

Determinación de piridina en aire - método de adsorción en carbón activo / cromatografía de gases

MTA/MA-038/A02

Palabras clave: piridina, aire, cromatografía de gases.

PRESENTACIÓN

La piridina es un compuesto utilizado en la fabricación de productos farmacéuticos, en la industria de materias colorantes, en la preparación de insecticidas, en la industria del caucho, como disolvente de sales metálicas y de diversos productos orgánicos, etc. Estas aplicaciones justifican el interés en disponer de un método ensayado y validado para la determinación de piridina en aire, con el fin de poder evaluar la exposición laboral a dicho compuesto.

El método " *Determinación de piridina 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 organizaciones 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 UE o basados en métodos ampliamente conocidos y evaluados por especialistas en este tipo de análisis.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIÓN

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.2. Reactivos

4.3. Disoluciones

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Aparatos y material para la toma de muestra

5.2. Aparatos y material para el análisis

6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Bomba portátil

6.2. Conexiones

6.3. Lugar de muestreo

6.4. Muestreo

6.5. Anotaciones

6.6. Finalización

6.7. Blanco de muestra

6.8. Almacenado

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de muestras y blancos

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 analito presente en la muestra

8.4. Determinación de la concentración de analito en el aire

9. PRECISIÓN

10. BIBLIOGRAFÍA

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describen en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la captación en tubo de carbón activo y análisis por cromatografía de gases, de vapores de piridina en aire presentes en ambientes laborales en un intervalo de concentración de:

1,85 mg/m³ a 33,5 mg/m³ de piridina (Nº CAS 110-86-1)

en muestras de treinta litros de aire. Los datos de la validación para dicho intervalo se incluyen en el [Anexo A](#).

El límite superior del intervalo útil depende de la capacidad de adsorción del carbón utilizado, que se establece en función del volumen de ruptura ([véase apartado 2 y tabla 1 del Anexo A](#)), el cual no debe excederse durante el muestreo.

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

Este método de análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de vapores de piridina en aire, mediante la utilización de equipos de muestreo de bajo caudal, tanto para tomas de muestras personales como en lugares fijos. No puede ser utilizado para medir concentraciones instantáneas o fluctuaciones de concentración en periodos cortos de tiempo.

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

2. DEFINICIÓN

El volumen de ruptura del tubo de carbón activo es el volumen de aire contaminado que puede pasarse a través de la primera sección del tubo, antes de que la concentración de contaminante en el aire eluyente alcance el 5% de la concentración de entrada.

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se recoge haciendo pasar una cantidad conocida de aire a través de un tubo relleno de carbón activo, mediante una bomba de muestreo personal, quedando los vapores orgánicos adsorbidos sobre el carbón. Posteriormente se desorbe con diclorometano y se

analiza la disolución resultante en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama.

Se obtienen las áreas de los picos de los analitos de interés y del patrón interno, determinando la cantidad presente en la muestra. A partir de la masa de los analitos presentes en la muestra se obtienen las concentraciones ambientales.

4. REACTIVOS Y PRODUCTOS

4.1. Gases

4.1.1. Nitrógeno purificado

4.1.2. Hidrógeno purificado

4.1.3. Aire sintético puro

4.1.4. Helio

4.2. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.2.1. Piridina

NOTA: SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE Y NOCIVA . Frases (R) 11 - 20/21/22. Frases (S) 26/28. [Real Decreto 363/1995 \(10. 1\)](#).

4.2.2. Diclorometano

NOTA: SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 40. Frases (S) 23-24/25-36/37. [Real Decreto 363/1995 \(10. 1\)](#).

4.2.3. Metanol

NOTA: SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE Y TÓXICA . Frases (R) 11-23/25. Frases (S) 7-16-24-45. [Real Decreto 363/1995 \(10. 1\)](#).

4.2.4. 1-Hexanol (patrón interno)

NOTA: SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 22. Frases (S) 24/25. [Real Decreto 363/1995 \(10. 1\)](#).

4.3. Disoluciones

4.3.1. Disolución desorbente: de 5% (v/v) de metanol en diclorometano y conteniendo el patrón interno en una concentración de 0,1 µl/ml.

4.3.2. Disolución patrón para la calibración a un nivel de concentración. Se prepara añadiendo, mediante microjeringas de precisión, una cantidad determinada del analito a un volumen de disolución desorbente (4.3.1.), a fin de obtener una disolución patrón en concentración similar a la muestra a analizar. Dicha concentración se debe expresar en términos de mg/ml de disolución desorbente.

4.3.3. Disolución patrón para la calibración multinivel. Se preparan cinco disoluciones añadiendo mediante microjeringas de precisión, diferentes cantidades del analito a un volumen de disolución desorbente (4.3.1.) a fin de obtener disoluciones patrón de concentraciones que cubran el intervalo de aplicación del método. Dichas concentraciones se deben expresar en términos de mg/ml de disolución desorbente.

