

Método FREMAP FTIR/Lectura directa para el análisis de sílice cristalina, en fracción respirable (*)

SUMARIO

El procedimiento FREMAP de análisis de sílice cristalina en fracción respirable por FTIR/lectura directa se basa en las siguientes consideraciones:

- La muestra tomada con ciclón proporciona un tamaño de partícula apropiado.
- Se obtiene el espectro IR de cada membrana antes y después de la toma de muestras. La resta de ambos espectros pone de manifiesto el espectro del contaminante.
- No se precisa manipulación adicional de la muestra en el laboratorio.
- Se lee la totalidad de la superficie de la membrana que contiene la muestra.
- Se utiliza un espectrofotómetro FT-IR provisto de compensación atmosférica y corrección AVI (absolute virtual instrument). La energía de un espectrofotómetro FTIR permite obtener espectros de muestras «poco transparentes». La compensación atmosférica anula la incidencia de las bandas de CO₂/H₂O. La corrección AVI da consistencia y trazabilidad a los espectros en el tiempo y entre instrumentos.

Para una serie de filtros con distintas matrices, se presenta la correlación entre las cantidades de sílice obtenidas por lectura directa sobre membrana y las encontradas en sus correspondientes pastillas de KBr, preparadas con el procedimiento tradicional.

Se concluye que el método es apto para la determinación de sílice cristalina, obteniendo el espectro IR directamente de la membrana y utilizando para la cuantificación, una recta de calibrado construida con patrones de cuarzo (material de referencia certificado) en pastillas de KBr.

Palabras clave: Cuarzo, sílice cristalina, fracción respirable, FT-IR.

JOAQUÍN SERRADOR RAMO

Licenciado en Ciencias Químicas.
Técnico superior en Prevención de Riesgos Laborales. FREMAP Mutua de Accidentes de Trabajo. Majadahonda.

LORENZO SEMPERE FENOLL

Ingeniero técnico industrial.
Técnico superior en Prevención de Riesgos Laborales. FREMAP Mutua de Accidentes de Trabajo. Madrid.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la evaluación y el control de los contaminantes químicos presentes en el medio ambiente es una realidad que forma parte de nuestra cultura laboral. El establecimiento de concentraciones ambientales de referencia que garanticen la salud de los trabajadores y la vigilancia en el cumplimiento de las mismas, implican y responsabilizan al químico analista en el desarrollo de métodos eficaces para la determinación de sustancias tóxicas.

Entre las enfermedades profesionales con carácter irreversible cabe destacar la neumoconiosis producida por la exposición al cuarzo. Si bien la sili-

(*) Primer premio concedido por la Association of Environmental Sciences and Techniques, en el VII International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field, Valladolid, 20-22 marzo 2002.

cosis simple no produce situación incapacitante, la silicosis complicada es una enfermedad grave que provoca una severa merma de la salud y de la esperanza de vida. La prevención resulta, por tanto, la única vía efectiva de actuación contra dicha enfermedad.

El procedimiento FREMAP de análisis de sílice cristalina en fracción respirable por FTIR/lectura directa facilita la determinación sensible, rápida y fiable de cuarzo en la fracción de polvo capaz de alcanzar los alvéolos pulmonares, combinando la técnica instrumental más ampliamente disponible con el muestreo selectivo del aerosol por el tamaño de las partículas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Este método analítico es fruto del trabajo realizado por técnicos superiores de Higiene Industrial de FREMAP, tanto en lo relativo a la toma de muestras como a los ensayos realizados en el Laboratorio Central de Higiene Industrial. Dicho laboratorio está equipado en la técnica de infrarrojos con un espectrofotómetro Perkin Elmer, Spectrum GX, provisto de «compensación atmosférica» y dotado con el sistema de corrección AVI (*absolute virtual instrument*).

La silicosis complicada provoca una severa merma de la salud y de la esperanza de vida. La prevención resulta la única vía efectiva de actuación contra dicha enfermedad.



Polvo depositado en uno de los huecos de la tolva del molino.

Compensación atmosférica

La «Compensación Atmosférica» anula la incidencia de las bandas de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Las bandas de absorción debidas a la presencia de vapor de agua y dióxido de carbono que aparecen en los espectros infrarrojos, son una consecuencia de la utilización de espectrofotómetros FTIR de haz simple, necesarios para poder conseguir mediciones de alta sensibilidad. Varias aproximaciones han sido ensayadas para eliminar estas bandas espectrales pero ninguna de ellas ha resultado totalmente satisfactoria. El *software* de «compensación atmosférica» elimina virtualmente los rasgos espectrales del vapor de agua y el dióxido de carbono de todos los espectros, mostrándolos como si realmente fueran así (Figs. 1 y 2).

