

Tabla 1. Concentraciones de ácido crómico y de cromo VI en las disoluciones patrón.

Finalmente, las muestras de ensayo y las disoluciones de referencia se analizan según el método de toma de muestra y análisis publicado para el cromo VI [2].

3.1. Resultados de los ensayos de recuperación analítica

El primer requisito en la determinación de metales como partículas en suspensión en el aire es garantizar una recuperación analítica superior al 90 % de los compuestos metálicos retenidos en el filtro de muestreo. Siguiendo la metodología del MTA/MA-063/A14, se ha analizado la cantidad de cromo VI para las muestras de ensayo y disoluciones de referencia preparadas de cada una de las disoluciones patrón de ácido crómico. Los valores medios de concentración de Cr (VI) para cada uno de los niveles y para cada tipo de filtro se incluyen, junto con los coeficientes de variación obtenidos, en la tabla 2.

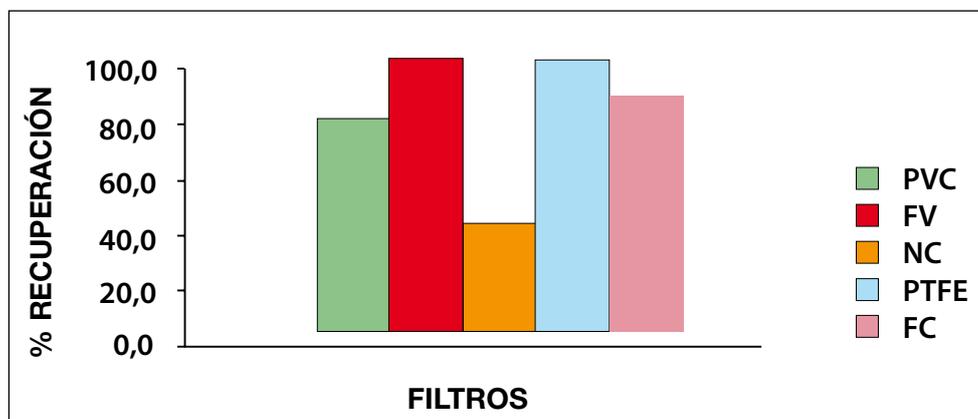
Disoluciones o filtros de muestreo ensayados	Nivel	Valor medio (mg/l)	CV (%)
Disoluciones de referencia	1	2,6013	0,61
	2	0,6404	0,64
	3	0,1416	2,68
Filtros de cloruro de polivinilo (PVC)	1	1,9727	7,8
	2	0,4949	3,0
	3	0,0992	2,6
Filtros de fibra de vidrio (FV)	1	2,5277	2,0
	2	0,6172	1,4
	3	0,1334	1,2
Filtros de nitrocelulosa (NC)	1	1,4095	5,0
	2	0,2263	4,5
	3	0,0286	11,4
Filtros de teflón (PTFE)	1	2,5451	1,4
	2	0,6260	1,4
	3	0,1288	4,4
Filtros de fibra de cuarzo (FC)	1	2,1384	2,7
	2	0,5212	4,0
	3	0,1182	4,7

Tabla 2. Valores medios y coeficientes de variación para las concentraciones de cromo VI en las disoluciones de referencia y en las muestras de ensayo.

En el anexo B se recogen de forma detallada el conjunto de resultados encontrados para la concentración de cromo VI en cada una de las muestras de ensayo y disoluciones de referencia analizadas.

Las recuperaciones analíticas de cromo VI para cada tipo de filtro, para cada nivel de concentración y para el intervalo de aplicación del método elegido se determinan mediante las expresiones (1) y (2). Los resultados obtenidos se representan en la figura 1 y se recogen en la tabla 3.

Figura 1. Recuperaciones medias de cromo VI en los filtros de muestreo ensayados.



TIPO DE FILTRO	NIVEL	Rec (%)	Rec _{med} (%)	CV (%)
Cloruro de polivinilo (PVC)	1	75,8	74,4	5,1
	2	77,3		
	3	70,0		
Fibra de vidrio (FV)	1	97,2	96,0	1,6
	2	96,4		
	3	94,2		
Nitrocelulosa (NC)	1	54,2	36,6	46,5
	2	35,3		
	3	20,2		
Teflón (PTFE)	1	97,8	95,5	4,0
	2	97,7		
	3	91,0		
Fibra de cuarzo (FC)	1	82,2	82,4	1,3
	2	81,4		
	3	83,5		

Tabla 3. Valores medios de recuperación analítica y coeficientes de variación obtenidos para cada tipo de filtro y nivel de concentración ensayado.