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1. Bomba de muestreo. Se requiere una bomba de muestreo portátil capaz de mantener un funcionamiento continuo durante todo el tiempo de muestreo. 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 adecuados, 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 tubos de vidrio con los dos extremos cerrados a la llama, de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activo separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. La primera sección contiene 100 mg carbón activo 20/40 mallas y la segunda, 50 mg. Entre el extremo de salida del tubo y la segunda sección se coloca una porción de 3 mm de espuma de poliuretano. Delante de la primera sección se coloca un tapón de lana de vidrio silanizada.

Los tubos deberán disponer de tapones de polietileno que ajusten bien, para prevenir fugas durante el transporte y almacenamiento de las muestras.

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



5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Tubos con tapón roscado de 2 ml de capacidad o mayores, con junta de politetrafluoroetileno.

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

5.2.3. Columna cromatográfica de sílice fundida de 25 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno de FFAP, o cualquier otra capaz de separar los analitos de interés.

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



6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Bomba portátil

Calibrar la bomba portátil conectada a un tubo de muestreo (5.1.2.) en condiciones representativas de la toma de muestra, utilizando un medidor de caudal externo (medidor de burbuja de jabón).



6.2. Conexiones

Romper los dos extremos del tubo de carbón justo antes de comenzar el muestreo. Conectar la bomba al tubo de muestreo con un tubo de goma o plástico de tal forma que la sección menor del tubo (segunda sección) sea la más próxima a la bomba. Evitar toda conexión anterior a la entrada del tubo de carbón a fin de evitar posibles adsorciones de contaminantes en la misma, que puedan producir errores en las determinaciones.



6.3. Lugar de muestreo

Colocar verticalmente el tubo de muestreo en la zona de respiración del trabajador (por ejemplo, sujeto 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 un lugar de muestreo adecuado.



6.4. Muestreo

Poner en marcha la bomba y controlar la duración del muestreo. Normalmente el caudal no debe exceder de 200 ml/min recomendándose un volumen de muestreo de 30 litros (véase tabla 1 de Anexo A).



6.5. Anotaciones

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

6.6. Finalización

Finalizado el muestreo, desconectar la bomba, retirar los tubos de muestreo y cerrar ambos extremos con los tapones de polietileno. Etiquetar convenientemente cada tubo.

6.7. Blanco de muestra

Con cada lote de muestra debe prepararse un blanco de muestra, 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.

6.8. Almacenado

Las muestras pueden almacenarse sin refrigerar y deben analizarse dentro de los quince días siguientes a su captación (véase tabla 4 del Anexo A).

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de muestras y blancos

Añadir 1 ml de la disolución desorbente (4.3.1.) a un tubo roscado y cerrarlo inmediatamente. Hacer una muesca en el tubo de carbón enfrente de la primera sección y romper el tubo. Se saca y se desecha la lana de vidrio. Añadir la primera sección de carbón activo al tubo con la disolución desorbente y volver a cerrar. Agitar el tubo ocasionalmente durante un periodo de 30 minutos para asegurarse de que la desorción sea máxima. Repetir el mismo procedimiento para la segunda sección de carbón utilizando otro tubo roscado.

7.2. Calibración

7.2.1. Calibración a un nivel de concentración. La disolución patrón se prepara por triplicado según 4.3.2. analizándose en las mismas condiciones que las muestras, con el fin de obtener una respuesta media del analito (8.2.1.1.).

7.2.2. Calibración multinivel. Cada una de las cinco disoluciones patrón preparadas según 4.3.3. se analizan en las mismas condiciones que las muestras. La curva de calibración se construye representando en una gráfica las concentraciones del compuesto de interés en mg/ml de disolución, frente al área del pico de analito.

7.3. Análisis cromatográfico

7.3.1. Condiciones cromatográficas. Las condiciones típicas de trabajo para el cromatógrafo de gases equipado según se indica en 5.2.2. y 5.2.3. son las siguientes⁽¹⁾:

- Temperatura del inyector 200 °C
- Temperatura del horno 80 °C
- Temperatura del detector 230 °C
- Gas portador: Helio (split 1/80)

7.3.2. Inyectar una alícuota de 1 µl⁽¹⁾ tanto de las disoluciones resultantes de las desorciones del tubo de carbón (7.1.) como de las disoluciones patrón en el cromatógrafo de gases. Determinar el área del pico del analito de interés.

7.4. Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción de la piridina puede variar con el tipo y lote de carbón usado, siendo necesario calcularla para cada lote de carbón sobre el intervalo de aplicación del método.