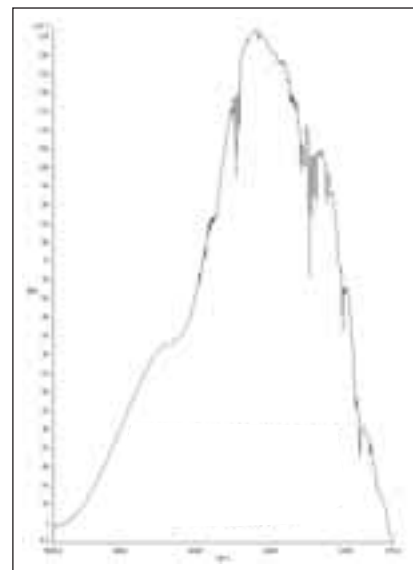
Esta corrección se basa en espectros de alta resolución almacenados. No es necesario purgar el compartimento de muestras ni obtener un espectro representativo del vapor de agua y dióxido de carbono presentes. Corrige los cambios en la concentración atmosférica de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ que se producen en el tiempo transcurrido entre las lecturas del fondo y las muestras. Opera a cualquier resolución elegida.

Corrección AVI

La corrección AVI da consistencia y trazabilidad a los espectros en el tiempo y entre instrumentos. Aunque todos los espectrofotómetros usan un

láser como referencia, la calibración en longitud de onda y el comportamiento de la línea de base se ven afectados por diferencias en la uniformidad y divergencia del haz.

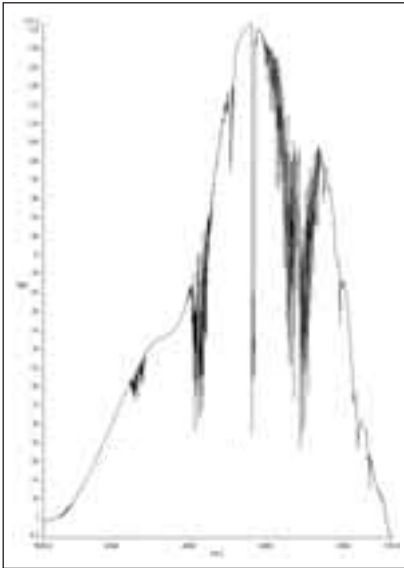
Figura 1. Supresión automática de las bandas espectrales debidas a las absorciones atmosféricas.



El sistema de corrección AVI permite asegurar que cada instrumento produce datos estándar. Garantiza la calibración en longitud de onda, aunque se cambie la fuente o el láser, la forma del perfil de los espectros y la exactitud en la ordenada.

La trazabilidad del aparato se consigue utilizando una celda sellada, con-

Figura 2. Sin compensación atmosférica.

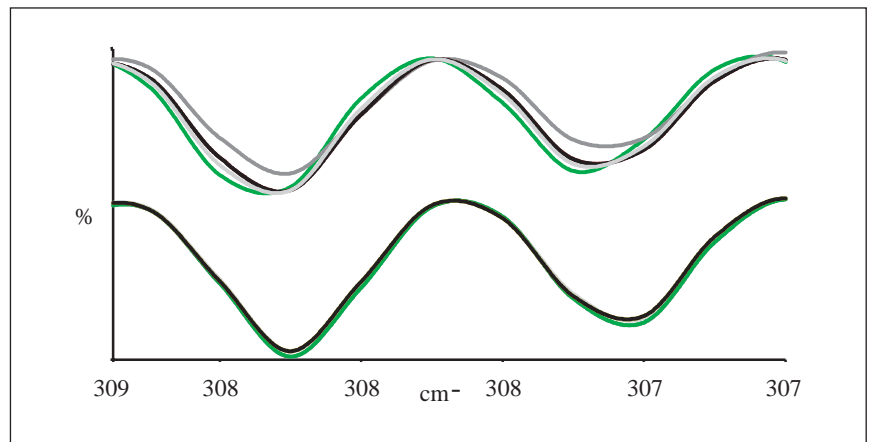


teniendo un estándar absoluto (metano), situada en la rueda de filtros del instrumento. Durante la calibración se registra el espectro del metano y se calcula la transformación que logra la respuesta teórica. Esta transformación es posteriormente aplicada a todos los datos obtenidos.