Respecto a los resultados obtenidos para la recuperación de cromo VI, en la tabla 3 y en la figura 1 se observa claramente la influencia de la naturaleza del filtro. En este sentido, los filtros de nitrato de celulosa (NC) son los que presentan peor recuperación, inferior al 40 %, y gran dispersión de resultados. La recuperación mejora para los filtros de PVC y de fibra de cuarzo (FC), pero los valores obtenidos, 74 % y 82 % respectivamente, no cumplen con el requisito establecido en la Norma UNE-EN 13890 [3]. En este sentido, únicamente los filtros de fibra de vidrio (FV) y de teflón (PTFE) presentan en todos los ensayos recuperaciones analíticas medias para el cromo VI superiores al 90 % y unos coeficientes de variación inferiores al 5%, cumpliendo de esta forma los requisitos mínimos establecidos.

Los resultados obtenidos indican que el ácido crómico reacciona con la superficie del filtro reduciéndose de Cr (VI) a Cr (III). Este proceso explica las bajas recuperaciones del cromo hexavalente y es especialmente

importante en los filtros de NC, PVC y FC, mientras que por la naturaleza de los filtros de FV y PTFE, este efecto no se produce o es muy minoritario.

3.2. Resultados de los ensayos de estabilidad de las muestras

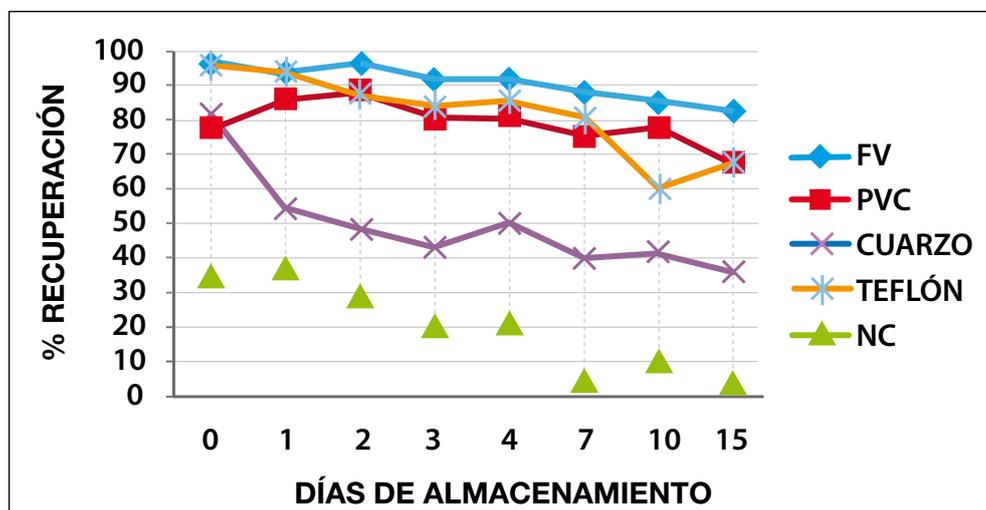
El segundo requisito importante en la determinación de metales y no metales como partículas en suspensión en el aire es la estabilidad de las muestras hasta el momento de sus análisis. Para este estudio, se han preparado las muestras de ensayo y las disoluciones de referencia a partir de la disolución patrón de ácido crómico de 1460 mg/l siguiendo los procedimientos recogidos en el anexo A.

Para cada filtro y periodo de almacenamiento, se han preparado seis muestras de ensayo conservadas a temperatura ambiente y seis disoluciones de referencia preparadas en el momento de realizar el análisis cromatográfico. El estudio se ha realizado para tiempos de almacenamiento de 0, 1, 2, 3, 4, 7, 10 y 15 días, y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4 y aparecen representados en la figura 2.

