

HIGIENE INDUSTRIAL MEDIO AMBIENTE LABORAL DETERMINACIÓN DE SÍLICE LIBRE EN AIRE MÉTODO COLORIMÉTRICO

Normativa Técnica No. 31-08-01-97

Publicado en El Alcance No. 68 de La Gaceta No. 192 del 2 de Octubre del 1998

»Nombre de la norma: Determinación del Sílice libre en el aire método colorimétrico.

»Número de la norma: INTE 31-08-01-97

0 Introducción

Sustancia: Sílice libre (Cristalina).

Medio: Aire

Nivel máximo de concentración permisible: Según norma INTE 31-08-04-97*.

Procedimiento: Digestión ácida, filtración, desarrollo de color, lectura espectrofotométrica.

Intervalo de aplicación: 0,1 - 2,5 mg para Sílicomolibdato, 0,005 - 0,14 mg para azul de molibdeno.

Precisión: no determinada.

* INTE 31-08-04-97 - Concentraciones ambientales máximas permisibles en lugares de trabajo.

1 Objeto y Campo de Aplicación

Esta Norma establece el procedimiento para la determinación de sílice sílice cristalina en muestras de aire del medio laboral por el método espectrofotométrico.

2 Principios del Metodo

2.1. La muestra se digiere con ácido fosfórico para eliminar los silicatos.

2.2. El material cristalino remanente se disuelve en ácido fluorhídrico.

2.3. La sílice es determinada colorimétricamente como sílico molibdato a 420 nm o como azul de molibdeno 820 nm.

3 Rango y Sensibilidad

3.1 En el rango de sílicomolibdato pueden ser cuantificadas cantidades de 0,1 a 2,5 mg.

3.2 En el rango de azul de molibdeno se pueden cuantificar cantidades de 0,005 a 0,14 mg.

4 Interferencias

4.1 El ion fosfato reacciona con el ácido molíbdico para formar un complejo amarillo de fosfomolibdato. Este se puede eliminar bajando el pH a 1,2-1,3 con ácido sulfúrico 10 N.

4.2 El ión férrico puede consumir parte del agente reductor que se agrega y generar resultados bajos. Un miligramo de ión férrico no interfiere. Más de un miligramo de ión férrico debe ser eliminado a través de un tratamiento preliminar con HCl-HNO₃ 10:1.

5 Precisión y Exactitud

5.1 Desviación estándar y coeficiente de variación: no determinados. De acuerdo a datos consultados, algunas normas hablan de coeficientes de variación de 4,3-9,25%.

6 Ventajas Y Desventajas Del Método

6.1 Ventajas

6.1.1 La mayor ventaja del método es su versatilidad y amplio intervalo. A través de un pretratamiento sencillo, los polvos, partículas contaminantes del aire y los tejidos pueden ser analizados por este método. Si la concentración de SiO₂ se ubica por debajo del límite de detección como sílico-molibdato, la simple adición de otro reactivo incrementa la sensibilidad 20 veces.

6.2 Desventajas

6.2.1. La mayor desventaja es la pérdida de sílice libre cristalina por disolución al hacer el tratamiento con ácido fosfórico. La solubilidad del cuarzo está en función del tamaño de la partícula. Por este motivo, muestras con partículas finas y pequeñas son susceptibles de presentar este error. Además, algunos silicatos son resistentes al tratamiento con ácido fosfórico.

7 Instrumentación y Equipo

7.1 Equipo y materiales para la toma de muestras. La unidad de muestreo para la recolección a través de filtro tiene los siguientes componentes:

- Bomba para muestreo personal con tubo flexible para conexión.