Los métodos de análisis cuantitativo desarrollados en espectrofotómetros provistos de AVI se pueden transferir a otros instrumentos que utilicen dicho sistema, consiguiendo una importante mejora en la calidad de los resultados.

El diagrama de la figura 3 muestra, en la parte superior, la medida común del espectro del metano a 4 cm^{-1} de resolución, y en la parte inferior, la misma

Figura 3.



medida realizada con AVI, que mejora el SEP (standard error of prediction) del análisis cuantitativo.

Resumen de condiciones instrumentales

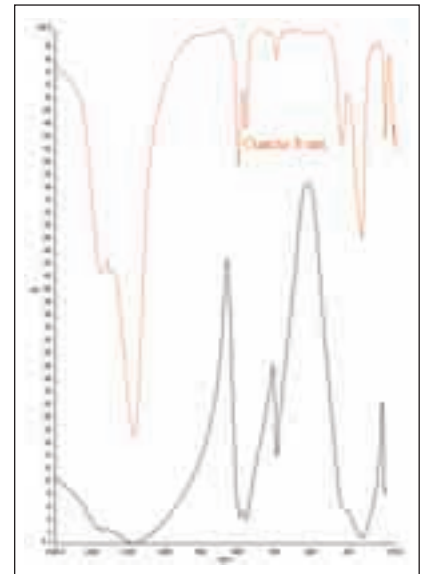
- Detector: MIRTGS.
- Resolución: 4 cm^{-1} .
- Fuente: MIR
- Apodización: Strong.
- Beamsplitter: optKBr.
- Velocidad OPD: 0,20 cm/seg.
- B-stop: 21,20 mm.
- J-stop: 12,50 mm.

El procedimiento de análisis de sílice cristalina en fracción respirable por FTIR/lectura directa descrito a continuación, se basa en las siguientes consideraciones:

MUESTRA CON CICLÓN

La muestra tomada con ciclón proporciona un tamaño de partícula apropiado. Para determinar por espectrofotometría IR la cantidad de cuarzo presente en las muestras debe tenerse en cuenta el tamaño de las partículas de SiO_2 . Aquellas que presentan un tamaño entorno a tres micrómetros producen bandas mucho más intensas que las de 10 micrómetros. Este hecho influye significativamente en el límite de detección (Fig. 4).

Figura 4.



La norma UNE-EN 481, elaborada por el Comité Técnico CEN/TC 137 «Evaluación de la exposición en el lugar de trabajo», define convenios para el muestreo de aerosoles según el tamaño de las partículas, relacionan-



Operario haciendo un «perpiaño» (losa rectangular de grandes dimensiones).

do su diámetro aerodinámico con las fracciones que deben recogerse. Dichas fracciones representan la penetración en las distintas zonas del tracto respiratorio. La toma de muestras siguiendo estos convenios exhibe la mejor concordancia entre la concentración medida y el riesgo de enfermedad.

En la Tabla 1 puede apreciarse cómo el porcentaje de partículas sobre la cantidad total de aerosol y su diámetro, recogidas siguiendo esta norma, se ajustan a las necesidades del análisis cuantitativo por espectrofotometría infrarroja.

TABLA 1.

Convenio para la fracción respirable UNE-EN 481	
% Aerosol total	Diámetro um
100,0	0
97,1	1
91,4	2
73,9	3
50,0	4
30,0	5
16,8	6
9,0	7
4,8	8
2,5	9
1,3	10

Espectro IR

Se obtiene el espectro IR de cada membrana antes y después de la toma de muestras. La resta de ambos espectros pone de manifiesto el espectro del contaminante.

En la figura 5 se muestra el espectro IR de una membrana de PVC entre 1300 y 400 cm^{-1} , antes y después de ser muestreada. En la figura 6 aparece la resta de los espectros mostrados en la figura 5, manifestándose claramente el espectro de la sílice cristalina. La matriz es talco y carbón (muestra 142_1m de la Tabla 2).

Manipulación

No se precisa manipulación adicional de la muestra. La membrana muestreada se extrae del portafiltras y se sitúa en el compartimento de muestras del espectrofotómetro.

Lectura de la totalidad de la muestra

Se lee la totalidad de la superficie de la membrana que contiene la muestra. Las muestras sólidas preparadas por el método habitual de la pastilla de KBr se colocan, al ser homogéneas, en el punto más intenso del haz de radiación infrarroja (foco). Las membranas muestreadas con un separador de partículas presentan una distribución irregular de materia particulada. Si éstas

Figura 5.

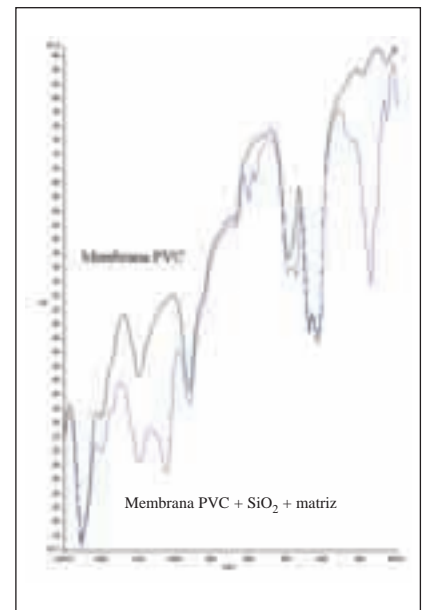
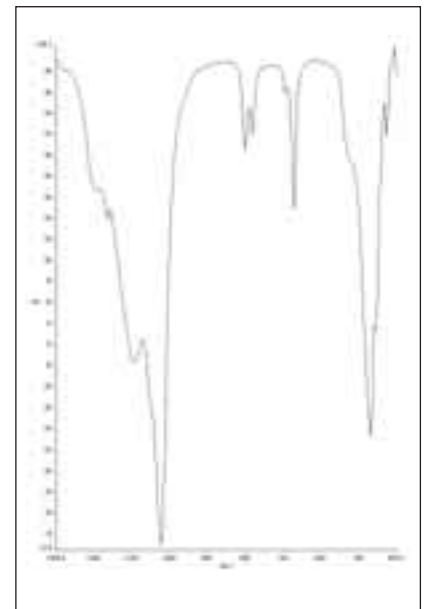
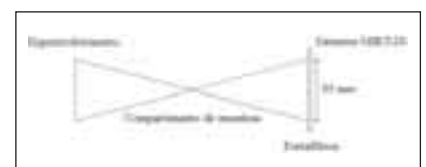


Figura 6.



se sujetan en un portafiltras de 35 mm de diámetro, junto a la ventana del detector, del mismo tamaño, la radiación infrarroja incide sobre la totalidad del área eficaz de la membrana de 37 mm (Fig. 7).

Figura 7.



Vista panorámica de las cintas de alimentación del molino.

TABLA 2. Datos experimentales.

Muestra	A corregida 800 cm ⁻¹	F	Membrana mg SiO ₂	Pastilla mg SiO ₂	AIHA PAT mg SiO ₂	Matriz
131_1 m	0,01296	5,1	0,0486		0,0502	Talco
131_1 p	0,06580			0,0494		
131_2 m	0,02638	4,6	0,0990		0,0750	Talco
131_2 p	0,12156			0,0912		
131_3 m	0,03180	4,5	0,1193		0,1064	Talco
131_3 p	0,14245			0,1069		
131_4 m	0,03917	3,8	0,1470		0,1106	Talco
131_4 p	0,14987			0,1125		
132_1 m	0,01640	6,1	0,0615		0,0638	Talco/carbón
132_1 p	0,09950			0,0747		
132_2 m	0,02990	5,0	0,1122		0,0896	Talco/carbón
132_2 p	0,14960			0,1123		
132_3 m	0,03790	5,7	0,1422		0,1179	Talco/carbón
132_3 p	0,21430			0,1609		
132_4 m	0,01570	5,9	0,0589		0,0683	Talco/carbón
132_4 p	0,09260			0,0695		
133_1 m	0,01735	5,0	0,0651		0,0588	Talco
133_1 p	0,08649			0,0649		
133_2 m	0,02283	4,6	0,0857		0,0865	Talco
133_2 p	0,10493			0,0788		
133_3 m	0,02573	5,5	0,0966		0,0917	Talco
133_3 p	0,14104			0,1059		
133_4 m	0,03991	5,1	0,1498		0,1236	Talco
133_4 p	0,20501			0,1539		
134_1 m	0,02076	4,9	0,0779		0,0663	Carbón
134_1 p	0,10274			0,0771		
134_2 m	0,02232	5,5	0,0837		0,0876	Carbón
134_2 p	0,12302			0,0923		
134_3 m	0,03535	5,3	0,1327		0,1160	Carbón
134_3 p	0,18662			0,1401		
134_4 m	0,03528	5,3	0,1324		0,1152	Carbón
134_4 p	0,18565			0,1393		
135_1 m	0,02581	4,2	0,0968		0,0880	Calcita
135_1 p	0,10957			0,0822		
135_3 m	0,02484	5,8	0,0932		0,0915	Calcita
135_3 p	0,14337			0,1076		
135_4 m	0,02700	4,7	0,1013		0,0803	Calcita
135_4 p	0,12708			0,0954		
136_1 m	0,01788	5,7	0,0671		0,0709	Talco/carbón
136_1 p	0,10198			0,0765		
136_2 m	0,02101	4,5	0,0789		0,0814	Talco/carbón
136_2 p	0,09448			0,0709		
136_3 m	0,03182	5,7	0,1194		0,1227	Talco/carbón
136_3 p	0,18291			0,1373		
136_4 m	0,03869	5,7	0,1452		0,1452	Talco/carbón
136_4 p	0,21905			0,1644		
138_1 m	0,01458	5,5	0,0547		0,0601	Carbón
138_1 p	0,07959			0,0597		
138_2 m	0,01928	5,0	0,0724		0,0860	Carbón
138_2 p	0,09705			0,0728		
138_3 m	0,03210	4,8	0,1205		0,1147	Carbón
138_3 p	0,15286			0,1147		
138_4 m	0,02551	5,0	0,0958		0,1038	Carbón
138_4 p	0,12820			0,0962		
139_1 m	0,03929	3,5	0,1474		0,1185	Calcita
139_1 p	0,13820			0,1037		
139_2 m	0,03272	3,6	0,1228		0,1036	Calcita

Las muestras se analizan obteniendo el espectro IR directamente de la membrana, muestreada con un ciclón que cumpla con la UNE-EN 481 y se cuantifica con una recta de calibrado construida con patrones de cuarzo (SRM) en pastillas de KBr.

RESULTADOS

Se han registrado, según se describió anteriormente, el espectro IR de cada uno de los 49 filtros de PVC de una serie perteneciente al control de calidad AIHA PAT PROGRAM, recibidos a lo largo de los últimos cuatro años, así como el de sus correspondientes pastillas de KBr. Al no disponer del espectro inicial de las membranas se ha empleado en su lugar el obtenido de la muestra «blanco» que acompaña a cada lote.

Según recoge CNR Rao, ya en 1960 W. M. Tuddenham y R. P. J. Lyon adoptan 800 cm⁻¹ como longitud de onda analítica para cuantificar cuarzo en polvos industriales. Posteriormente, en 1971, A. H. Gillieson y D. M. Ferrell describen el doblete de la banda de tensión Si-Si del cuarzo, que aparece entre 800 y 780 cm⁻¹, como la zona con menor presencia de interferencias.

En la Tabla 2, datos experimentales, se presenta, para cada una de las 49 muestras antes citadas, la cuantificación de la sílice cristalina, empleando la absorbancia corregida de la banda de 800 cm⁻¹, directamente en la membrana de PVC y en su correspondiente pastilla. **F** es el cociente entre ambos valores de absorbancia.

Los mg de SiO₂ en las pastillas de KBr se han calculado interpolando las absorbancias corregidas de cada una de las muestras en una recta de calibrado construida con cuarzo SRM 1878 a suministrado por el NIST y cuya granulometría se expone en la Tabla 3.

TABLA 3.

% aerosol total	Tamaño partícula um
10	0,95
25	1,17
50	1,59
75	2,48
90	3,78

Los mg de SiO₂ en las membranas de PVC se han determinado aplicando la siguiente expresión:

$$\text{mg SiO}_2 (\text{membrana PVC}) = M * F_p * A_c$$

siendo M la pendiente de la recta de calibrado antes citada; F_p, el valor medio de los cocientes F, y A_c, la absorbancia corregida de la banda de 800 cm⁻¹.

En la gráfica 1 aparecen las correlaciones de las series «mgSiO₂/membrana PVC» «mgSiO₂/pastilla KBr».