Tiempo almace. (Días)	Diso. Ref. [Cr VI] mg/l	PVC		FV		NC		PTFE		FC	
		Muestra [Cr VI] mg/l	% R								
0	0,6404	0,4950	77,3	0,6172	96,4	0,2263	35,3	0,6260	97,7	0,5212	81,4
1	0,6327	0,5390	85,2	0,5964	94,3	0,2293	36,3	0,5998	94,9	0,3442	54,4
2	0,6405	0,5627	87,9	0,6106	96,2	0,1805	28,2	0,5527	86,3	0,3084	48,2
3	0,6439	0,5144	79,9	0,5953	92,5	0,1276	19,8	0,5424	84,3	0,2781	43,2
4	0,6416	0,5178	80,7	0,5918	92,2	0,1319	20,5	0,5440	84,8	0,3214	50,1
7	0,6443	0,4819	74,8	0,5706	88,6	0,0267	4,2	0,5237	81,3	0,2641	41,0
10	0,6349	0,4927	77,6	0,5445	85,8	0,0576	9,1	0,3841	60,5	0,2660	41,9
15	0,6281	0,4258	67,8	0,5154	82,1	0,0233	3,7	0,4218	67,2	0,2241	35,7

Tabla 4. Evolución de la recuperación analítica del cromo VI en función del filtro de muestreo (PVC, FV, NC, PTFE y FC) y el periodo de almacenamiento.

Figura 2. Representación gráfica de la recuperación analítica del cromo VI en función del tiempo de almacenamiento.



Como se muestra en la tabla 4 y en la figura 2, el tiempo de almacenamiento influye en la recuperación analítica de cromo VI, independientemente de cuál sea el tipo de filtro, observándose en todos ellos una disminución de la recuperación. Esta influencia es muy acusada para los filtros de nitrocelulosa (NC) y de cuarzo (FC), con los que las recuperaciones finales, después de 15 días de almacenamiento, son muy bajas, en torno al 4 % y 36 %, respectivamente. Además, ambos tipos de filtros proporcionan recuperaciones inferiores al 90 % en todos los casos, incluso cuando los análisis se realizan inmediatamente después de la preparación de las muestras.

Los filtros de cloruro de polivinilo (PVC) presentan un mejor comportamiento. No obstante, la recuperación analítica disminuye aproximadamente un 20 %, entre un máximo del 88 % y un mínimo del 68 %, sin mostrar una tendencia clara con respecto al tiempo de almacenamiento. Asimismo, los valores obtenidos para la recuperación de cromo VI para cualquier periodo de almacenamiento son inferiores al establecido en la normativa, luego no parecen ser efectivos para uso en el muestreo de aerosoles líquidos de Cr (VI) en el aire de los lugares de trabajo.

Por otra parte, los ensayos realizados con los filtros de fibra de vidrio (FV) y de teflón (PTFE) muestran, en todos los casos, los valores más altos para la recuperación de cromo VI, disminuyendo paulatinamente con respecto al tiempo de almacenamiento desde valores iniciales superiores al 95 % hasta valores próximos al 82 % y al 67 % para FV y PTFE, respectivamente, analizados 15 días después de su preparación. La evolución de la recuperación media obtenida indica que la influencia del tiempo de almacenamiento es más acusada en el PTFE, en el que la recuperación es inferior al 90 % a partir del segundo día de almacenamiento, mientras que en los filtros de FV esta caída se produce a partir del séptimo día.

Por tanto, como se desprende del estudio realizado, la naturaleza del filtro tiene una gran importancia tanto en la recuperación como en la estabilidad del cromo VI en el elemento de retención. Es decir, incluso entre filtros aparentemente inertes como PTFE, PVC, FV y FC, se producen importantes diferencias en los resultados encontrados. Evidentemente, y como era de esperar, los peores resultados se obtienen para los filtros de membrana de nitrocelulosa (NC), debido a la facilidad que presentan para reaccionar con el Cr (VI) y reducirlo a Cr (III).

3.3. Filtros impregnados

Una alternativa para favorecer la estabilidad de las especies de cromo VI, y por tanto, reducir la tendencia del cromo VI a reaccionar con la superficie del filtro, es impregnar los filtros en álcalis. Con este objetivo, los filtros estudiados se han sumergido durante 12 horas en una disolución de hidróxido sódico (1 M), y a continuación se han secado a temperatura ambiente de acuerdo con la Norma ISO 16740 [7].