- Termómetro.
- Manómetro.
- Ciclón de nylon de 10 mm.
- Cassettes de dos piezas de 37 mm de diámetro. Filtros de 37 mm de diámetro de PVC de poro de 5 micrones, o de ésteres de celulosa de oro de 0.8 micrones.
- Filtros de membrana de celulosa de 37 mm de diámetro y 0,45 micrones de poro (Para filtración).
- Calentador de precisión de 550 watt, 120 V con transformador variable de 750 watt.
- Termostato de precisión de 550 watts y 115 volts.
- Agitador serológico con velocidad variable con rango de 30-80 rpm.
- Cronómetro de laboratorio.
- Beakers de borosilicato de 250 ml.
- Embudos de vidrio con tallo corto y curvo.
- Pinzas para crisol con extremos cubiertos con hule o tygon.
- Agitadores de polietileno.
- Discos planos de polietileno de 50 mm de diámetro.
- Equipo de filtración al vacío para filtros de 47 mm de diámetro.
- Bureta de polypropileno de 10 ml.
- Botellas de polietileno para reactivos.
- Baño de temperatura constante para 40°C.
- Espectrofotómetro para lecturas de 420-820 nm, con cubetas de 1 cm.
- Calentador para 150°C.
- Probetas o pipetas de polietileno de 25 y 50 ml.

- Matraces graduados de polietileno de 10, 25, 50, 100, 250 ml.

8 Reactivos

Todos los reactivos usados deben ser grado analítico

- Agua libre de sílice para todas las soluciones y diluciones. Usar agua destilada desionizada y almacenarla en frasco de polietileno.
- Acido nítrico concentrado.
- Acido fluorhídrico 48 %.
- Acido ortofosfórico 85 %.
- Acido perclórico concentrado (si se usan filtros de pvc).
- Acido clorhídrico 1:10.
- Solución de ácido bórico al 5 %. Disolver 200 g de cristales de ácido bórico en 4 litros de agua tibia libre de sílice. Enfriar, filtrar con vacío a través de un filtro de tamaño de poro de 0,45 micrones y se almacena en un frasco de polietileno.
- Reactivo de molibdato. Disolver 50 g de molibdato de amonio tetrahidratado en cerca de 400 ml de agua libre de sílice. Acidificar con 40 ml de ácido sulfúrico concentrado. Dejar enfriar. Diluir a 500 ml. Se almacena en un frasco color ámbar.
- Acido sulfúrico 10 N. Agregar cuidadosamente 555 ml de ácido sulfúrico concentrado a aproximadamente 1,3 L de agua. Dejar enfriar. Diluir a 2 L.
- Solución reductora.
 - a)** Disolver 9 g de bisulfito de sodio en 80 ml de agua.
 - b)** En 10 ml de agua disolver 0,7 g de sulfito de sodio anhidro y 0,15 g de ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfónico en ese orden.
- Combinar las soluciones "a" y "b" y diluirse a 100 ml, este reactivo se debe almacenar en el refrigerador y es estable por aproximadamente un mes.
- Solución estándar de sílice 0,5 mg /ml: disolver 250 mg de cuarzo en 10 ml de ácido fluorhídrico 48 %. Diluir en 500 ml con agua libre de sílice. Guardar en botella de polietileno. Es estable en forma indefinida.

- Cuarzo, finamente molido y con lavado ácido.

9 Procedimiento

9.1 Lavado del material

El área próxima a la balanza debe estar lo más libre posible de polvo.

Pinzas, espátulas, y plato de la balanza deben limpiarse con un tejido no fibroso desechable y alcohol etílico.

Los cassettes se deben lavar con agua y detergente, enjuagándolos al final con agua destilada.

Los ciclones se frotan en su interior con un algodón húmedo.

El material de vidrio, si es nuevo, se lava con mezcla sulfocrómica, se enjuaga con agua corriente y luego agua destilada libre de sílice, y se procede a secarlo en estufa. Si ya es material usado, sólo se lava con agua y detergente y se enjuaga con agua destilada libre de sílice.

