

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

MTA/MA-044/A99

**Palabras clave:** cloruro de metileno, aire, cromatografía de gases.

## PRESENTACIÓN

El cloruro de metileno es un compuesto ampliamente utilizado en la industria como disolvente de pinturas, propelente en las preparaciones de aerosoles, agente desengrasante, etc. Entre las industrias que utilizan cloruro de metileno se incluyen las industrias farmacéuticas, electrónicas de fibras sintéticas, plásticos, adhesivos y tintas. Por lo cual resulta de interés disponer de un método ensayado y validado para la determinación de cloruro de metileno en aire, con el fin de poder evaluar la exposición laboral al mismo.

El método "*Determinación de cloruro de metileno 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

### 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

## ANEXO A

---

### 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 en aire de cloruro de metileno presentes en ambientes laborales en un intervalo de concentración de:

16,47 mg/m<sup>3</sup> a 385,06 mg/m<sup>3</sup> de cloruro de metileno (Nº CAS 75-09-2)

en muestras de dos 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 la muestra y reactivos, eficacia de desorción y las interferencias en el análisis cromatográfico.

Este método de análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de vapores de cloruro de metileno 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 sulfuro de carbono 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. Cloruro de metileno

**NOTA:** SUSTANCIA NOCIVA. Frases (R) 20. Frases (S) 24. [Real Decreto 363/1995 \(10.1.\)](#).

**4.2.2. Sulfuro de carbono**, debe estar exento de compuestos que coeluyan con los analitos de interés.

**NOTA:** SUSTANCIA MUY INFLAMABLE Y MUY TÓXICA. Frases (R) 12-26. Frases (S) 27-29-33-43-45. [Real Decreto 363/1995 \(10.1.\)](#).

**4.2.3. N-Propilbenceno** (patrón interno)

**NOTA:** SUSTANCIA IRRITANTE. Frases (R) 10-37. [Real Decreto 363/1995 \(10.1.\)](#).

### 4.3. Disoluciones

**4.3.1. Disolución desorbente:** de sulfuro de carbono 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 posición 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** capaz de detectar una inyección de 5 µg de cloruro de metileno con una relación señal-ruido de al menos 5 a 1.

**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.** 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.** 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 conlleven a errores en las determinaciones.

**6.3.** 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.** Poner en marcha la bomba y controlar la duración del muestreo. Normalmente el caudal no debe exceder de 100 ml/min recomendándose un volumen de muestreo de 2 litros (véase [tabla 1 del anexo A](#)).

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

**6.6.** 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.** 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.** Las muestras deben almacenarse refrigeradas y analizarse dentro de los siete 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 el apartado 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 los apartados 5.2.2. y 5.2.3. son las siguientes:

- Temperatura del inyector 230 °C
- Temperatura del horno 60 °C
- Temperatura del detector 250 °C
- Gas portador: helio (división flujo 1/70)

**7.3.2. Inyectar una alícuota** de 1 µl 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 del cloruro de metileno 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 refrigerados 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 el apartado 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.

Basándose a los datos de la [tabla 2 del anexo A](#), puede considerarse que la eficacia de desorción para el cloruro de metileno no varía con la concentración, y podrá considerarse constante en todo el intervalo de aplicación del método e igual a 1,009.

Se recomienda calcular dicho valor en cada laboratorio, no utilizándose aquellos tubos cuya eficacia de desorción sea inferior a 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 el apartado 7.2.1. mediante la expresión:

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

donde:

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

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:

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

**8.2.1.3.** 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:

$$c_i = \frac{A_i \times c_o \times f_i}{A_o}$$

donde:

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

$c_o$  es la concentración del patrón interno en mg/ml de disolución.

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

$A_o$  es el área correspondiente al pico de 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:

$$m_s = \frac{c_f + c_p - c_b}{ED} \times V_d$$

donde:

$m_s$  es la cantidad 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:

$C_{\text{aire}}$  es la concentración de analito en el aire muestreado en  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

$m_s$  es la cantidad total de analito presente en la muestra en  $\text{mg}$ .

$V$  es el volumen de aire muestreado en  $\text{m}^3$ .

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

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{aire}} \times \frac{24,0}{M} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15}$$

donde:

$P$  es la presión del aire muestreado en  $\text{KPa}$  ( $10^3 \text{ N}/\text{m}^2$ ).

$t$  es la temperatura del aire muestreado en  $^{\circ}\text{C}$ .

$M$  es el peso molecular del analito en  $\text{g}/\text{mol}$ .