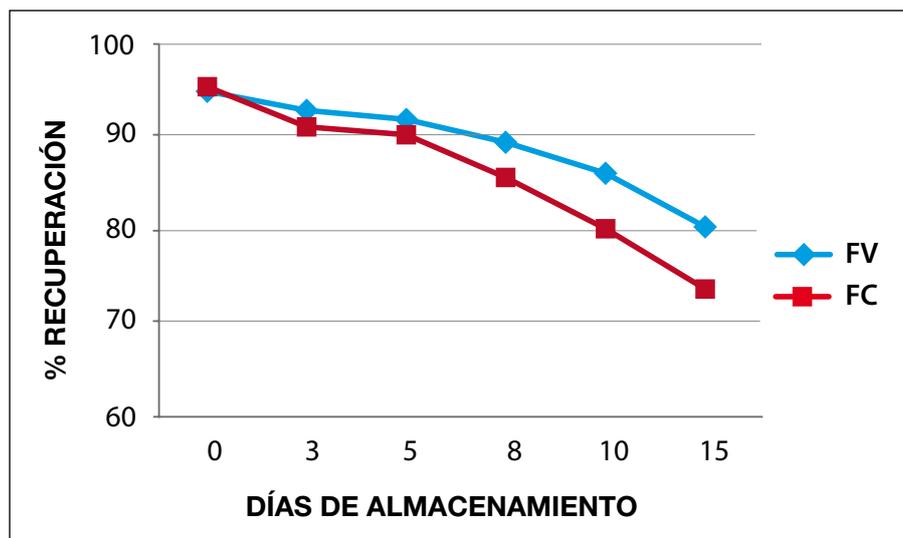
La recuperación y la estabilidad del cromo VI en estos filtros impregnados se ha evaluado también siguiendo el método MTA/MA-063/A14 y utilizando el procedimiento establecido en los apartados 3.1 y 3.2 de este documento. Los estudios se han realizado empleando muestras de ensayo y disoluciones de referencia preparadas según las indicaciones del anexo A. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5 y en la figura 3.

	FV (impregnado)	FC (impregnado)
Almacenamiento (días)	Recuperación (%)	Recuperación (%)
0	94,1	94,8
3	93,1	91,2
5	91,2	89,6
8	89,5	85,4
10	86,2	80,1
15	80,3	73,7

Tabla 5. Recuperación de cromo VI en filtros de fibra de vidrio (FV) y de cuarzo (FC) impregnados con disolución de hidróxido sódico.

Los ensayos realizados para impregnar los filtros objeto del estudio han conducido a tener que descartar los filtros de PTFE, PVC y NC. Así, el carácter hidrófobo de los filtros de PTFE y PVC repele la disolución de hidróxido sódico, y en el caso de los filtros de NC, estos son prácticamente destruidos al poco tiempo de su inmersión en la disolución de hidróxido sódico.

Figura 3. Evolución de la recuperación de cromo VI en función del tiempo de almacenamiento para filtros de fibra de vidrio (FV) y de cuarzo (FC) impregnados con Na (OH) 1M



Como se observa en la tabla 5 y en la figura 3, la recuperación de cromo VI en filtros de FC impregnados evoluciona desde un valor inicial próximo al 95 % hasta un valor del 74 %, aproximadamente. Esta evolución se produce de forma lenta y progresiva a lo largo del tiempo, proporcionando recuperaciones superiores al 90 % para tiempos de almacenamiento inferiores a 5 días. Como se ha descrito en el apartado anterior, este comportamiento no se produce en ausencia de impregnación, donde, además de obtener un resultado más bajo para la recuperación inicial (82 %), la recuperación cae drásticamente, siendo del 42 % para las muestras almacenadas 2 días y evolucionando hasta el 36 % al final del periodo de almacenamiento estudiado. Por consiguiente, impregnar estos filtros con una disolución 1 M de Na (OH) antes del muestreo proporciona una gran mejoría en su comportamiento, no solo porque se consigue un resultado para la recuperación más alto, sino también porque proporciona a las muestras una mayor estabilidad, permitiendo almacenarlas más tiempo sin que se produzcan importantes variaciones en la recuperación.

