

Determinación de estireno en aire - Método de captación con muestreadores pasivos por difusión, desorción con disolvente / Cromatografía de gases

MTA/MA-026/A92

Palabras clave: estireno, aire, cromatografía de gases, muestreadores pasivos.

PRESENTACIÓN

El estireno se utiliza en la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio. Por esta razón, resulta de interés disponer de un método ensayado y validado para su determinación en aire.

El método "*Determinación de estireno en aire - método de muestreadores pasivos por difusión/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 organizaciones oficiales competentes en el área de la normalización de métodos analíticos, o bien ha sido adoptado como método recomendado por asociaciones profesionales dedicadas al estudio y evaluación de riesgos por agentes químicos, así como, aquellos métodos recomendados por la CE o basados en métodos ampliamente conocidos y evaluados por especialistas en este tipo de análisis.

El método que se presenta se ha estudiado siguiendo el protocolo de validación (10.2) establecido por el INSHT.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

2.1. Muestreador pasivo por difusión

2.2. Velocidad de muestreo (SR)

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.2. Reactivos

4.3. Disoluciones

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Material para la toma de muestras

5.2. Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRA

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de la muestra

7.2. Calibración

7.3. Análisis cromatográfico

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

8. CÁLCULOS

8.1. Cálculo de la eficacia de desorción

8.2. Determinación de la concentración de analito presente en la disolución de desorción

8.3. Determinación de la cantidad de cada analito presente en la muestra

8.4. Determinación de la concentración de cada analito en aire

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la captación, mediante muestreadores pasivos, y análisis por cromatografía de gases, de vapores en aire de estireno (Nº CAS 100-42-5) en ambientes laborales. El resultado que se obtiene por este procedimiento es un valor medio integrado de la concentración a lo largo del tiempo de muestreo. El método se ha ensayado para el estireno con el muestreador pasivo 3M-3500 en el intervalo de concentraciones siguientes (10.1, 10.2):

$$21,14 \text{ mg/m}^3 \text{ a } 363,84 \text{ mg/m}^3$$

Los datos de validación para este intervalo se incluyen en el [anexo A](#).

El límite superior del intervalo se establece en función del tiempo de muestreo y la capacidad del muestreador. El límite inferior depende de una serie de factores tales como el nivel de ruido del detector, blancos de la muestra y reactivos, eficacia de desorción y las interferencias en el análisis cromatográfico.

Cualquier compuesto presente en el aire que pueda captarse en este muestreador pasivo y que tenga el mismo tiempo de retención que el estireno, en las condiciones descritas en el método, debe ser considerado como interferencia. Estas interferencias pueden minimizarse seleccionando las condiciones y columnas cromatográficas adecuadas.



2. DEFINICIONES

2.1. Muestreador pasivo por difusión. Es un dispositivo capaz de tomar muestras de contaminantes ambientales en forma de gas o vapor a velocidad controlada por un proceso físico tal como la difusión a través de orificios, membranas o medios porosos sin que precise un movimiento activo de aire a través del muestreador.

2.2. Velocidad de muestreo (SR). Es una constante característica para cada compuesto químico y cada modelo de muestreador, porque engloba la constante de diseño geométrico del mismo y el coeficiente de difusión del mencionado compuesto.

Esta constante permite relacionar la masa de contaminante recogida con la concentración ambiental del mismo y el tiempo de muestreo de acuerdo con la expresión:

$$SR = \frac{m}{c \times t}$$

donde:

SR es la velocidad de muestreo

m es la masa recogida

c es la concentración ambiental

t es el tiempo de exposición.

Dimensionalmente, SR tiene unidades de caudal y puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual, un muestreo dinámico realizado durante el mismo periodo de tiempo, captaría la misma masa de contaminante que el pasivo.

Este valor viene especificado en la documentación técnica de cada modelo, si bien puede comprobarse experimentalmente mediante un protocolo similar al descrito en el [anexo A](#).



3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra personal se capta con un muestreador pasivo, para lo cual se expone durante un periodo de tiempo determinado a los vapores de disolventes presentes en el aire. El contaminante se desorbe con sulfuro de carbono y una parte alícuota de la muestra extraída, se inyecta en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama.

Mediante las áreas de los picos de estireno se determina la cantidad de los mismos presente en la muestra y a partir de estos valores se calculan las concentraciones ambientales utilizando las constantes específicas del muestreador pasivo utilizado.



4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.1.1. Nitrógeno purificado

4.1.2. Hidrógeno purificado

4.1.3. Aire sintético puro



4.2. Reactivos

Todos los reactivos serán de calidad analítica como mínimo.