## 9. PRECISIÓN

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

## 10. BIBLIOGRAFÍA

1. [Real Decreto 363/1995](#) <sup>(1)</sup> de 10 de marzo (BOE 5.6.95). [Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas](#). Modificado el Anexo 1 por la Orden de 13.9.95 (BOE 19.9.95).
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.
3. National Institute for Occupational Safety and Health. [Manual of Analytical Methods](#). 3ª ed. Method 1005.
4. Health and Safety Executive. [Methods for the Determination of Hazardous Substances](#), MDHS 28.

## 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 sistema activo (10.2).

**TABLA 1**  
**Volúmen de ruptura  $V_R$  obtenido de forma individual**

Compuesto	HR (%)	C ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	$Q_{TM}$ ( $\text{l}/\text{min}$ )	VR (l)
Cloruro de metileno	82,7	2227,62	0,103	2,6
	84,4	728,74	0,103	4,8
	85,3	365,91	0,103	6,1
	85,5	220,07	0,103	6,9

C  
concentración  
generada en  
la atmósfera.

H<sub>R</sub> humedad  
relativa de la  
atmósfera.

Q<sub>TM</sub> caudal  
de toma de  
muestra en  
litros por  
minuto.

VR volumen  
de ruptura.  
(Véase  
definición en  
el [capítulo 2](#)).

**TABLA 2**  
**Eficacia de desorción (ED)**

Compuesto	C (mg)	C <sub>R</sub> (mg)	n	CV (%)	ED
Cloruro de metileno	0,8142	0,8116	6	0,73	0,997
	0,7639	0,7681	6	0,96	1,005
	0,3251	0,3281	6	1,34	1,009
	0,2970	0,3030	6	1,12	1,020
	0,2378	0,2357	6	0,93	0,991
	0,1837	0,1854	6	0,81	1,009
	0,1508	0,1513	6	1,06	1,003
	0,0516	0,0522	6	1,93	1,011

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

C<sub>R</sub>  
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	Hr (%)	C <sub>A</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	C <sub>R</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	CV (%)	SESGO (%)
Cloruro de metileno	82,4	385,06	365,77	1,87	-5,00
	24,3	383,33	370,51	1,92	-3,62
	82,6	155,07	145,57	3,17	-6,13
	22,0	159,06	156,79	3,09	-1,42
	82,7	79,05	77,10	1,05	-2,46
	27,9	78,42	73,83	0,99	-5,85
	84,9	16,47	15,79	3,96	-4,13
	22,3	16,40	16,13	2,20	-1,65

C<sub>A</sub>  
concentración generada en la atmósfera, expresada en mg/m<sup>3</sup>.

C<sub>R</sub>  
concentración recuperada de los tubos de carbón, expresada en mg/m<sup>3</sup>.

H<sub>R</sub> humedad relativa de la atmósfera.

**TABLA 4**  
**Estudio de estabilidad de las muestras**

Compuesto	Fecha	T <sup>a</sup>	C <sub>R</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	C <sub>R</sub> ' (mg/m <sup>3</sup> )	CV (%)	Dif (%)
Cloruro de metileno	7 días	Ambiente	15,64		2,96	-0,95
	14 días	Ambiente	15,34		2,38	-2,85
	7 días	Ambiente	376,28	11,72	1,96	+2,87
	14 días	Ambiente	323,81	43,18	1,30	-11,47
	7 días	Refrigerado	359,84		2,54	-6,27
	14 días	Refrigerado	372,39	6,17	0,82	-3,00

C<sub>R</sub>  
concentración media recuperada en la 1<sup>a</sup> parte del tubo. Cada resultado es promedio de al menos 5 muestras.

C<sub>R</sub>'  
concentración media recuperada en la 2<sup>a</sup> parte del tubo. Cada resultado es

promedio de al  
menos 5  
muestras.

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

Dif diferencia  
porcentual con  
respecto al  
análisis  
inmediato.

T<sup>a</sup> corresponde  
a la temperatura  
de  
almacenamiento  
de las muestras.

**Nota:** Las concentraciones de cloruro de metileno generadas en la atmósfera fueron de 385,06 mg/m<sup>3</sup> y 16,47 mg/m<sup>3</sup>. La humedad relativa de la atmósfera fue de 84,9% y 82,4% respectivamente. En el caso de las muestras almacenadas refrigeradas la concentración fue de 388,85 mg/m<sup>3</sup> y la humedad relativa de 82,7%.

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](mailto:cnvminsht@mtas.es)

---

## ADENDA

### Revisión normativa

<sup>(1)</sup> [Real Decreto 363/1995](#) sufre periódicamente modificaciones por lo que es conveniente consultar los listados que en esta Web se trata de mantener actualizados