Sin embargo, la recuperación de cromo VI en filtros de FV impregnados es similar a la obtenida en ausencia de impregnación. En ambos casos, se encuentra un valor inicial de recuperación en torno al 95 % que evoluciona hasta un valor al final del periodo estudiado cercano al 80 % (15 días después). Además, las curvas de las figuras 2 y 3 para los filtros de FV presentan pendientes muy similares y, para cualquier tiempo de almacenamiento, los resultados de recuperación son bastante próximos y homogéneos entre sí.

Por tanto, todo parece indicar que impregnar los filtros de FV con disoluciones de hidróxido sódico no proporciona una mejoría apreciable para su empleo como elemento de retención en la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico.

4 CONSIDERACIONES Y RECOMENDACIONES PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO VI EN NIEBLAS DE ÁCIDO CRÓMICO

Para garantizar resultados fiables en las determinaciones de cromo VI en nieblas de ácido crómico que cumplan los requisitos mínimos exigidos en las normas UNE-EN 13890 y UNE-EN 482 [3,4], hay que tener

en cuenta, en base a los resultados obtenidos en el estudio de recuperación y estabilidad incluido en este documento, las consideraciones y recomendaciones que se indican a continuación.

4.1. Consideraciones para la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico

- La naturaleza del filtro y el tiempo de almacenamiento tienen una gran influencia en la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico. Esta influencia implica distintas recuperaciones de Cr (VI) dependiendo del tipo de filtro y del momento del análisis.
- De los cinco tipos de filtro ensayados, solo los filtros de FV, PTFE, FC y FV, ambos impregnados, proporcionan una recuperación para el cromo VI superior al 90 % en alguno de los tiempos de almacenamiento estudiados.
- La alternativa de impregnar los filtros con álcalis, como el NaOH, solo mejora el comportamiento de los filtros de cuarzo (FC).
- En todos los filtros ensayados, incluso cuando están impregnados en disoluciones básicas, la recuperación disminuye con el tiempo de almacenamiento, no consiguiéndose recuperaciones por encima del 90 % cuando el tiempo de almacenamiento es superior a 7 días.

4.2. Recomendaciones para la determinación de cromo VI en nieblas de ácido crómico

- Para el muestreo de nieblas de ácido crómico, se desaconseja el uso de filtros de nitrocelulosa (NC), de cloruro de polivinilo (PVC) y de cuarzo (FC) no impregnados, debido a que la recuperación de cromo VI en cualquier periodo de almacenamiento es inferior al 90 %.
- No se recomienda el uso de filtros de teflón (PTFE) para el muestreo de nieblas de ácido crómico. El uso de estos filtros requiere no demorar más de 2 días el análisis de las muestras y esto, en la práctica, puede resultar difícil.
- Se recomienda el uso de filtros de fibra de cuarzo (FC) impregnados en una disolución 1 M de NaOH y de fibra de vidrio (FV) para el muestreo de nieblas de ácido crómico, aunque hay que tener en cuenta que la realización del análisis no podrá demorarse más de 5 o 7 días según se utilice FC o FV, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) nº 1907/2006.
- [2]. MTA/MA-063/A14. Determinación de cromo hexavalente en aire (fracción inhalable). Método de captación en filtro/Cromatografía iónica. INSHT.
- [3]. UNE-EN 13890. Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos para la medida de metales y no metales en partículas en suspensión en el aire. Requisitos y métodos de ensayo.
- [4]. UNE-EN 482. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.
- [5]. ISO 7708. Air quality. Particle size fraction definitions for health-related sampling.
- [6]. Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Ministerio de Empleo y Seguridad Social. INSHT. 2016.
- [7]. ISO 16740. Workplace air. Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter. Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide.

ANEXO A

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS PATRONES, LAS MUESTRAS DE ENSAYO Y LAS DISOLUCIONES DE REFERENCIA DE ÁCIDO CRÓMICO

1. Disoluciones patrones de ácido crómico

Se preparan tres disoluciones de concentraciones de ácido crómico de 5664 mg/l, 1463 mg/l y 340 mg/l. Para ello se disuelven 120 mg, 31 mg y 7,2 mg de CrO_3 (calidad para análisis) en 25 ml de agua destilada. Las concentraciones de cromo VI en estas disoluciones son, respectivamente: 2496 mg/l, 645 mg/l y 150 mg/l.

A partir de estas disoluciones se prepararan todas las muestras de ensayo y las disoluciones de referencia.