4.2.1. Sulfuro de carbono (exento de compuestos que interfieran con los analitos de interés).

NOTA: SUSTANCIA MUY INFLAMABLE Y MUY TOXICA. Frases (R) 12-26. Frases (S) 27-29-33-43-45 Real Decreto 2216/1985 (10.3).

4.2.2. n-Propilbenceno

NOTA: SUSTANCIA IRRITANTE. Frases (R) 10-37. Real Decreto 2216/1985 (10.3).

4.2.3. Estireno

NOTA: SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 10-20-36 / 38. Frases (S) 23 Real Decreto 2216/1985 (10.3).



4.3. Disoluciones

4.3.1. Disoluciones para desorción al 0,1% (V/V) de n-propilbenceno en sulfuro de carbono.

4.3.2. Disoluciones patrón para calibración preparadas en concentraciones similares a las que se vayan a determinar en las muestras, expresando estas concentraciones en términos de mg/ml de disolución desorbente.



5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Material para la toma de muestras

5.1.1. Muestreadores pasivos por difusión a través de membrana para vapores orgánicos 3M-3500.

5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Tubos de vidrio con tapón roscado y junta de politetrafluoroetileno.

5.2.2. Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama capaz de detectar una inyección de 2 ng de estireno con una relación señal-ruido de al menos 5 a 1 para una atenuación de 16 x 1.

5.2.3. Columna cromatográfica de acero inoxidable de 2 m x 3,17 mm de diámetro externo rellena con 10 % APIEZON-L, W AW DMCS 80/100 mallas, o cualquiera otra capaz de separar el analito de interés.

5.2.4. Integrador electrónico u otro modo equivalente para la medida de las áreas de los picos.



6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Colocar el muestreador cerca de la zona de respiración siguiendo las instrucciones específicas del modelo utilizado.

6.2. Una vez terminado el periodo de captación desmontar la membrana y el aro de sujeción colocando en su lugar la tapa para la desorción, asegurando la hermeticidad de ésta y los taponés de la misma.

6.3. Anotar todos los datos de referencia y el momento en que se inicia y finaliza el muestreo. Es importante anotar también temperatura, humedad y aquellos datos que puedan resultar de interés desde el punto de vista higiénico.

6.4. Bajo condiciones de humedad elevada puede estar limitada la capacidad de adsorción para el estireno, lo que obligará a disminuir el tiempo de muestreo de acuerdo con las especificaciones del muestreador pasivo.

6.5. Durante el transporte, las muestras no deben someterse a temperaturas elevadas, y debe impedirse el contacto con productos que puedan contener componentes orgánicos volátiles.

6.6. En las condiciones de validación del [anexo A](#), el almacenamiento durante dos semanas a temperatura ambiente no produce pérdidas significativas. El almacenamiento durante periodos mayores deberá comprobarse previamente y en cualquier caso es recomendable realizarlo en refrigerador.



7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de la muestra

Siguiendo las instrucciones específicas del muestreador desorber con 1,5 ml de la disolución descrita en [4.3.1.](#), dejando transcurrir un periodo de aproximadamente 30 minutos con agitación ocasional antes de inyectar la disolución, manteniéndolo siempre en posición horizontal.



7.2. Calibración

Se seguirá el método del patrón interno que consiste en añadir tanto a las muestras como a los patrones, la misma cantidad conocida de un compuesto que no interfiera el análisis (patrón interno). La medida de las áreas de los picos de los diferentes constituyentes de la muestra (corregidos con sus respectivos factores de respuesta) se comparan con la del área del pico del patrón interno.

Para minimizar errores de la adición del patrón interno en muestras y patrones, se utiliza en ambos casos la disolución desorbente descrita en [4.3.1.](#), que lleva incorporado n-propilbenceno como patrón interno.

La disolución patrón se prepara por triplicado según [4.3.2.](#) analizándose en las mismas condiciones que las muestras.



7.3. Análisis cromatográfico

7.3.1. Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de trabajo con el cromatógrafo de gases equipado según se indica en [5.2.2](#) y [5.2.3](#) son las siguientes:

- Gas portador, nitrógeno: 35 ml/min
- Hidrógeno: 35 ml/min
- Aire sintético: 220 ml/min
- Temperatura del inyector: 200 °C
- Temperatura del horno: 110 °C
- Temperatura del detector: 220 °C

7.3.2. Inyección. Se inyectan alícuotas de 1 a 5 µl de las disoluciones resultantes de la desorción de las muestras y de la disolución patrón, siendo recomendable la utilización de la técnica del tapón de disolvente. Con la jeringa previamente humedecida con sulfuro de carbono se toma 1 µl de éste, 1 µl de aire y un volumen entre 1 y 5 µl de muestra o disolución patrón, se tira hacia atrás del émbolo para evitar que quede líquido en la aguja de la jeringa y se lleva a cabo la inyección en el cromatógrafo.

