



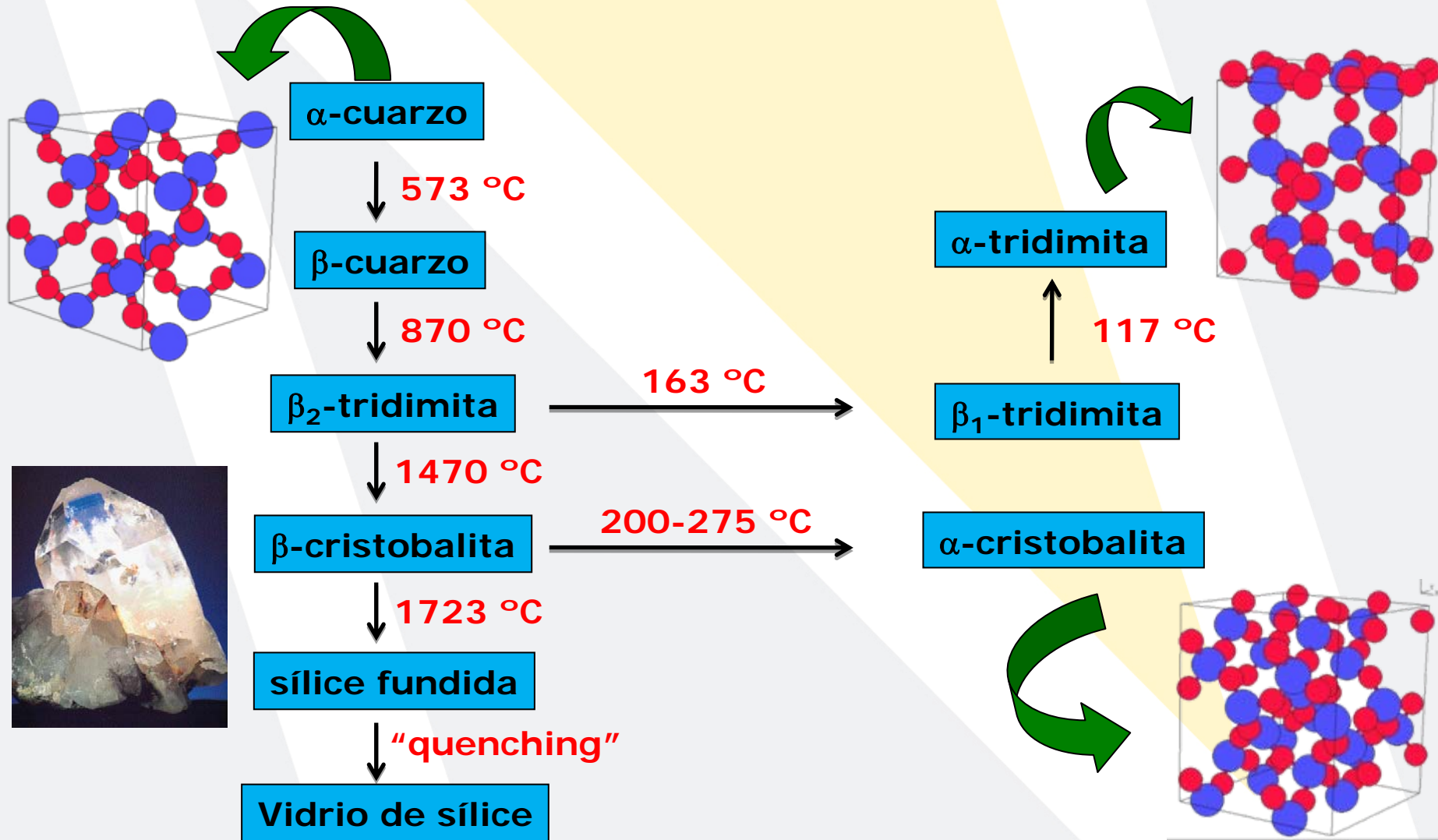
INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS

Norma UNE-EN 689:2019 y exposición a sílice cristalina respirable

Muestreo de SCR y análisis de laboratorio

Pablo Fernández Rodríguez
Dr. Química
Jefe Laboratorio D. Técnico INS

Polimorfos y estabilidad de la sílice cristalina



LEGISLACIÓN

- ❖ RD 374/2001: Límites de exposición profesional para agentes químicos en España

0,05 mg/m³ cuarzo (*)

0,05 mg/m³ cristobalita

(*) I.T.C. 2.0.02
0,1 mg/m³ cuarzo

RD 1154/2020

0,05 mg/m³ SCR

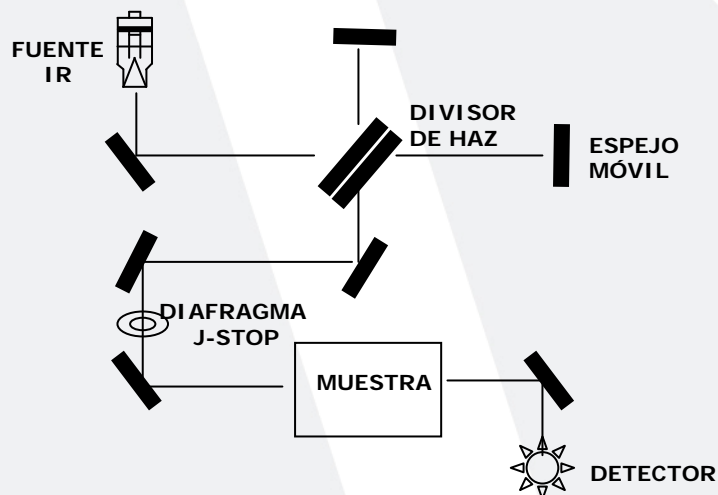
(Disposición transitoria: 0,1 mg/m³
hasta 31/12/2021)

TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA DETERMINACIÓN DE SCR

IR

Ecuación Beer – Lambert

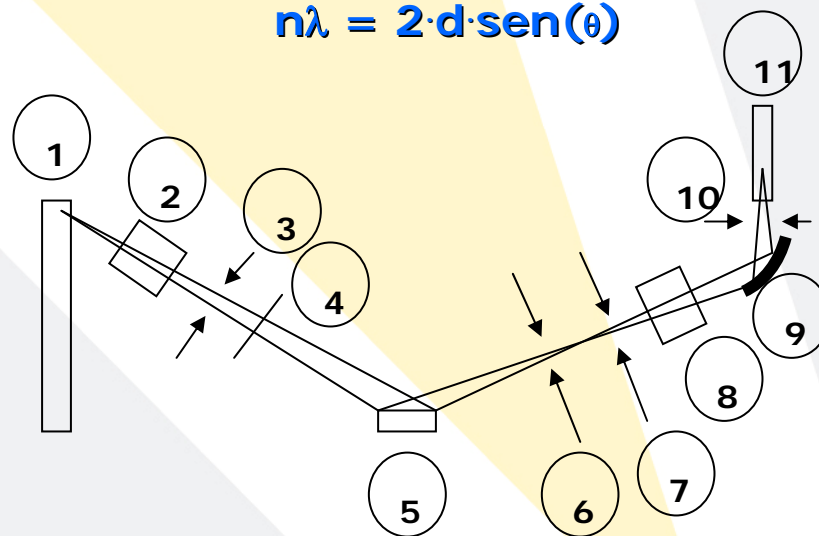
$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$



DRX

Ley de Bragg

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$$



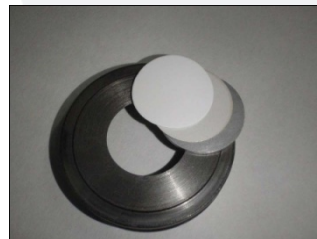
Sistema óptico Bragg_Brentano: 1, Fuente de Rayos X; 2, Rendija Soller 0,04°; 3, Rendija programable de divergencia; 4, Máscara; 5, Muestra; 6, Rendija "anti-scatter"; 7, Rendija programable de recepción; 8, Rendija Soller 0,04°; 9, Monocromador de grafito curvo; 10, Rendija de monocromador; 11, Detector.



DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)



- ❖ Puede distinguir polimorfos
- ❖ Respuesta dependiente del tamaño de partícula
- ❖ Interferencias de otros minerales pueden ser corregidas empleando sus líneas secundaria/terciaria
- ❖ Herramienta muy poderosa en análisis cualitativo
- ❖ Relativamente cara
- ❖ Requiere formación especializada del analista





INFRARROJO

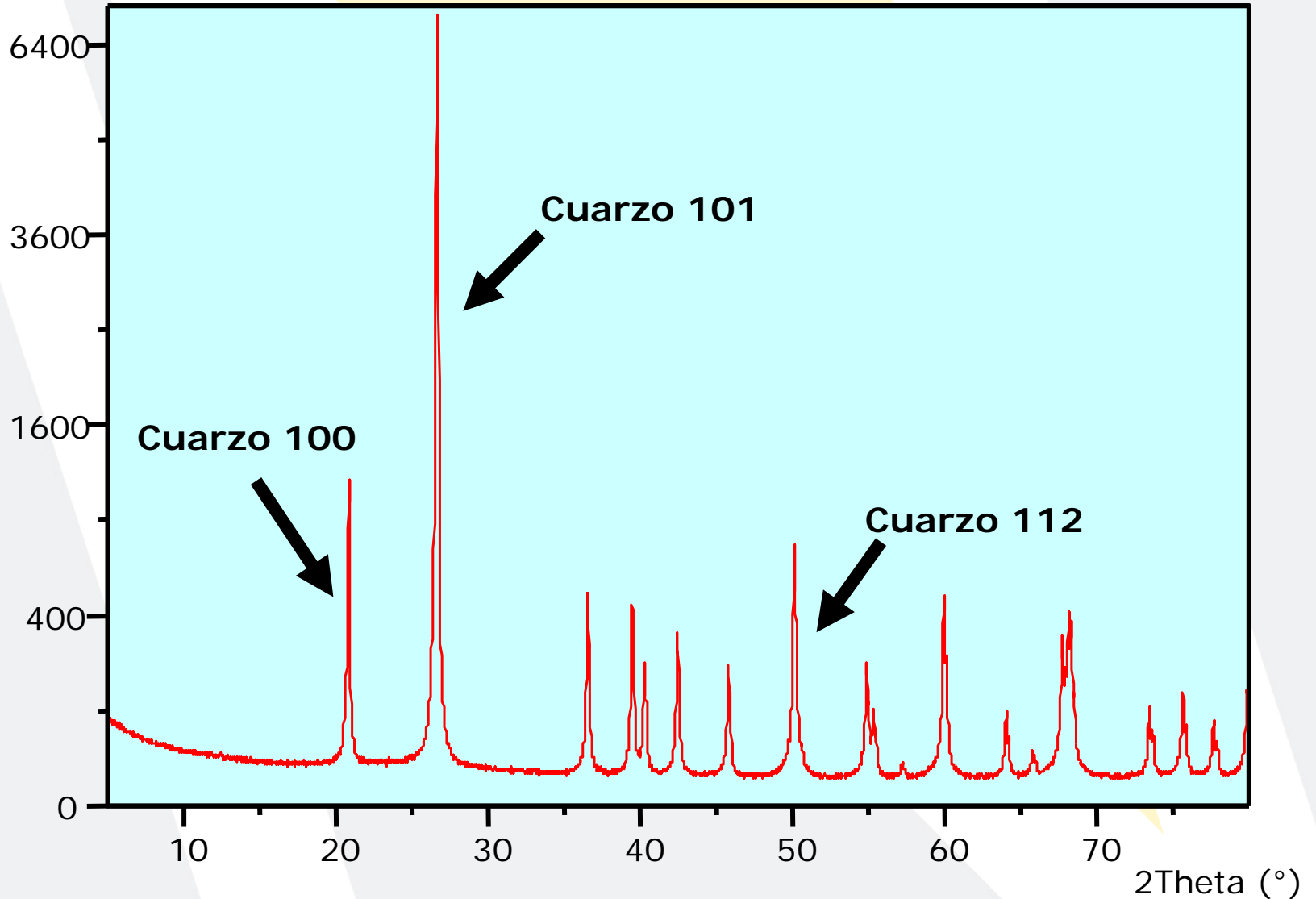
- ❖ Excelente en matrices simples como carbón
- ❖ Difícil de distinguir los polimorfos
- ❖ Respuesta dependiente del tamaño de partícula
- ❖ Interferencias de otros minerales
- ❖ Relativamente barato
- ❖ Técnica familiar para la mayoría de analistas