2. Disoluciones de referencia

Se toman 25 μl de las disoluciones patrón de ácido crómico y se diluyen a 25 ml con la disolución tampón (0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0,05 M NH_4OH) para la extracción de cromatos solubles. De esta forma, se obtienen disoluciones para cada una de las tres concentraciones patrón de ácido crómico. Estas disoluciones se utilizaran como referencia en los estudios de recuperación y estabilidad del cromo VI en los diferentes filtros de ensayo. Las concentraciones de ácido crómico y de cromo VI en cada disolución se indican en la tabla A.1.

	[H_2CrO_4] mg/l	[Cr VI] mg/l
Disolución referencia 1	5,670	2,500
Disolución referencia 2	1,460	0,645
Disolución referencia 3	0,340	0,150

Tabla A.1. Concentraciones de ácido crómico y de cromo VI en las disoluciones de referencia.

3. Muestras de ensayo

Se añaden sobre el filtro (FV, PVC, NC, PTFE y FC) 25 μl de la disolución patrón de ácido crómico que corresponda. Los filtros adicionados se dejan secar durante dos horas aproximadamente. A continuación, el cromo VI de los filtros se extrae con 25 ml de una disolución tampón de 0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0,05 M NH_4OH en agitación mecánica durante una hora. Las disoluciones resultantes se filtran, obteniéndose muestras de ensayo para cada uno de los filtros y para cada una de las disoluciones patrón de ácido crómico.

Nota: En los estudios de estabilidad, la extracción se realiza tras el periodo de almacenamiento establecido.

ANEXO B

RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO VI EN LAS DISOLUCIONES DE REFERENCIA Y MUESTRAS DE ENSAYO ANALIZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA RECUPERACIÓN ANALÍTICA EN LOS DISTINTOS FILTROS

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
1	2,5856	2,5908	2,6096	2,6114	2,6243	2,5859	2,6013	0,61
2	0,6482	0,6373	0,6410	0,6404	0,6378	0,6376	0,6404	0,64
3	0,1400	0,1472	0,1448	0,1369	0,1413	0,1392	0,1416	2,68

Tabla B.1. Cantidades de cromo VI en las disoluciones de referencia.

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
1	2,1782	2,1262	1,8660	1,8931	1,7886	1,9841	1,9727	7,8
2	0,5005	0,5055	0,4727	0,4819	0,5135	0,4952	0,4949	3,0
3	0,0975	0,1035	0,1009	0,0986	0,0963	0,0986	0,0992	2,6

Tabla B.2. Cantidades de cromo VI en las muestras preparadas en filtros de cloruro de polivinilo (PVC).

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
1	2,5439	2,5492	2,5255	2,4364	2,5483	2,5632	2,5277	2,0
2	0,6219	0,6068	0,6130	0,6298	0,6216	0,6104	0,6172	1,4
3	0,1351	0,1317	0,1346	0,1346	0,1322	0,1325	0,1334	1,2

Tabla B.3. Cantidades de cromo VI en las muestras preparadas en filtros de fibra de vidrio (FV).

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
1	1,4908	1,3235	1,4173	1,3763	1,4936	1,3553	1,4095	5,0
2	0,2201	0,2141	0,2352	0,2279	0,2198	0,2406	0,2263	4,5
3	0,0298	0,0239	0,0279	0,0339	0,0275	0,0286	0,0286	11,4

Tabla B.4. Cantidades de cromo VI en las muestras preparadas en filtros de nitrocelulosa (NC).

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
1	2,5614	2,4950	2,5389	2,5140	2,5873	2,5740	2,5451	1,4
2	0,6256	0,6465	0,6230	0,6028	0,6272	0,6311	0,6260	1,4
3	0,1376	0,1291	0,1254	0,1321	0,1211	0,1280	0,1288	4,4

Tabla B.5. Cantidades de cromo VI en las muestras preparadas en filtros de teflón (PTFE).

Nivel	[Cr VI] mg/l						Valor medio	CV (%)
	1	2,1840	2,2315	2,0910	2,1238	2,0756		
2	0,4904	0,5536	0,5327	0,5216	0,5175	0,5116	0,5212	4,0
3	0,1168	0,1210	0,1270	0,1137	0,1190	0,1115	0,1182	4,7

Tabla B.6. Cantidades de cromo VI en las muestras preparadas en filtros de fibra de cuarzo (FC).



CR-10/2016



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO