

Determinación de cloruro de vinilo en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases

MTA/MA-012/A87

Palabras clave: vinilo cloruro, aire, cromatografía de gases.

PRESENTACIÓN

El Reglamento para la prevención de riesgos y protección de la salud por la presencia de cloruro de vinilo monómero en el ambiente de trabajo (O.M. 9 de Abril de 1986, B.O.E. 6-5-1986), en su artículo 4º, punto 3, indica que se consideran adecuados los sistemas de medida que desde un punto de vista analítico capten de manera segura al menos un tercio de la concentración del valor límite de exposición anual (3 ppm).

El método "*Determinación de cloruro de vinilo en aire - Método de adsorción en carbón activo/Cromatografía de gases*" es un **MÉTODO ACEPTADO** por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Como **MÉTODO ACEPTADO** se entiende: un método utilizado en el INSHT. y que ha sido sometido a un protocolo de validación por una organización de prestigio como el National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), American Standard for Testing and Materials (ASTM), o bien ha sido adoptado como método recomendado por entidades profesionales como American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Asbestos International Association (AIA), American Industrial Hygiene Association (AIHA), International Organization for Standardization (ISO).

Este método está basado en el método 1007 de NIOSH para la determinación de cloruro de vinilo en aire y redactado según ISO 78/2.

Índice

0. INTRODUCCIÓN

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1 Gases

4.2 Reactivos

4.3 Disolución patrón de 0,26 mg/ml

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestras

5.2 Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRAS

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Preparación de muestras y blancos

7.2 Preparación de patrones y calibración

7.3 Análisis cromatográfico

8. CÁLCULOS

8.1 Cálculo de la eficacia de desorción

8.2 Determinación de la cantidad de analito presente en la muestra

8.3 Determinación de la concentración de analito en aire

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

0. INTRODUCCIÓN

El método que se describe a continuación es una adaptación del método NIOSH 1007 (10.1) para la determinación de cloruro de vinilo en aire.

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de cloruro de vinilo (Nº CAS 75-01-4) en ambientes laborales mediante captación en tubos de carbón activo y análisis por Cromatografía de Gases, en el rango de concentración de 0,4 mg/m³ a 40 mg/m³ (0,16 a 16 ppm) para una muestra de 5 l de aire (10.1).

El límite superior del rango útil depende de la capacidad de adsorción del carbón utilizado. Esta capacidad se expresará en función del volumen de ruptura (2), el cual no deberá excederse durante el muestreo.

El límite inferior del rango útil dependerá de una serie de factores tales como: nivel de ruido del detector, blancos de muestra y de los reactivos, eficacia de desorción y las interferencias en el análisis cromatográfico.

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

2. DEFINICIONES

Para este método, el volumen de ruptura es el volumen de aire contaminado que puede pasarse a través del tubo antes de que la concentración del contaminante en el aire eluyente alcance el 1 % de la concentración de entrada.

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se recoge haciendo pasar una cantidad conocida de aire a través de carbón activado, mediante un bomba de muestreo personal, quedando los vapores orgánicos adsorbidos sobre el carbón. Posteriormente se desorbe con sulfuro de carbono y se analiza la disolución resultante en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama. A partir de las áreas obtenidas se leen en la recta de calibrado las cantidades presentes de cloruro de vinilo en la muestra.

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

Se utilizarán únicamente reactivos de calidad analítica como mínimo.

4.1 Gases

4.1.1 Helio purificado

4.1.2 Hidrógeno purificado

4.1.3 Aire sintético purificado

4.2 Reactivos

4.2.1 Sulfuro de carbono (CS₂)

NOTA: SUSTANCIA MUY INFLAMABLE Y MUY TOXICA. Frases (R): 12-26, Frases (S): 27-29-33-43-45. Real Decreto 2216/1985 ⁽¹⁾ (10.2).