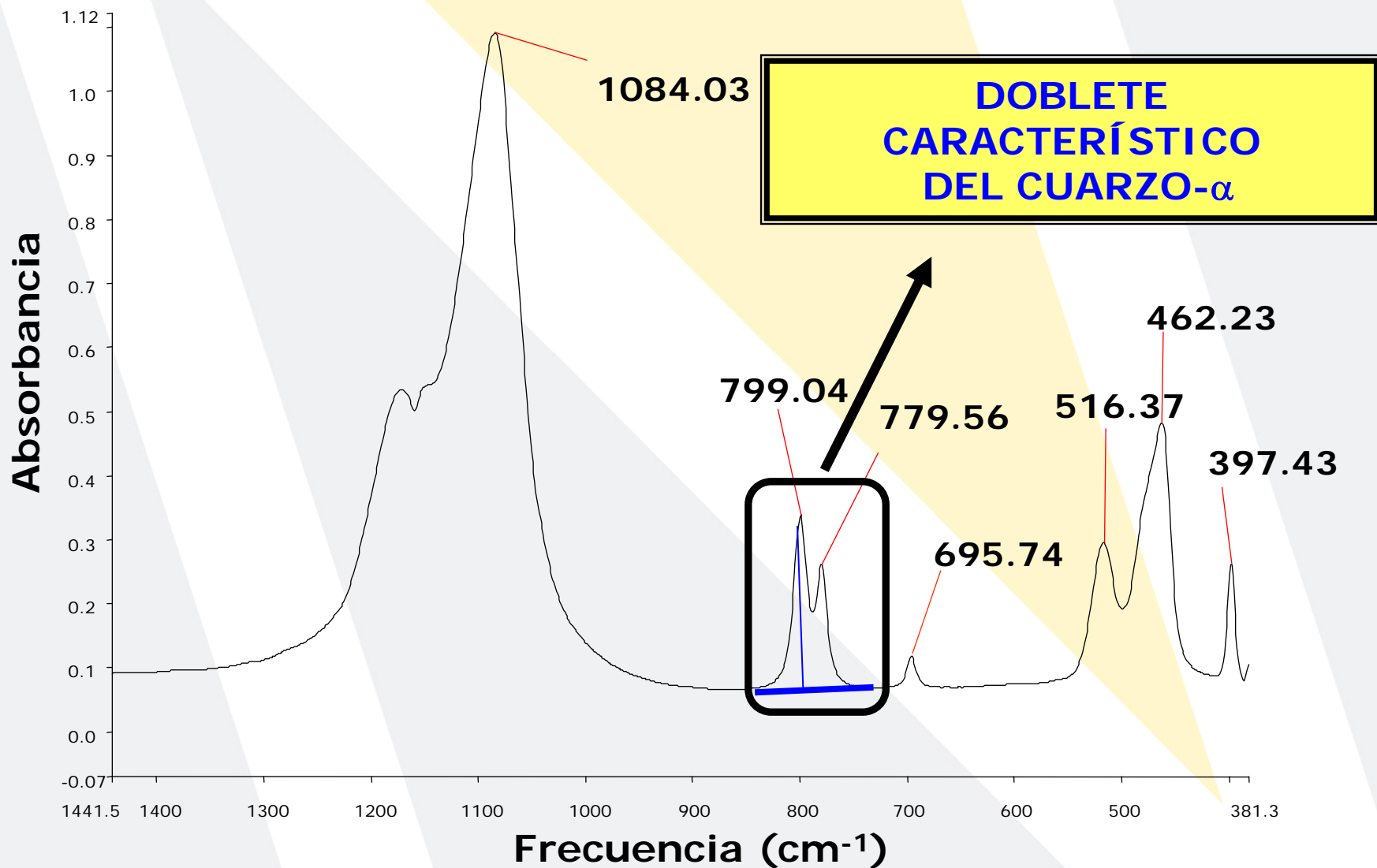


DRX: DIFRACTOGRAMA DE CUARZO

Intensity (cps)



ESPECTRO IR DE CUARZO





ESPECTRO IR DE CUARZO

Banda de absorción típica de silicatos (enlaces Si-O)

1084.03

Bandas de absorción de numerosos compuestos inorgánicos y problemas de resolución para el detector IR

Banda de absorción típica de feldspatos (sódico-cálcicos y potásicos)

Absorbancia

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
-0.07

1441.5 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 500 381.3

Frecuencia (cm⁻¹)

799.04

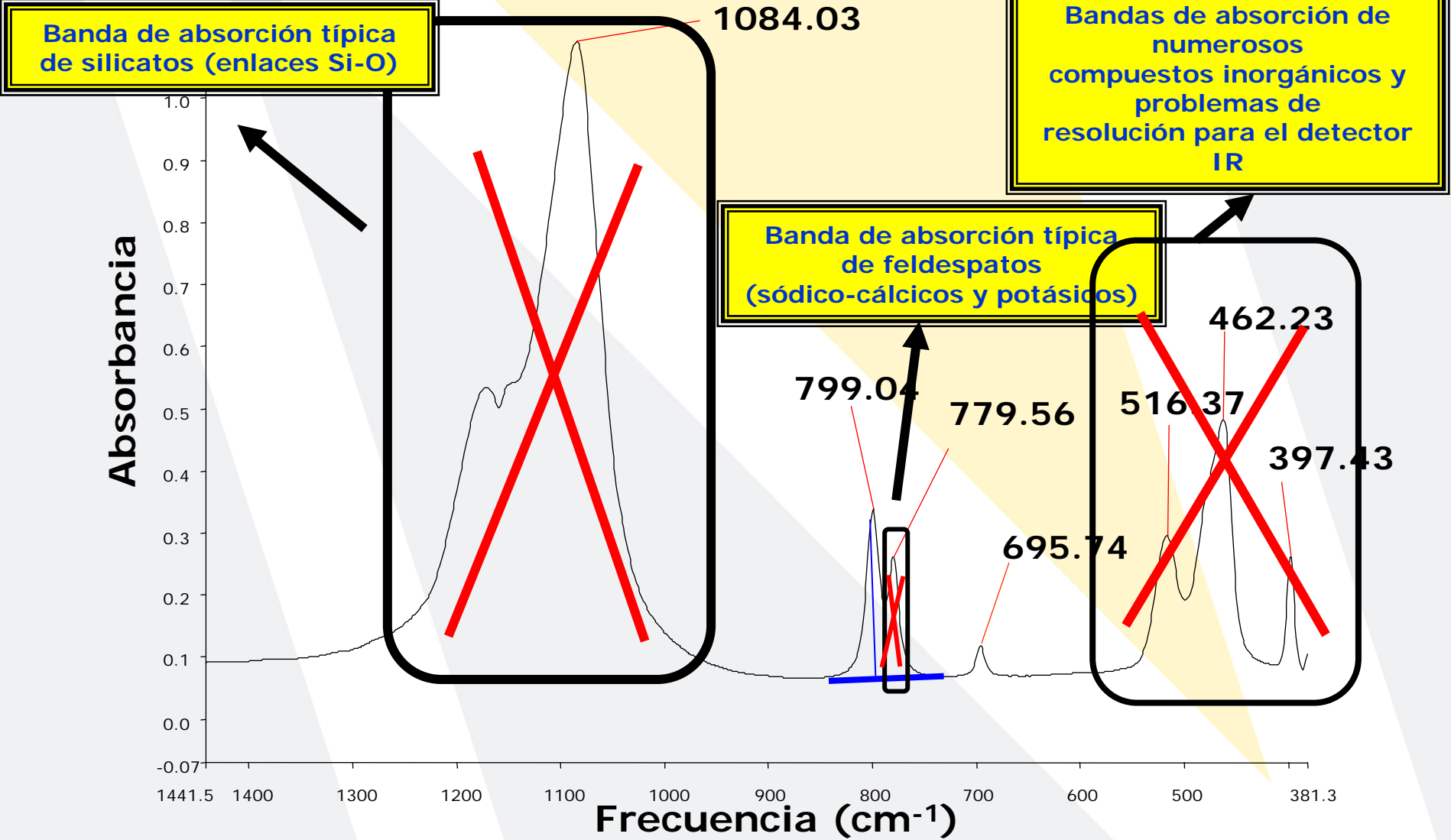
779.56

695.74

516.37

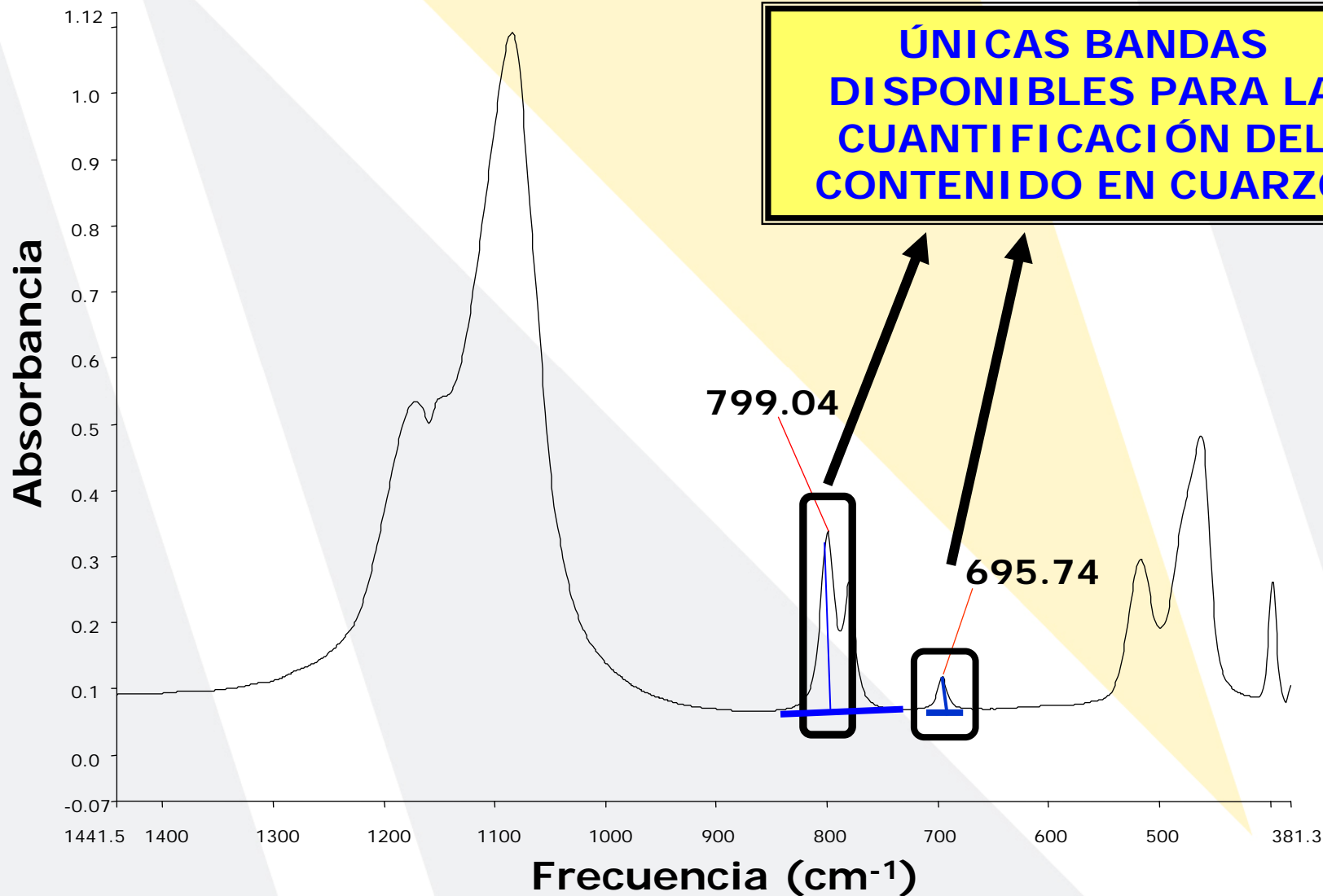
462.23

397.43





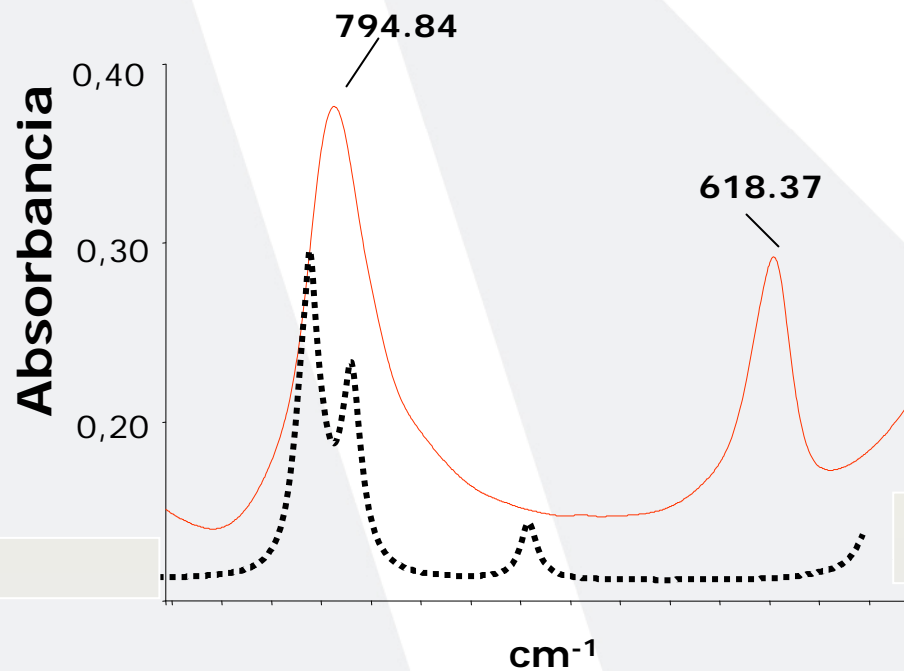
