

# Determinación simultánea de aniones de ácidos inorgánicos en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía iónica

MTA/MA-019/A90

**Palabras clave:** Aniones de ácidos inorgánicos, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, nitrato, sulfato, aire, cromatografía iónica.

## PRESENTACIÓN

Los ácidos inorgánicos son compuestos frecuentemente utilizados en diversos procesos industriales tales como la fabricación de abonos, tratamiento de superficies metálicas, etc. Por esta razón, resulta de interés disponer de un método ensayado y validado para la determinación de aniones de ácidos inorgánicos en aire, con el fin de poder evaluar la exposición laboral a este tipo de compuestos.

El método "*Determinación simultánea de aniones de ácidos inorgánicos en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía iónica*", 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 CEE o basados en métodos ampliamente conocidos y evaluados por especialistas en este tipo de análisis.

## Índice

### 0. INTRODUCCIÓN

### 1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

### 2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

### 3. REACTIVOS Y PRODUCTOS

#### 3.1 Reactivos

#### 3.2 Eluyente

#### 3.3 Regenerante

#### 3.4 Disoluciones patrón para la calibración

### 4. APARATOS Y MATERIAL

#### 4.1 Aparatos y material de toma de muestra

#### 4.2 Aparatos y material para el análisis

### 5. TOMA DEMUESTRA

### 6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

#### 6.1 Preparación de muestras y blancos

#### 6.2 Calibración

#### 6.3 Análisis cromatográfico

### 7. CÁLCULOS

#### 7.1 Determinación de la cantidad de analito presente en la muestra

## 8. PRECISIÓN

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

## 0. INTRODUCCIÓN

El método que se describe a continuación es una adaptación del método NIOSH 7903 (9.1) para la determinación de aniones de ácidos inorgánicos en aire.



## 1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación en el aire de los puestos de trabajo de la concentración de cualquiera de los aniones de los siguientes ácidos inorgánicos:

Fluorhídrico

Clorhídrico

Nítrico

Fosfórico

Sulfúrico

Bromhídrico

o de sus mezclas, mediante captación en tubos de gel de sílice y análisis por cromatografía iónica, en el intervalo de concentraciones de 0,01 mg/m<sup>3</sup> a 5 mg/m<sup>3</sup> para una muestra de 50 l de aire (9.1).

El límite superior del intervalo útil depende de la capacidad de adsorción del gel de sílice utilizado.

El límite inferior del intervalo útil depende de una serie de factores tales como: nivel de ruido del detector, blancos de muestras y de 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 aniones de ácidos inorgánicos en aire, mediante la utilización de equipos de toma de muestras de bajo caudal, tanto para muestreos 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 partículas de sales de todos los ácidos implicados en el análisis. Cloro y ion hipoclorito interfieren en la determinación de ion cloro y bromo en la de bromuro. Acetato, formiato y propionato tienen tiempos de elución similar al F<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>. Si estos aniones están presentes el uso de un eluyente más débil aumentará la resolución.



## 2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La muestra se recoge haciendo pasar una cantidad conocida de aire a través de un tubo relleno de gel de sílice, mediante una bomba de muestreo personal. Posteriormente se desorbe con eluyente calentado y se analiza la disolución resultante en un cromatógrafo iónico equipado con detector de conductividad.

Se obtienen las áreas de los picos de los analitos de interés, determinando la cantidad presente en la muestra.

A partir de la masa de los analitos presentes en la muestra se obtienen las concentraciones ambientales



## 3. REACTIVOS Y PRODUCTOS

### 3.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

**3.1.1 Agua ultrapura**, Agua de calidad 1 según norma ISO 3696 (9.2).

**3.1.2. Hidrógeno carbonato de sodio** (NaHCO<sub>3</sub>)

**3.1.3. Carbonato de sodio** (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

**3.1.4. Ácido sulfúrico** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) conc., min 95%

**NOTA:** SUSTANCIA CORROSIVA. Frase (R): 35. Frases (S): 2-26-30. Real Decreto 2216/1985 (9.3)<sup>(1)</sup>.

**3.1.5. Fluoruro de sodio** (NaF)

**NOTA:** SUSTANCIA TOXICA. Frases (R): 23/24/25. Frases (S): 1/2-26-44. Real Decreto 2216/1985 (9.3)<sup>(1)</sup>.

**3.1.6. Cloruro de potasio** (KCl)

**3.1.7. Dihidrogenofosfato de potasio** (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)

**3.1.8. Bromuro de sodio** (NaBr)

**3.1.9. Nitrato de sodio** (NaNO<sub>3</sub>)

**3.1.10 Sulfato de potasio** (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**3.2 Eluyente:** Disolución tampón bicarbonato/carbonato (0,75 mM NaHCO<sub>3</sub>/2,2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Se disuelve 0,25 g de NaHCO<sub>3</sub> (3.1.2) y 0,933 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.1.3) en 4 l de agua (3.1.1).