4.2.2 Cloruro de vinilo 99,9% en un recipiente provisto de válvula y septum.

NOTA: SUSTANCIA CANCERIGENA, TOXICA E INFLAMABLE. Frases (R): 13-29. Frases (S): 9-16-33. Real Decreto 2216/1985 ⁽¹⁾ (10.2).

4.3 Disolución patrón de 0,26 mg/ml

- Introducir el extremo de una jeringa de gases conteniendo 1 ml de cloruro de vinilo gas en 5 ml de CS₂ contenidos en un matraz aforado de 10 ml.
- Abrir la válvula de la jeringa y retirar el émbolo para que entre CS₂ en ella. (Dado que el cloruro de vinilo se disuelve, se crea un vacío que facilita el llenado de la jeringa con CS₂).
- Empujar la disolución desde la jeringa al matraz. Aclarar la jeringa dos veces con 1 ml de CS₂ y añadir los lavados al matraz.
- Enrasar con CS₂.

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestras

5.1.1 Bomba de muestreo

Para el muestreo personal debe utilizarse una bomba portátil alimentada con batería, con capacidad suficiente para mantener un funcionamiento continuo durante el tiempo de muestreo elegido. El caudal de la bomba ha de mantenerse constante dentro de un intervalo de ±5%.

Para conectar la bomba y el tubo de carbón (o el soporte del tubo) se utilizará un tubo de goma o plástico de longitud y diámetro adecuado, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

Para la calibración de la bomba se utilizará preferentemente un medidor de burbuja de jabón.

5.1.2 Tubos de muestreo

Se utilizarán dos tubos de vidrio en serie, de 7 cm de longitud, 6 mm D.E. y 4 mm D.I., cerrados a la llama, conteniendo cada uno 150 mg de carbón, activado (600 °C) de 20/40 mallas. El carbón activado va precedido de un tope de lana de vidrio silanizada y seguido de un tope de espuma de poliuretano de 3 mm. Se incluirán tapones de plástico para cerrar los tubos una vez usados. La pérdida de presión a través de cada tubo a un caudal de aire de 1 l/min debe ser inferior a 3,4 KPa. Pueden usarse tubos de dos secciones (100 mg/50 mg).

Se dispondrá de algún elemento de sujeción a fin de mantener el tubo de muestreo en posición vertical en la zona de respiración del trabajador.

5.2 Aparatos y material para el análisis

5.2.1 Viales de vidrio de 2 ml con cierres herméticos, provistos de septum de PTFE.

5.2.2 Bolsas de toma de muestra fabricadas con material inerte de 10 l de capacidad.

5.2.3 Jeringas de gases provistas de válvula de cierre hermético de 0,1 y 1 ml.

5.2.4 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama.

5.2.5 Columna cromatográfica capaz de separar el analito de interés del disolvente y otros compuestos. Por ejemplo, columna de acero inoxidable de 6,1 m x 3,2 mm rellena con SE-30 al 10% sobre Chromosorb W (AW-DMCS) de 80/100 mallas.

5.2.6 Integrador electrónico u otro método equivalente para la medida de las áreas de los picos,

6. TOMA DE MUESTRAS

6.1 Calibrar la bomba de muestreo usando un medidor de caudal externo en condiciones representativas de la toma de muestras. El caudal debe ajustarse a 0,05 l/min y debe ser comprobado al menos antes y después del muestreo. Si la diferencia de caudales es mayor del 10% del caudal inicial la muestra debe ser rechazada.

La medida del caudal puede realizarse utilizando un caudalímetro de película de jabón, que sea capaz de medirlo con una precisión de $\pm 5\%$ (nivel de confianza del 95%).

6.2 Romper los extremos de los tubos justo antes del muestreo. Unir dos tubos, con los extremos tocándose, con ayuda de un trozo de tubo flexible. Identificar uno de los tubos como posterior.