Para calcular dicha eficacia de desorción, se inyectan diferentes cantidades del analito de interés en al menos tres tubos conteniendo 100 mg de carbón (primera sección del tubo de muestreo) para cubrir el intervalo de aplicación del método. Una vez adicionado el contaminante a los tubos de carbón, se guardan refrigeradas durante toda la noche para asegurar la completa adsorción. Estos tubos se tratan como muestras. Paralelamente debe prepararse un tubo blanco por cada concentración, de la misma manera que las muestras, excepto que no se ha añadido contaminante.

Así mismo, se preparan dos o tres patrones inyectando el mismo volumen de contaminante en 1 ml de disolución desorbente con la misma microjeringa utilizada en la preparación de las muestras.

Tanto los tubos blancos como los de muestra, se desorben con 1 ml de disolución desorbente de la forma descrita en 7.1. analizándose dichas disoluciones así como las disoluciones patrón de la misma manera que se ha descrito en el apartado 7.3.



8. CÁLCULOS

8.1. Cálculo de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción (ED) se calcula basándose en los resultados obtenidos en el apartado 7.4., mediante la siguiente expresión:

$$ED = \frac{m_i - m_b}{m}$$

donde:

m_i es la cantidad promedio (mg) de analito recuperada en la primera sección del tubo de carbón (tubo tratado como muestra).

m es la cantidad promedio (mg) de analito añadida al patrón.

m_b es la cantidad de analito (mg) encontrada en el blanco.

De acuerdo con los datos de la tabla 2 del Anexo A, puede considerarse que la eficacia de desorción para la piridina no varía con la concentración, y podrá considerarse constante en todo el intervalo de aplicación del método e igual a 0,837.

Se recomienda calcular dicho valor en cada laboratorio, no utilizándose aquellos tubos cuya eficacia de desorción sea inferior al 75% (ED = 0,75).



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

8.2.1. Calibración a un nivel de concentración

8.2.1.1. Determinación del factor de respuesta.

Se calcula el factor de respuesta del analito y del patrón interno con los datos obtenidos en 7.2.1. mediante la expresión:

$$\bar{F}_R = \frac{m}{\bar{A}}$$

donde:

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

\bar{A} es el área promedio correspondiente al pico de analito o patrón interno en las disoluciones patrón.

8.2.1.2. Determinación del factor de respuesta relativo.

Se calcula utilizando la expresión:

$$f_i = \frac{\overline{F}_R \text{ analito}}{\overline{F}_R \text{ patrón interno}}$$

8.2.1.3. Determinación de la concentración en cada sección del tubo de muestreo

La concentración, en miligramos por mililitro del analito, en las disoluciones de desorción de cada sección del tubo de muestreo se determina según la expresión:

$$c_i = \frac{A_i c_0 f_i}{A_0}$$

donde:

c_i es la concentración de analito en mg/ml de disolución

c_0 es la concentración de patrón interno en mg/ml de disolución

A_i es el área correspondiente al pico de analito en la muestra

A_0 es el área correspondiente al pico del patrón interno en la muestra

f_i es el factor de respuesta relativo

8.2.2. Calibración multinivel

Leer la concentración en miligramos por mililitro correspondiente a cada sección del tubo de muestreo en la curva de calibración ([véase 7.2.2.](#)).



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

Una vez determinada la concentración de analito en la disolución de desorción, se calcula la cantidad en mg de compuesto en el tubo de muestreo mediante la siguiente expresión:

$$m_s = \frac{C_f + C_p - C_b}{ED} V_d$$

donde:

m_s es la cantidad total de analito presente en la muestra, en mg.

C_f es la concentración de analito en mg/ml en la sección frontal del tubo de muestreo.

C_p es la concentración de analito en mg/ml en la sección posterior del tubo de muestreo.

C_b es la concentración de analito en mg/ml en las dos secciones del blanco.

ED es la eficacia de desorción.

V_d es el volumen de disolución desorbente, en ml.



8.4. Determinación de la concentración de analito en el aire

Se calcula la concentración de analito en el aire muestreado, en miligramos por metro cúbico, por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{aire}} = \frac{m_s}{V}$$

donde:

C_{aire} es la concentración de analito en el aire muestreado, en mg/m³.

m_s es la cantidad total de analito presente en la muestra, en mg.

V es el volumen de aire muestreado, en m³.

La concentración de analito en aire, expresada en mililitros por metro cúbico (ppm), se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{aire}} \times \frac{24,0}{M} \times \frac{101,30}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15}$$

donde:

P es la presión del aire muestreado en kPa (10³ N/m²).

t es la temperatura del aire muestreado en °C.

M es el peso molecular del analito en g/mol.