ESPECTRO IR DE CUARZO



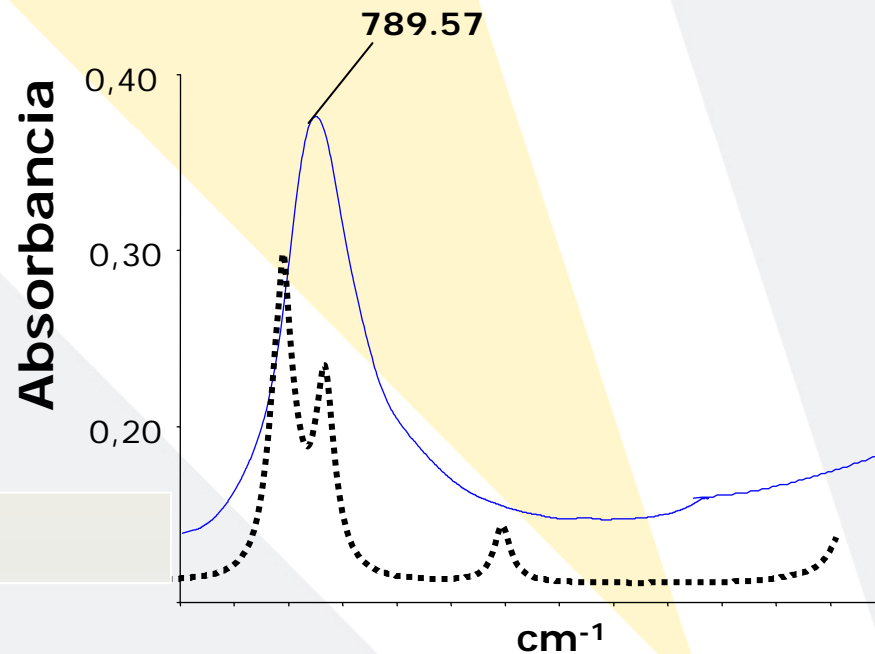


ESPECTRO FTIR: CRISTOBALITA¹ / TRIDIMITA²

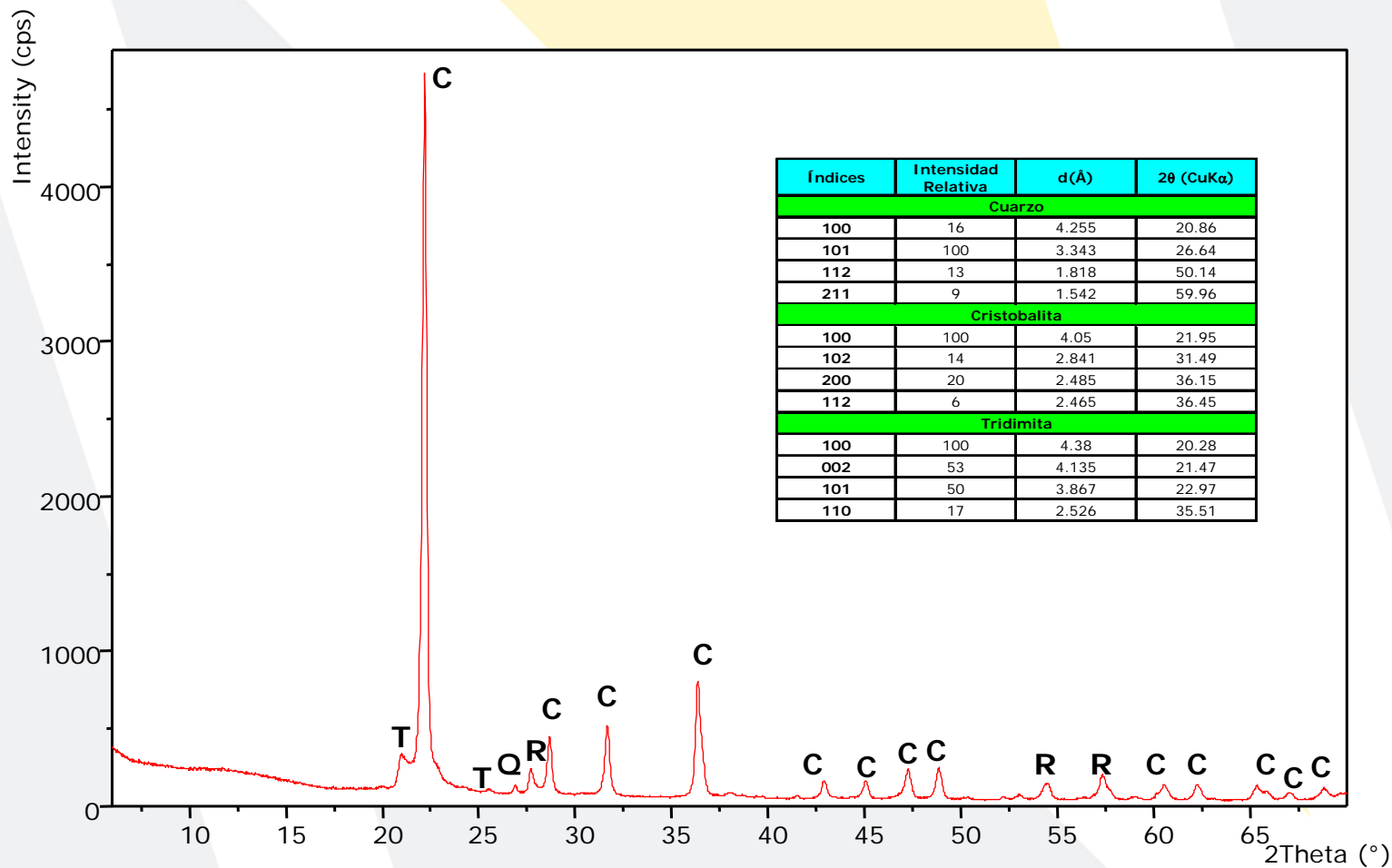
(1)



(2)



Difractograma de un aglomerado de cuarzo: cristobalita (C; 77%), tridimita (T; 14%), rutilo (R;7%) y cuarzo (Q; 2%)





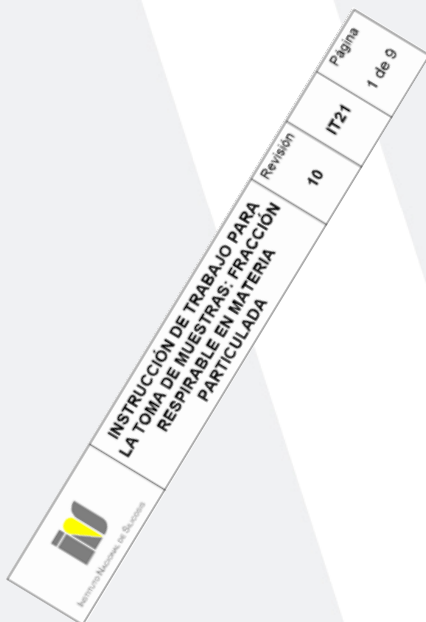
Comparación de métodos analíticos

	INSTRUCCIÓN DE TRABAJO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÍLICE CRISTALINA RESPIRABLE POR IR	Revisión 13	IT05	Página 1 de 14
--	---	----------------	------	-------------------



	INSTRUCCIÓN DE TRABAJO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN CUARZO ALFA RESPIRABLE Y CRISTOBALITA ALFA RESPIRABLE POR DRX	Revisión 19	IT10	Página 1 de 17
--	---	----------------	------	-------------------

	INS-IT05 (FTIR)	INS-IT10 (DRX)
Muestreo	IT21: SIMPEDS 2,2 l/min	
Soporte de muestreo	Filtro PVC 37 mm; 5 µm	
Preparación de muestra	Calcinación en horno de mufla a 800°C	
Patrón de calibración	NIST 1878a	NIST 1878a
Intervalo de aplicación	3-500 µg	10-500 µg
LOC (masa SiO ₂ /filtro)	3 µg	10 µg (*)
Exactitud	>95%	>95%
Precisión	<15%	<15%



(*) El límite de cuantificación está calculado para las reflexiones más intensas de cuarzo y cristobalita. En presencia de otras fases cristalinas interferentes los LOC empeorarían.



DRX vs FTIR

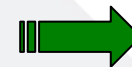
- ❖ La técnica DRX es considerada como la “técnica de referencia” para la determinación de SiO₂ cristalina respirable.^[1]
- ❖ **OBLIGATORIAMENTE** debería ser empleada en las siguientes casos:
 - ✓ Presencia de cristobalita o tridimita.
 - ✓ Muestras que contengan sílice amorfa.
 - ✓ Muestras que hayan sido sometidas a procesos a alta temperatura: industria de refractarios, fundiciones....
 - ✓ Molibdatos y wolframatos.
 - ✓ **AGLOMERADOS DE CUARZO.**

^[1] “An international comparison of the crystallinity of calibration materials for the analysis of respirable α-quartz using X-ray diffraction and a comparison with results from the infrared KBr disc method” (Ann. Occup. Hyg 2009, 53, 639-649)

Cálculo de la concentración de SiO_2

- ❖ El Laboratorio aporta la masa de sílice cristalina contenida en el filtro de muestreo ($\text{mg SiO}_2/\text{filtro}$)
- ❖ El higienista aporta el volumen muestreado (m^3) para la evaluación del puesto de trabajo
- ❖ La incertidumbre combinada de la concentración es la suma de las incertidumbres asociadas al análisis y al muestreo:

$$U = \sqrt{u_A^2 + u_{EM}^2 + u_{VM}^2 + u_{TR}^2 + u_{ALM}^2}$$



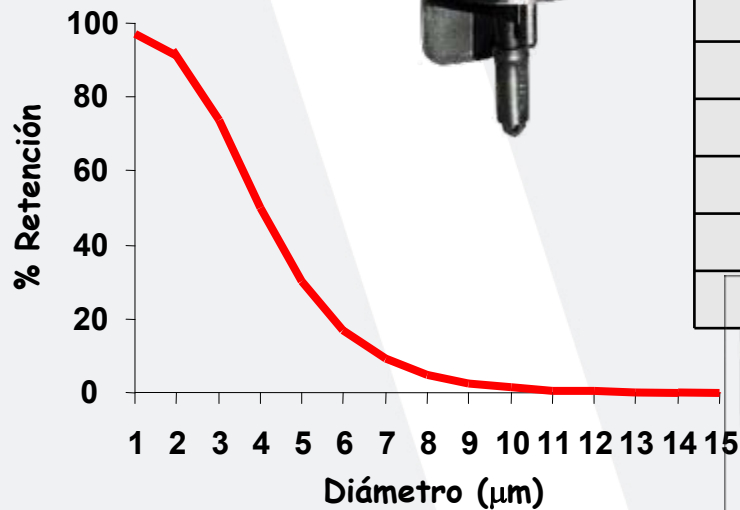
u_A = análisis
 u_{EM} = eficacia del muestreador
 u_{VM} = volumen de muestreo
 u_{TR} = transporte
 u_{ALM} = almacenamiento



Muestreadores de fracción respirable (CEN-TR 15230:2005)



UNE 481

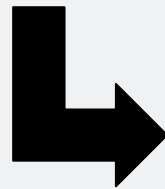


Muestreador	Caudal (l/min)	Elemento de retención	Fabricante
IOM - MULTIDUST	2	Filtro	SKC
SKC Ciclón europeo	3	Filtro	SKC
Simpeds	2,2	Filtro	Casella
Ciclón de aluminio	2,5	Filtro	SKC
Dorr - Oliver	1,7	Filtro	Panametrics
GS-1 GS-3	2 2,75	Filtro	SKC
Respicon	3,11	Filtro	Hund
GK 2.69	4,2	Filtro	BGI
PGP-FSP 2	2	Filtro	GSM
PGP-FSP 10	10	Filtro	GSM
CIP-10R	10	Espuma	Arelco



Requisitos analíticos para la determinación de SCR

- ❖ Norma UNE-EN 482: la incertidumbre expandida ($k=2$) debe ser igual o inferior al 30% entre 0,5 y 2 veces el VLA-ED y al 50% entre 0,1 y 0,5 VLA-ED.
- ❖ Norma UNE 689: para la evaluación de la conformidad se requiere poder medir concentraciones a nivel de 0,1 VLA-ED (3 muestras), 0,15 VLA-ED (4) ó 0,20 VLA-ED (5).



LOQ
V muestreado



Tiempo mínimo de muestreo para evaluación de la conformidad a nivel de 0,1 VLA-ED

$$t_{\min} = \frac{\text{LOQ} \times 1000}{0,1 \times \text{VLA} \times q}$$

Cambiar por 0,15/0,2 en caso de evaluar a nivel de 0,15 VLA-ED ó 0,2 VLA-ED

- t_{\min} : es el tiempo mínimo de muestreo en min
LOQ: límite de cuantificación analítico en mg
VLA: valor límite de SCR en mg/m³
q: caudal del muestreador a utilizar en l/min



Límite de cuantificación (LOQ) vs Límite de detección (LOD) (UNE-EN 1540)

❖ **LOQ: Cantidad menor de un analito que se puede cuantificar con un nivel de confianza dado**

-NOTA 1: El límite de cuantificación se puede calcular como diez veces la desviación típica de las medidas de un blanco.

-NOTA 2: El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral para garantizar la exactitud de la medida de una sustancia.

-NOTA 3: Con el LOQ determinado en un experimento de evaluación basado en 10 grados de libertad, la estimación de una cantidad al nivel del valor umbral del LOQ tiene una probabilidad del 95% de situarse dentro de un intervalo definido como $\pm 31\%$ alrededor del valor verdadero, con un nivel de confianza del 95% para la evaluación.

❖ **LOD: Cantidad menor de un analito que se puede detectar con un nivel de confianza dado.**

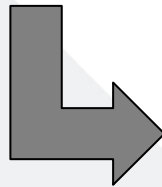
NOTA 1: El límite de detección se puede calcular como tres veces la desviación típica de las medidas de un blanco. Esto representa una probabilidad del 50% de que el analito no se detecte estando presente a la concentración del límite de detección.

NOTA 2: El LOD se puede utilizar como un valor umbral para afirmar la presencia de una sustancia con un nivel de confianza dado.



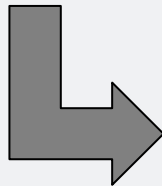
Límite de cuantificación (LOQ) vs Límite de detección (LOD)

- ❖ ANÁLISIS CUANTITATIVO: RESULTADO $<$ LOQ



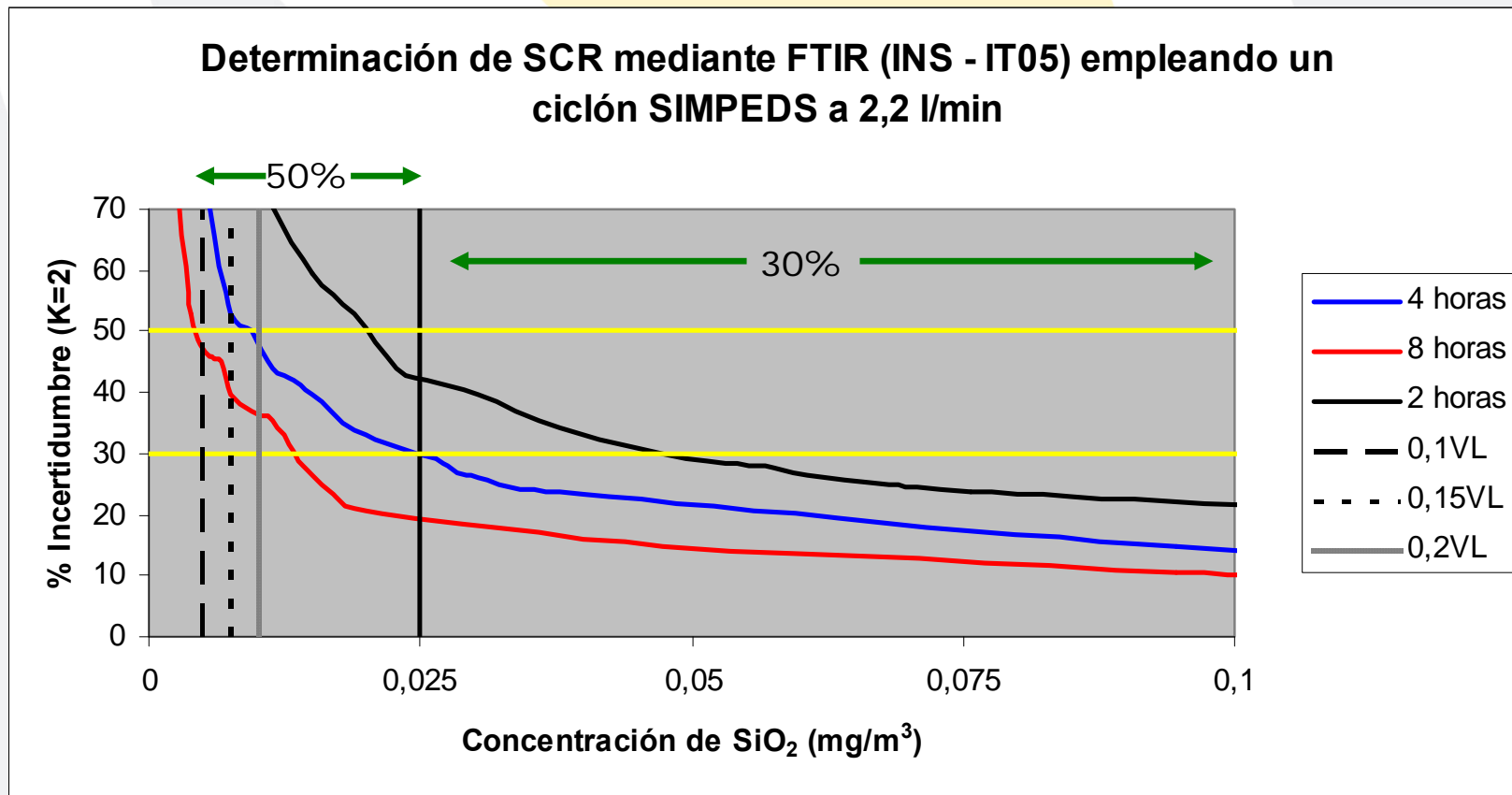
No significa que el agente químico esté PRESENTE