6.3 Conectar la bomba al tubo de carbón posterior con un tubo de goma o plástico (5.1.1).

Evitar toda conexión de goma anterior a la entrada del tubo a fin de evitar adsorciones en la misma, que conlleven a un error en el muestreo.

6.4 Colocar verticalmente los tubos de muestreo en la zona de respiración del trabajador (por ejemplo: sujetos a la solapa). La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón del trabajador o en su bolsillo. En el caso de muestras estáticas debe elegirse el lugar de muestreo adecuado.

6.5 Poner en marcha la bomba y controlar la duración del muestreo. Se recomienda muestrear a 0,05 l/min. entre 15 y 100 min. y no muestrear más de 5 l. de aire ni menos de 0,7 l. El volumen de ruptura del 1 % para 150 mg de carbón activado a un caudal de 100 ml/min. y una concentración de cloruro de vinilo de 16 mg/m³ y una humedad relativa de 70% es de 4,6 litros (10.1).

6.6 Anotar y registrar los tiempos, caudal, temperatura y presión barométrica antes y después de la toma de muestra.

6.7 Finalizado el muestreo desconectar la bomba, retirar los tubos de muestreo, separando el frontal del posterior, y cerrar los extremos con los tapones de plástico. Etiquetar convenientemente cada tubo.

6.8 Con cada lote de muestras debe prepararse un blanco de campo utilizando tubos idénticos a los usados para el muestreo y sometidos a las mismas manipulaciones excepto que no se ha pasado aire a su través.

6.9 Las muestras deben almacenarse a refrigeradas.

Se ha comprobado que son estables durante 10 días a 25° C, habiéndose detectado la posibilidad de pérdida de muestra durante almacenamientos de dos o más semanas a temperatura ambiente (10.1).

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Preparación de muestras y blancos

Añadir 1,0 ml de CS₂ a un vial vacío y cerrarlo sin apretar. Hacer una muesca en cada tubo delante del tapón de lana de vidrio con una

lima y romper el tubo por la muesca. Pasar el carbón activo de los tubos frontal y posterior a viales separados, desechando los tapones de lana de vidrio y de espuma de poliuretano, y cerrarlos hermética e inmediatamente con un septum. Agitar los viales ocasionalmente durante un periodo de 30 min. para asegurarse que la desorción sea máxima. Las muestras deben analizarse durante los 30 minutos siguientes a su preparación.

7.2 Preparación de patrones y calibración

La calibración se lleva a cabo empleando al menos cinco patrones que cubran el intervalo 0,0002 a 0,2 mg por muestra.

7.2.1 Añadir cantidades conocidas de disolución patrón (4.3) a CS₂ en matraces aforados de 10 ml diluyendo hasta el enrase.

Los patrones de trabajo pueden guardarse a -20°C por los menos durante tres días.

7.2.2 Analizar por triplicado en las mismas condiciones que las muestras conjuntamente con blancos de disolvente (7.3.2).

7.2.3 Preparar una curva de calibración representando en una gráfica las áreas de los picos frente a las cantidades de cloruro de vinilo en mg/ml de CS₂.

7.2.4 Preparar otra curva de calibración que se utilizará para la determinación de la eficacia de desorción (7.4) representando en una gráfica las áreas de los picos frente a cantidades en ng. por inyección.

7.3 Análisis cromatográfico

7.3.1 Condiciones cromatográficas

Las condiciones de trabajo utilizadas con la columna recomendada en el el punto 5.2.5 fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector 230° C.
- Temperatura del horno 60° C.
- Temperatura del detector 230° C.
- Gas portador, Helio: 40 ml/min.
- Hidrógeno: 35 ml/min.
- Aire sintético: 350 ml/min.

7.3.2 Inyectar alícuotas de 5 µl tanto de las disoluciones resultantes de las desorciones de los tubos de muestreo (7.1) como de las disoluciones patrón en el cromatógrafo de gases, empleando la técnica del tapón de disolvente, o bien mediante un inyector automático. Medir en cada caso el área del pico correspondiente al cloruro de vinilo.