El área de los picos correspondientes a los analitos y patrón interno se miden, tanto en las muestras como en la disolución patrón, con un integrador electrónico u otro método equivalente.

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción se determina mediante el coeficiente de recuperación que normalmente viene dado en las guías de especificaciones técnicas de cada modelo de muestreador, no obstante se recomienda su cálculo por cada usuario.

Para calcular dicha eficacia de desorción, se adiciona una cantidad conocida de estireno a 3 muestreadores, una vez sustituida la membrana de difusión por la tapa de desorción. Con la misma jeringa se adicionan idénticas cantidades de estireno a 3 tubos que contienen 1,5 ml de la disolución descrita en 4.3.1., manteniéndolos refrigerados hasta el momento del análisis.

Transcurridas 24 horas se adicionan 1,5 ml de la disolución 4.3.1. a los muestreadores y se analizan muestreadores y tubos según el procedimiento descrito en 7.3. (10.4, 10.5, 10.6).

8. CÁLCULOS

8.1. Cálculo de la eficacia de desorción

El coeficiente de recuperación se calcula mediante la expresión:

$$CR = \frac{m}{m_v}$$

donde:

m es la cantidad promedio analizada en los muestreadores.

m_v es la cantidad promedio analizada en los tubos.

8.2. Determinación de la concentración de analito presente en la disolución de desorción

8.2.1. Determinación del factor respuesta

Se calcula el factor de respuesta para los analitos y el patrón interno con los datos obtenidos al analizar las disoluciones patrón (4.3.2.), según el procedimiento descrito en 7 mediante la expresión:

$$F_r = \frac{m}{A}$$

donde:

m es la cantidad de analito o de patrón interno en las disoluciones patrón.

A es el área promedio correspondiente al pico del analito o patrón interno en las disoluciones patrón.

8.2.2. Determinación del factor de respuesta relativo

Se determina el factor de respuesta relativo para cada analito según la expresión:

$$f_i = \frac{f_r \text{ analito}}{f_r \text{ patrón interno}}$$

8.2.3. Determinación de la concentración de cada analito en la disolución de desorción

Se determina la concentración en mg/ml de cada analito en la disolución de desorción según la expresión:

$$C_i = \frac{A_i \times C_o \times f_i}{V}$$

donde:

C_i es la concentración del analito en mg/ml de disolución desorbente.

C_o es la concentración de patrón interno en mg/ml de disolución desorbente.

A_i es el área correspondiente al pico de cada analito.

A_o es el área correspondiente al pico del patrón interno.



8.3. Determinación de la cantidad de cada analito presente en la muestra

Una vez conocida la concentración de analito en la disolución de desorción, se calcula la masa de cada compuesto captada por el muestreador mediante la expresión:

$$m_i = C_i \times V_d$$

m_i es la masa de compuesto captada por el muestreador (expresada en mg).

V_d es el volumen de desorción en ml.



8.4. Determinación de la concentración de cada analito en aire

La concentración ambiental de estireno se determina mediante la siguiente expresión general:

$$C_i = \frac{m_i \times 10^6}{SR \times CR \times t}$$

donde:

C_i es la concentración ambiental del contaminante (mg/m^3).

m_i es la masa de contaminante captada (mg)

SR es el caudal de muestreo específico para cada contaminante determinado según se detalla en el [anexo A](#) (ml/min).

CR es el coeficiente de recuperación específico para cada contaminante determinado (8.1).

t es el tiempo de exposición en minutos.

El valor de SR obtenido para los intervalos de concentración ensayados, indicados en el [anexo A](#) es:

$$SR = 28,12 \pm 1,44 \text{ ml/min}$$

NOTA: Opcionalmente pueden utilizarse los valores SR y CR correspondientes a estireno especificados en la Guía Técnica para el muestreador 3M-3500 (10.7).



9. PRECISIÓN

El coeficiente de variación del método calculado a partir de los datos intralaboratorios de muestras captadas en atmósferas de estireno de concentraciones conocidas, es inferior al 6% en todo el intervalo de aplicación del método (A.1.5.).