9.2 Preparación de equipo y materiales.

9.2.1 Calibrar la bomba muestreadora a $1.7 \pm 5\%$ litros por minuto.

9.2.2 Usar un cassette de 2 cuerpos de 37 mm de diámetro, colocándole en el fondo un soporte de celulosa.

9.2.3 Colocar sobre el soporte de celulosa al filtro de PVC de 5 micrones. Si se requiere conocer el % de sílice libre.

Nota. Cuando se requiere el % de sílice libre, el filtro se pesa antes y después del muestreo, de acuerdo al siguiente procedimiento: el filtro se coloca en su respectivo cassette (ver apartado 9.2.3), y se deja desde el día anterior en una cámara de secado. Al día siguiente se saca del cassette, se pesa y se coloca de nuevo dentro de él, continuando con el apartado 9.2.4. Una vez tomada la muestra, ya de regreso al laboratorio, se procede a destapar el cassette e introducir de un día para otro su sección del fondo (tapa, soporte de celulosa y filtro) en la cámara de secado. Posteriormente se pesa el filtro para conocer la cantidad de polvo captado., y se continúa con el apartado 10.

9.2.4 El cassette se identifica, se arma y se le ponen los tapones, sellándolo posteriormente con una banda de celulosa.

9.3 Toma de muestras.

Por cada muestreo que se realice se necesitan dos muestras-blanco que registren todas las condiciones a las que se someten las muestras, excepto la captación mediante la bomba.

9.3.1 Para la toma de muestra (se recomienda de 400 a 800 litros de aire por muestra) se retiran los tapones del cassette, se acopla al ciclón, y mediante el tubo flexible se conecta a la bomba muestreadora.

9.3.2 Colocar la bomba con su tren de muestreo al trabajador seleccionado, registrar el tiempo de inicio, y poner en marcha la bomba. Una vez iniciado o concluido el muestreo, no debe invertirse la posición (cassete en la parte superior), porque las partículas no respirables retenidas en el ciclón pueden caer en el filtro. Al concluir el tiempo seleccionado para cada cassette, detener la bomba, registrar el tiempo de parada, desconectarlo y ponerle los tapones.

9.3.3 Las muestras se deben transportar tomando las precauciones necesarias para que ninguna parte de la muestra se desalogue del filtro y que su superficie no sufra daño.

10 Análisis de la Muestra

10.1 Digestión con mezcla nitro-perclórica.

Se retiran los filtros del su respectivo cassette y se introducen en beakers de vidrio de borosilicato de 250 mL Se adicionan 5 mL de Acido nítrico conc. y 2 mL de ácido perclórico de 70-72%, cubra con un embudo de espiga corta y curva, y permita una leve ebullición (unas 4 horas) sin dejar secar, hasta que la solución sea transparente.

En caso necesario se repite el proceso para lograr una buena digestión. Una vez digerida la muestra se deja secar y enfriar posteriormente.

10.2 Digestión con ácido fosfórico.

10.2.1 A la muestra fría se le agregan 25 ml de ácido ortofosfórico 85% y se cubre con el embudo de espiga curva.

10.2.2 Se precalienta en la capilla para gases el calentador de 550 watt a 70 V al menos por 45 minutos.

10.2.3 Caliente cada muestra por 8 minutos, agitándolo con el agitador de velocidad variable. La solución alcanzará una temperatura de 240°C.

10.2.4 Remueva el beaker del calentador, agítelo por 1 minuto y permítale enfriarse.

10.2.5 Adicione unos 125 ml de agua destilada caliente (60-70°C) libre de sílice y mezcle bien.

10.2.6 Filtre con succión utilizando un filtro de 47 mm de diámetro y 0,45 micrones de poro. Lave con ácido clorhídrico al 10%.

10.2.7 Coloque el filtro en un beaker de polietileno de 125 ml, adicione 0,5 ml de ácido fluorhídrico 48%, coloque un disco de polietileno sobre el filtro, y cubra el beaker con material de polietileno. Repóselo por 30 minutos.