La gráfica 2 presenta la correlación entre ambas series «mgSiO₂/membrana PVC» y «mgSiO₂/pastilla KBr» respecto de los valores de referencia correspondientes.

CONCLUSIONES

La viabilidad del método analítico descansa, por un lado, en el diseño óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum GX y, por otro, en el empleo de material de referencia certificado para preparar los patrones.

La materia particulada muestreada con un selector de tamaño de partículas que cumpla con UNE/EN 481 presenta una distribución granulométrica óptima para su análisis por FTIR.

Los resultados obtenidos a partir de la lectura directa de las membranas de PVC y de las pastillas de KBr muestran una correlación similar con los valores de referencia y, entre sí, se ajustan prácticamente a la función $y = x$ ($R^2 = 0,85$). Los resultados de lectura directa satisfacen los controles de calidad nacionales e internacionales.

En presencia de sílice cristalina, el espectro infrarrojo obtenido como diferencia entre los espectros de una membrana de PVC antes y después

TABLA 2. Datos experimentales (continuación).

Muestra	A corregida 800 cm ⁻¹	F	Membrana mg SiO ₂	Pastilla mg SiO ₂	AIHA PAT mg SiO ₂	Matriz
139_2 p	0,11716			0,0879		
139_3 m	0,01939	4,1	0,0728		0,0695	Calcita
139_3 p	0,07923			0,0595		
139_4 m	0,03514	4,4	0,1319		0,0849	Calcita
139_4 p	0,15491			0,1163		
141_1 m	0,03692	5,0	0,1385		0,1302	Talco
141_1 p	0,18481			0,1387		
141_2 m	0,01875	5,6	0,0704		0,0775	Talco
141_2 p	0,10494			0,0788		
141_3 m	0,02707	5,6	0,1016		0,0990	Talco
141_3 p	0,15135			0,1136		
141_4 m	0,03404	5,3	0,1278		0,1395	Talco
141_4 p	0,18024			0,1353		
142_1 m	0,03775	5,0	0,1417		0,1313	Talco/carbón
142_1 p	0,18697			0,1403		
142_2 m	0,01153	5,7	0,0433		0,0480	Talco/carbón
142_2 p	0,06563			0,0493		
143_1 m	0,03392	4,9	0,1273		0,1165	Carbón
143_1 p	0,16557			0,1243		
143_2 m	0,02086	5,1	0,0783		0,0719	Carbón
143_2 p	0,10540			0,0791		
143_3 m	0,03385	5,1	0,1270		0,1170	Carbón
143_3 p	0,17185			0,1290		
143_4 m	0,01015	5,0	0,0381		0,0383	Carbón
143_4 p	0,05060			0,0380		
144_1 m	0,02823	4,6	0,1060		0,0837	Calcita
144_1 p	0,12936			0,0971		
144_2 m	0,02763	4,5	0,1037		0,0763	Calcita
144_2 p	0,12526			0,0940		
144_3 m	0,03716	5,1	0,1395		0,1213	Calcita
144_3 p	0,19112			0,1435		
144_4 m	0,02763	5,0	0,1037		0,0804	Calcita
144_4 p	0,13825			0,1038		
145_1 m	0,02175	5,4	0,0816		0,0944	Talco
145_1 p	0,11842			0,0889		
145_2 m	0,01930	5,2	0,0724		0,0836	Talco
145_2 p	0,10037			0,0753		
145_3 m	0,01313	5,4	0,0493		0,0533	Talco
145_3 p	0,07095			0,0533		
145_4 m	0,03847	5,2	0,1444		0,1154	Talco
145_4 p	0,20022			0,1503		
Media	Fp	5,0	Std Desv	0,61		

de ser muestreada exhibe, en la zona 800-780 cm⁻¹, bandas agudas e intensas. En una serie de 80 espectros obtenidos como diferencia de membranas de PVC sin muestrear se ha calculado el triple del ruido electrónico como límite de detección instrumental.

$$\text{LD mg SiO}_2 (\text{membrana PVC}) = M * F_p * 3 * A_{c\text{media}} = 0,0004$$