10. BIBLIOGRAFÍA

1. I. IBARRA, F. PERIAGO, C. PRADO. **Estudio comparativo entre dos procedimientos de captación y análisis de estireno en aire.** XXI Reunión del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines. Granada 1992.
2. INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. **"Protocolo de validación de muestreadores pasivos por difusión"**. MTA/PVII/90. 1991
3. REAL DECRETO 2216/1985 ⁽¹⁾ de 23.10 (1313.00.E 27-11-85, rect. 9.5.86). **"Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas"**. Actualizado por Orden de 9.12.1992 (M. Relac. Cortes B.O.E. 17.12.1992).
4. S.T. RODRIGUEZ, D.W., GOSSELINK, H.F. MULLINS, **Determination of desorption efficiencies in the 3M-3500 organic vapor monitor.** Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 43, 569-574, 1982.
5. RICHARD A. DOMMER; RICHARD G. MELCHER, **Phase equilibrium method for determination of desorption efficiencies.** Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 39, 240-246, 1978.
6. JAN KRAJEWSKI, JAN GROMIEC y MAREK DOBECKI, **Comparison of methods for determination of desorption efficiencies.** Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 41, 531-534, 1980.
7. **3M Organic Vapor Monitor 3500**, Analysis Guide, 1990.

ANEXO A: RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN Y EVALUACIÓN DEL MÉTODO

A.1. ESTUDIO EN ATMÓSFERA CONTROLADA

A.1.1. Atmósfera controlada. Se ha utilizado el sistema descrito en la [figura 1](#), equipado con un sistema de inyección dinámica con jeringa. Se utilizó estireno de calidad analítica.

A.1.2. Condiciones estudiadas.

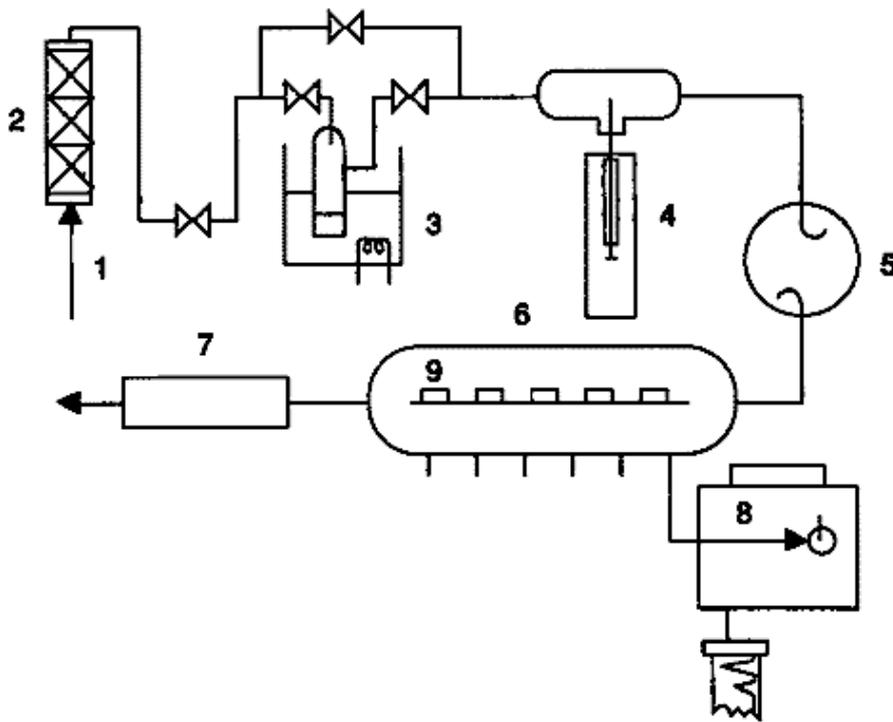
Humedad Relativa:	40%
	100%
Concentración:	21,1 mg/m ³
	363,8 mg/m ³

A.1.3. Eficacia de desorción.

Se determinó mediante el coeficiente de recuperación obtenido en 6 tubos adicionales obteniéndose el siguiente valor: E.D. = 0,90

A.1.4. Velocidad del aire en la cámara de captación: 0,7 - 1 m/s.

FIGURA 1 SISTEMA PARA GENERAR LA ATMÓSFERA CONTROLADA



- (1) entrada de aire;
 (2) filtro;
 (3) humidificador;
 (4) inyector automático;
 (5) cámara de mezcla;
 (6) cámara de muestreo;
 (7) sensor de humedad;
 (8) cromatógrafo de gases;
 (9) muestreadores pasivos

A.1.5. Estudio muestreo-análisis

Estudio de la influencia de la concentración de la atmósfera y del tiempo de muestreo en la velocidad de muestreo (SR).