10.3 Curva de calibración y control de calidad

10.3.1 Rango del sílicomolibdato. Tome alícuotas de 0,5, 1, 2, 3, 4 ml de la solución patrón de 0.5 mg/mL de SiO_2 , y dilúyalas con agua libre de sílice hasta 25 ml en beaker de polietileno de 125 ml. Realice las mediciones de acuerdo al apartado 10.4.1 a 10.4.4.

Trace la curva de calibración para sílico molibdato tomando las lecturas obtenidas en 10.4.4.a, ploteando absorbancia vs mg de SiO_2 .

10.3.2 Rango del azul de molibdeno. Trace la curva de calibración para azul de molibdeno tomando las lecturas obtenidas en el apartado 10.4.4 b, ploteando absorbancia vs mg de SiO_2 .

Un estándar útil para el método azul de molibdeno se hace preparando una dilución de 1:25, el que debe contener 20 mg de sílice por ml.

10.4 Medición

10.4.1 Al beaker de polietileno con el filtro (Ver 10.2.7) adicione 25 mL de agua libre de sílice y 50 mL de solución de ácido bórico 5%, agite y cubra.

10.4.2 Caliente en baño de agua a 40°C por 10 minutos.

10.4.3 Adicione 4 ml de solución de molibdato de amonio y agite (el intervalo entre muestra y muestra para esta adición debe ser de 2 minutos). Se registra el tiempo desde la adición del molibdato, se esperan 20 minutos, y se agregan 20 ml de ácido sulfúrico 10N, agitando completamente.

10.4.4 Observe el color.

a) Si persiste el amarillo, lea 2 minutos después en el espectrofotómetro a 420 nm contra agua desionizada.

b) Si no se observa color amarillo, permita reposar por 2-5 minutos y adicione 1 ml de reactivo de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico. Mezcle y lea después de 20 minutos a 820 nm contra agua desionizada. Este color es estable por varias horas.

Mediante las lecturas obtenidas de la muestra A y del blanco B, calcule la concentración de sílice cristalina C, en mg/m³ en el volumen de aire muestreado V (en litros), mediante las siguientes fórmulas:

$$C = \frac{1000 (A-B)}{V}$$

ó

ó

$$C = \frac{(A - B)}{m \cdot V}$$

m . V

donde:

m: pendiente expresada en microgramos tomadas de la curva de calibración.

11 Calculos

11.1 Los miligramos de sílice presentes en la muestra, se obtienen de la curva de calibración.

figura

11.2. Microgramos de SiO₂ por muestra son leídos de la curva de calibración.

12 Informe de Evaluación

Informe de evaluación.

El informe debe contener los siguientes datos:

- a)** Nombre del contaminante
- b)** Identificación de las muestras
- c)** Referencia a la norma, método utilizado para la evaluación
- d)** Croquis de localización de los puntos de muestreo
- e)** Fecha y hora de inicio y terminación del muestreo
- f)** Flujo de calibración y flujo de muestreo
- g)** Temperatura y presión de acuerdo a la altitud de la atmósfera evaluada
- h)** Sustancias que interfieren en el análisis y que están presentes en la atmósfera muestreada
- i)** Tipo de muestreo:
 - Personal (zona de respiración), puesto de trabajo y nombre del trabajador;
 - Ambiental (atmósfera general de la zona de trabajo).
- j)** Fecha de realización del análisis de laboratorio
- k)** Concentración determinada del contaminante expresada en mg/m^3 y/o ppm comparada con el nivel máximo permisible de concentración
- l)** Memoria de cálculo
- m)** Nombre y firma del responsable del informe
- n)** Observaciones
- o)** Referencia al laboratorio que proceso las muestras.

13 Bibliografía

NIOSH Manual of Analytical Methods, second edition, 7601.

Norma española "**Método colorimétrico para la determinación de la Sílice libre**" HA-2213.

Norma mexicana "**Higiene Industrial - Medio Ambiente Laboral - Determinación de Sílice Libre en Aire - Método Colorimétrico**" NOM-051-STPS.