**3.3 Regenerante:** Disolución 0,012 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se disuelve 2,8 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.1.4) en 4 l de agua (3.1.1).

### 3.4 Disoluciones patrón para la calibración.

**3.4.1.** Se disuelve por separado cada una de las sales anteriores (3.1.5 a 3.1.10) en agua (3.1.1), a fin de obtener disoluciones de concentraciones de cada anión de 1 mg/ml. Teniendo en cuenta los factores de conversión de sal a ácido las cantidades de cada sal a pesar serían:

Fluoruro: 0,2210 g NaF/100 ml

Cloruro: 0,2103 g KCl/100 ml

Bromuro: 0,1288 g NaBr/100 ml

Fosfato: 0,1433 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/100 ml

Nitrato: 0,1371 g NaNO<sub>3</sub>/100 ml

Sulfato: 0,1814 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 ml

**NOTA:** El ácido fluorhídrico ataca al vidrio por lo que se recomienda utilizar material de laboratorio de plástico.

**3.4.2.** Se preparan un mínimo de cinco disoluciones patrón que cubran el intervalo de 0,001 mg a 0,3 mg de cada anión por muestra, añadiendo alícuotas conocidas de cada una de las disoluciones anteriores en diferentes matraces aforados de 50 ml diluyendo hasta enrase con eluyente (3.2). Las concentraciones de estas disoluciones debe expresarse en términos de mg/10 ml de eluyente.

Los patrones deben prepararse semanalmente y se guardarán en botellas de polietileno tapadas.



## 4. APARATOS Y MATERIAL

### 4.1 Aparatos y material de toma de muestra

**4.1.1. 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  $\pm 5\%$

Para conectar la bomba y el tubo de gel de sílice (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

**4.1.2. Tubos de muestreo.** Se utilizarán tubos de vidrio con los dos extremos cerrados a la llama de 11 cm de longitud, 7 mm de diámetro externo y 4,8 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de gel de sílice separadas por una porción de espuma de poliuretano. La primera sección contiene 400 mg de gel de sílice 20/40 mallas y la segunda 200 mg. Entre el extremo de salida del tubo y la segunda sección se coloca una porción 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.

Los tubos se pueden adquirir comercialmente (Supelco Orbo 53 o equivalente).



### 4.2 Aparatos y material para el análisis

**4.2.1. Jeringas de polietileno** de 10 ml de capacidad con aguja intercambiable.

**4.2.2. Unidades de filtro de membrana** de 0,45  $\mu\text{m}$ , resistentes a álcalis y ácidos y compatibles con la jeringa anterior.

**4.2.3. Cromatógrafo iónico equipado con detector de conductividad** y sistema de separación compuesto por precolumna, columna separadora de aniones y columna supresora.

**4.2.4. Integrador electrónico** u otro método equivalente para la medida de las áreas de los picos.



## 5. TOMA DE MUESTRA

**5.1** Calibrar la bomba portátil conectada a un tubo de muestreo (4.1.2) en condiciones representativas de la toma de muestra, utilizando un medidor de caudal externo (medidor de burbuja de jabón).



**5.2** Romper los dos extremos del tubo de gel de sílice 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 gel de sílice, a fin de evitar posibles adsorciones de contaminantes en la misma, que conlleven a errores en las determinaciones



**5.3** 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



**5.4** Poner en marcha la bomba y controlar la duración del muestreo. Muestrear a un caudal conocido entre 0,2 l/min y 0,5 l/min, para un volumen total de muestra de 3 l a 100 l, recomendándose un volumen de muestra de 48 litros. No se debe exceder el caudal de 0,3 l/min cuando se muestrea ácido fluorhídrico.