9. PRECISIÓN

El coeficiente de variación del método, calculado a partir de los datos intralaboratorio de muestras captadas en atmósferas de piridina en concentraciones conocidas, es inferior al 5% en todo el intervalo de aplicación del método (véase tabla 3 del anexo A).

10. BIBLIOGRAFÍA

- 10.1. Real Decreto 363/1995 de 10 de marzo (BOE de 5.6.95). **Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas**. Modificado el Anexo I por la Orden de 13.9.95 (BOE de 19.9.95).⁽²⁾
- 10.2. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. **Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en un adsorbente sólido mediante un sistema activo**. MTA/PV - I(2)/98.
- 10.3. National Institute for Occupational Safety and Health. **Manual of Analytical Methods. 3aed**. Method 1613.
- 10.4. Occupational Safety and Health Agency. **Organics Methods Evaluation**. Method Org 7.

ANEXO A

En este Anexo se recogen las tablas de los datos obtenidos en las experiencias llevadas a cabo para el desarrollo del método, siguiendo los criterios indicados en el protocolo de validación para vapores orgánicos captados en un adsorbente sólido mediante un

Tabla 1
Volumen de ruptura V_R obtenido de forma individual

Compuesto	H_R (%)	C (mg/m ³)	Q_{TM} (l/min)	V_R (l)
Piridina	83,4	148,79	1	>110
	79,1	29,33	1	>105
	82,4	27,76	0,2	> 21
	81,8	33,04	1	> 70

C concentración generada en la atmósfera.

H_R humedad relativa de la atmósfera.

Q_{TM} caudal de toma de muestra en litros por minuto.

V_R volumen de ruptura; véase definición en el capítulo 2.

Tabla 2
Eficacia de desorción (ED)

Compuesto	C (mg)	C_R (mg)	n	CV %	ED
Piridina	0,03678	0,03058	5	3,31	0,831
	0,05613	0,04548	6	2,74	0,810
	0,09378	0,07747	6	1,21	0,826
	0,16207	0,13406	6	0,62	0,827
	0,32665	0,27359	6	0,85	0,838
	0,47705	0,41045	6	0,46	0,860
	0,96261	0,83653	6	1,34	0,869

C cantidad de compuesto añadida a 100 mg de carbón, expresada en mg.

C_R cantidad de compuesto recuperada, expresada en mg.

n número de muestras analizadas.

CV coeficiente de variación.

ED eficacia de desorción media.

Tabla 3
Muestreo /Análisis - Datos Intralaboratorio

Compuesto	H_R (%)	C_A (mg/m ³)	C_R (0 días) (mg/m ³)	CV (%)	SESGO (%)
Piridina	81,2	30,78	28,86	0,69	-6,24
	21,0	33,48	31,68	0,62	-5,38

81,0	16,66	15,19	0,86	-8,82
19,7	17,01	15,85	0,78	-6,81
80,1	8,35	7,89	0,54	-5,51
20,7	8,16	7,49	1,08	-8,21
82,1	2,07	2,05	0,60	-0,97
20,9	2,04	1,87	0,70	-8,33

C_A concentración generada en la atmósfera, expresada en mg/m^3 .

C_R (0 días) concentración recuperada de los tubos de carbón, expresada en mg/m^3 .

H_R humedad relativa de la atmósfera.

C_V coeficiente de variación.

SESGO (expresado en %).

Tabla 4
Estudio de estabilidad de las muestras

Compuesto	Fecha	T^a	C_{RF} (mg/m^3)	C_{RS} (mg/m^3)	CV (%)	Dif (%)
Piridina	14 días	Ambiente	29,56	-	1,36	+2,42

C_{RF} concentración media recuperada en la 1ª parte del tubo. Cada resultado es promedio de al menos 5 muestras.

C_{RS} concentración media recuperada en la 2ª parte del tubo. Cada resultado es promedio de al menos 5 muestras.

CV coeficiente de variación de los resultados correspondientes a la primera parte del tubo.

Dif diferencia porcentual con respecto al análisis inmediato.

T^a corresponde a la temperatura de almacenamiento de las muestras.

Nota: La concentración de piridina generada en la atmósfera ha sido de $30,78 \text{ mg}/\text{m}^3$ y la humedad relativa de la atmósfera ha sido de 81,2%.



ADENDA

Corrección de erratas

⁽¹⁾Se han detectado erratas en la versión que fue publicada en papel. En esta edición en Internet se han subsanado dichos errores.



Revisión normativa

La disposición siguiente han sufrido modificaciones después de la edición de este método en formato papel:

⁽²⁾[Real Decreto 363/1995](#). Sufre periódicamente modificaciones por lo que es conveniente consultar los listados que en esta Web se trata de mantener actualizados



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 - 9 44 990 543 Fax 944 990 678

Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

[Advertencia](#)

© INSHT