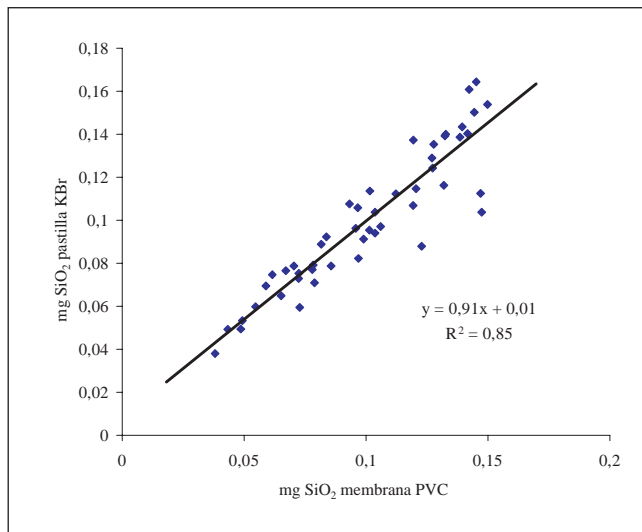
siendo A_{cmedia} el valor medio de la altura corregida a 800 cm⁻¹ correspondiente a los 80 espectros antes mencionados.

En última instancia, el límite de detección dependerá del material de referencia empleado en la elaboración de las pastillas de KBr, de la relación señal/ruido del espectrofotómetro FTIR y, en las muestras de campo, del grado de interferencia proveniente de otros minerales.

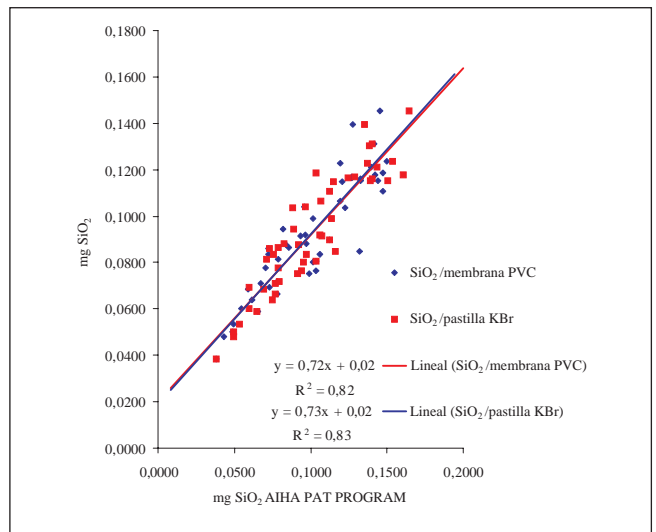
Con este procedimiento se minimiza la variabilidad que afecta a los resultados, derivada de la manipulación de las muestras por distintos analistas y se reduce de forma significativa el tiempo de análisis.

Finalmente, al tratarse de una técnica

Gráfica 1.



Gráfica 2.



Certificado del premio.

ca analítica no destructiva, permitiría aplicar un control de calidad con muestras rotativas (todos los participantes analizan las mismas muestras en distintos momentos) en lugar del esquema tradicional realizado con muestras distribuidas (todos los participantes analizan «muestras iguales» en el mismo período de tiempo).

BIBLIOGRAFÍA

- UNE EN 481: Atmosferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles. AENOR, 1995.
- Spectrum 2000 User's Reference*: Perkin Elmer Infrared Spectroscopy Business, Beaconsfield. England, 1997.
- Atmospheric Compensation and Absolute Virtual Instrument (AVI) for the Spectrum GX*: Perkin Elmer Instruments, Beaconsfield. England, 2000.
- RAO (1963): CNR, Chemical applications of IR spectroscopy. Academic Press. Londres.
- TUDDENHAN, W. M., y LYON, R. J. P. (1960): *Anal. Chem.*, **32**, 1630.
- GILLIESON, A. H., y FARRELL, D. M. (1971): *Canadian Spectroscopy*, 21.
- GÖRNER P., y otros (2001): «Study of Fifteen Respirable Aerosol Samplers Used in Occupational Hygiene». *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 45, No. 1, pp 43-54.
- NIST (1999): *Standard Reference Material*, 1878a. Gaithersburg, MD.
- REGLAMENTO GENERAL DE NORMAS BÁSICAS DE SEGURIDAD MINERA: Real Decreto 863/1985.
- Instrucción Técnica Complementaria 07.01.04. Condiciones ambientales en minería a cielo abierto. *BOE*, n.º 260, de 30 de octubre de 1991.
- Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España*, 2001-2002. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.