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

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

5.7 Con cada lote de muestras 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.

5.8 Las muestras son estables durante 21 días a 25°C.

## 6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

### 6.1 Preparación de muestras y blancos

Añadir de 6 ml a 8 ml de eluyente (3.2) a un tubo de centrifuga graduado de 15 ml. Hacer una muesca en el tubo de gel de sílice enfrente de la primera sección y romper el tubo. Añadir la primera sección de gel de sílice y el tapón de lana de vidrio al tubo con eluyente. Calentar en baño de agua hirviendo durante 10 min. Dejar enfriar y diluir a 10 ml con eluyente. Tapar el tubo y agitar vigorosamente. Pasar la muestra a una jeringa de plástico (4.2.1) con un filtro (4.2.2) conectado a la salida. Repetir el mismo procedimiento para la segunda sección de gel de sílice utilizando otro tubo.

### 6.2 Calibración

La calibración se lleva a cabo diariamente, analizándose cada una de las cinco disoluciones patrón preparadas según 3.4 en las mismas condiciones que las muestras. Cada curva de calibración se construye representando en una gráfica las concentraciones del compuesto de interés en mg/10 ml de eluyente, frente a las áreas de los picos del analito.

### 6.3 Análisis cromatográfico

6.3.1. El análisis se lleva a cabo con el sistema de columnas y el detector indicado en el punto 4.2.3 a un flujo de eluyente (3.2) de 1,5 ml/min.

*NOTA: Todas las muestras, eluyentes y agua que fluyan a través del cromatógrafo se deben filtrar para evitar obstrucciones en el sistema de válvulas y columnas.*

6.3.2. Inyectar alícuotas de 50 µl. Para operación manual inyectar 2 ml o 3 ml de muestra de la jeringa/filtro para asegurar la completa limpieza y llenado de la válvula de inyección.

Si se excede el límite superior del intervalo de calibración, diluir con eluyente, analizar y aplicar el factor de dilución apropiado en los cálculos.

## 7. CÁLCULOS

### 7.1 Determinación de la cantidad de analito presente en la muestra

Se lee la cantidad de cada analito, expresada en mg, correspondiente a cada sección del tubo y blanco, por interpolación en la curva de calibración (véase 6.2).

### 7.2 Determinación de la concentración de analito en aire

Se calcula la concentración de ácido en mg/m<sup>3</sup> en el aire muestreado, por medio de la siguiente expresión:

$$C_a = \frac{(m_f + m_p - m_b)}{V} \times F$$

donde:

$C_a$  es la concentración de analito en mg/m<sup>3</sup> presente en el aire.

$m_f$  es la cantidad de analito en mg en la sección frontal del tubo de muestreo.

$m_p$  es la cantidad de analito en mg en la sección posterior del tubo de muestreo.

$m_b$  es la cantidad de analito en mg en las dos secciones del blanco.

$V$  es el volumen de aire muestreado en m<sup>3</sup>.

$F$  es el factor de conversión de anión a ácido, que tiene los siguientes valores:

1,053  
para  
HF

1,032  
para  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

1,016  
para  
HNO<sub>3</sub>

1,028  
para  
HCl

1,012  
para  
HBr

1,021  
para  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 8. PRECISIÓN

El método ha sido evaluado por NIOSH (9.1) a partir de muestras captadas en atmósferas de ácidos de concentraciones conocidas. Los datos obtenidos para cada analito individual son:

Ácido	Intervalo estudiado mg/m <sup>3</sup>	CV %
HF	0,35-6	5,3
HCl	0,14-14	2,5
H3PO4	0,50-2	2,9
HBr	2,00-20	5,6
HNO3	1,00-10	1,8
H2SO4	0,50-2	2,8

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- 9.1. National Institute for Occupational Safety and Health. **Manual of Analytical Methods**, 3rd Ed. Method 7903
- 9.2. **"Water for Analytical Laboratory Use. Specification and Test Methods"**. International Standard ISO 3696 (1.987).
- 9.3. Real Decreto 2216/1985 de 23 de Octubre (Presid. BB.OO.E. 27.11.85, Rect. 9.5.86). **"Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas"**<sup>(1)</sup>. Modificado por:
- Real Decreto 725/1988 de 3 de Junio (Minist. Rel. Cortes BB.OO.E. 9.7.88, Rect. 4.8.88).
  - Orden de 7 de Septiembre de 1988 (Minist. Rel. Cortes B.O.E. 13.9.88).

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](mailto:cnvminsht@mtas.es)

---

## ADENDA

### Revisión normativa

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

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