Condiciones de la atmósfera		SR (cm ³ /min)		
		tiempo de muestreo (min)		
		30	240	480
0,1 V. L.	C = 21,23 mg/m ³ Hr = 50%	27,3-27,0 27,8-26,3 27,3-27,2		
0,1 VI.	C = 21,14 mg/m ³ Hr = 50%			27,9-27,4 27,7-26,6 27,2-27,4
1 V.L.	C = 189,91 mg/m ³ Hr = 50%		26,5-26,8 25,51-26,3 27,2-26,9	
2 V.L.	C = 363,84 mg/m ³ Hr = 50%	29,51-29,1 29,8-29,4 29,2-29,6		
2 V .L.	C = 354,46 mg/m ³ Hr = 50%			29,5-30,0 29,9-30,5 30,4-29,8

C = Concentración de la atmósfera SR = 28,12

Hr = Humedad relativa $\sigma_{n-1} =$
1,44

V.L. = Límite de exposición

	30 min	240 min	480 min
0,1 V.L.	Sesgo = 3,5% C.V. = 1,8%		Sesgo = 2,7% C.V. = 1,7%
1 V.L.		Sesgo = 5,5% C. V. = 1,7%	
2 V.L.	Sesgo = 4,9% C.V. = 1,0%		Sesgo = 6,7% C.V. = 1,3%

X es el valor medio de los resultados obtenidos para cada concentración
 X_{ref} es el valor verdadero o aceptado de la concentración de la atmósfera
 C.V. es el coeficiente de variación

$$\text{Sesgo relativo} = \frac{X - X_{ref}}{X_{ref}} \times 100$$

A.1.6. Difusión reversa

	A		B	
Concentración	N	m	N	m
28,8 mg/m ³	2	23,07	4	22,98

A.- Muestreadores expuestos durante 30 minutos a la concentración indicada.

B.- Muestreadores expuestos durante 30 minutos a la concentración indicada manteniéndolos posteriormente a concentración 0 durante 5 horas.

N.- Número de muestreadores.

m. Masa determinada (µg).

A.1.7. Almacenamiento

		A		B	
Concentración	Tiempo	N	m	N	m
21,2 mg/m ³	30 min	6	17,24	2	
354,5 mg/m ³	480 min	6	5104,80	2	4985,69

A.- Muestreadores expuestos a la concentración indicada y analizados inmediatamente después de finalizar la exposición.

B.- Muestreadores expuestos a la concentración indicada y analizados a las dos semanas de finalizar la exposición.

N.- Número de muestreadores.

m.- Masa determinada (µg).

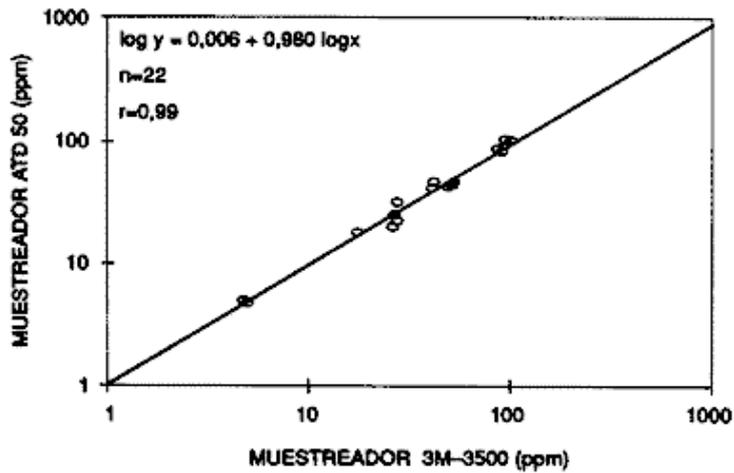
A.2. ESTUDIOS EN PERSONAS EXPUESTAS

A.2.1. Se realizaron muestreos apareados en personas expuestas laboralmente y en atmósferas controladas, utilizando muestreadores pasivos 3M-3500 y ATD50 rellenos con TENAX TA. La relación funcional entre ambos procedimientos de captación se aproxima mediante un análisis de regresión lineal, previa transformación logarítmica de los datos. En la [figura 2](#) se exponen gráficamente los resultados obtenidos.

FIGURA 2



MUESTREOS APAREADOS 3M-3500 VS ATO 50 (TENAX)



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](#)