7.4 Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción (ED) debe determinarse al menos una vez para cada lote de carbón activo usado y en el intervalo de calibración (7.2).

Para determinar dicha eficacia de desorción, se deberán seguir los siguientes pasos:

- a. Preparar tres atmósferas de cloruro de vinilo en aire, inyectando en 10 litros de aire contenidos en una bolsa (5.2.2) 0,01; 0,08 y 0,2 ml de cloruro de vinilo gas. Las concentraciones resultantes son aproximadamente 2,6; 21 y 52 mg/m³.

Muestrear estas atmósferas de acuerdo con el siguiente esquema:

Concentración en Bolsa (mg/m ³)	Volumen muestreado (l)	Cantidad de Cloruro de Vinilo (mg)
2,6	0,8	0,002
	2,2	0,006
21	0,8	0,017
	2,2	0,046
52	2,5	0,130

Preparar tres muestras a cada nivel y tres blancos.

- b. Desorber las muestras como se describe en 7.1 y analizar junto con los patrones de trabajo y blancos de disolvente de acuerdo con 7.3.
- c. Analizar la atmósfera de la bolsa usando muestras de 1 ml de gas. Leer a partir de la curva de calibración (7.2.4) la cantidad (ng) por inyección, la cual para una inyección de 1 ml de gas es numéricamente igual a la concentración en mg/m³.

8. CÁLCULOS

8.1 Cálculo de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción (ED) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$ED = \frac{(P_f - B) \times 10^3}{(C_s) \times (V)}$$

P_f = Cantidad de cloruro de vinilo en el tubo frontal en mg.

B = Blanco promedio.

C_s = Concentración de cloruro de vinilo en la atmósfera en mg/m³.

V = volumen de aire muestreado en l.

La eficacia de desorción no puede ser inferior al 75% ($ED \geq 0.75$)

A continuación se prepara un gráfico de ED frente a cantidad encontrada ($P_f - B$).

8.2 Determinación de la cantidad de analito presente en la muestra

Leer la cantidad en mg de cloruro de vinilo encontrado en el tubo frontal (P_f) y en el tubo posterior (P_p) y en el blanco promedio de muestra (B), en la curva de calibrado (7.2.3) y corregir con la eficacia de desorción.

Si $P_p \geq P_f / 10$, ha habido posibles pérdidas de muestra.

8.3 Determinación de la concentración de analito en aire

Se calcula la concentración en mg/m³ de cloruro de vinilo en el aire muestreado V (l), por medio de la siguiente expresión:

$$C = \frac{(P_f + P_p - 2B) \times 10^3}{V}$$

9. PRECISIÓN

No se dispone de datos para el cálculo de la repetibilidad r y la reproducibilidad R. El método ha sido evaluado por NIOSH (10.1) en el rango de 1 a 64 mg/m³ utilizando tubos de muestreo individuales de 150 mg. de carbón activo con 100 mg en la sección frontal y 50 mg. en la posterior: El coeficiente de variación obtenido para este rango es del 6% y el promedio de recuperación del 94%.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of Analytical Methods, 3rd Ed. Vinylchloride. Method NIOSH 1007. DHHS/NIOSH Pub, Cincinnati, OH (USA), 1984.

2. **Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.** Real Decreto 2216/1985 de 23 de Octubre (B.O.E. 27/ 9/85 y 9/5/86).

Para cualquier observación o sugerencia en relación con este Método puede dirigirse al
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
[Centro Nacional de Verificación de Maquinaria](#)
Camino de la Dinamita, s/n Monte Basatxu-Cruces - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)
Tfn. 944 990 211 - 944 990 543 Fax 944 990 678
Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

ADENDA

Revisión normativa

Las disposiciones siguientes han sufrido modificaciones después de la edición de este método en formato papel:

- (1) Real Decreto 2216/1985: Derogado por el [Real Decreto 363/1995](#)