- ❖ ANÁLISIS CUALITATIVO: RESULTADO $<$ LOD “NO DETECTADO”



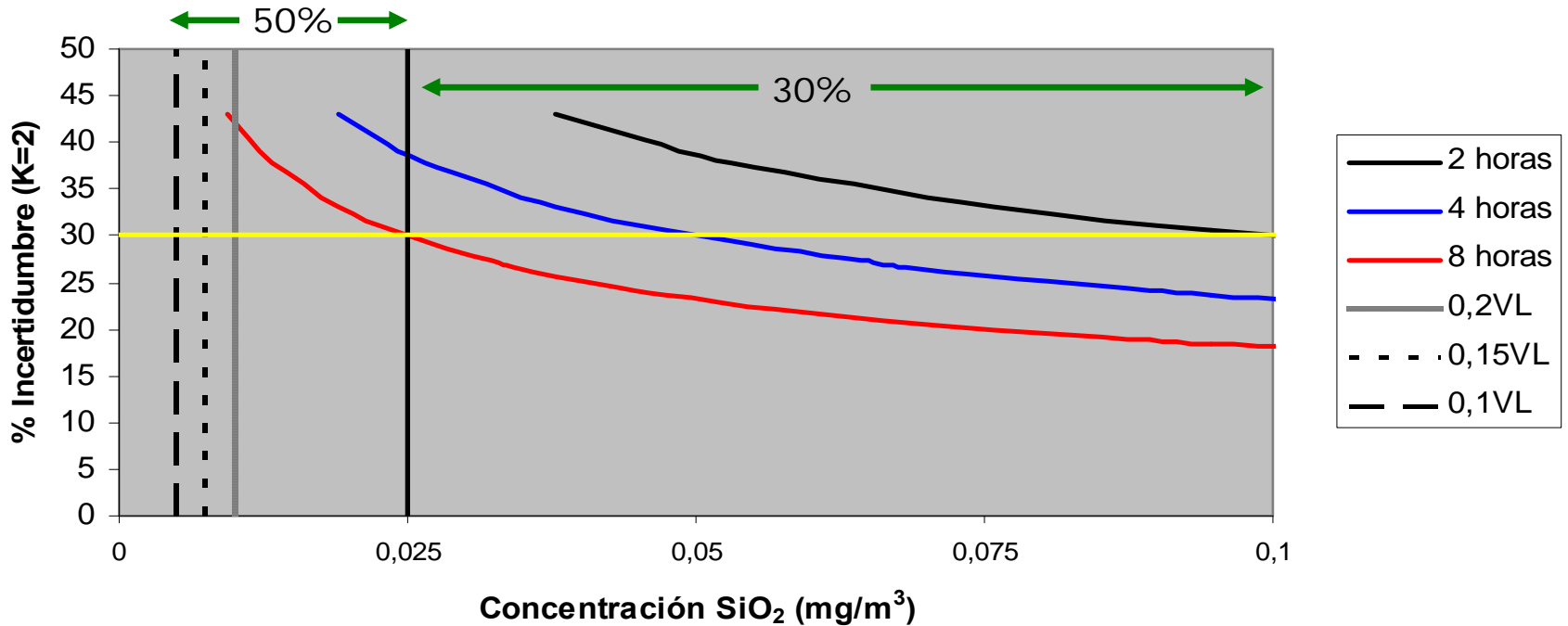
No significa AUSENCIA

Cumplimiento de la UNE-EN 482: FTIR



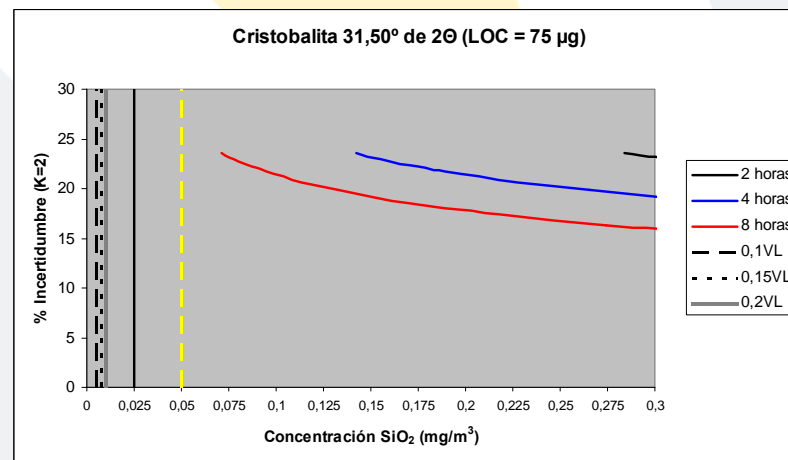
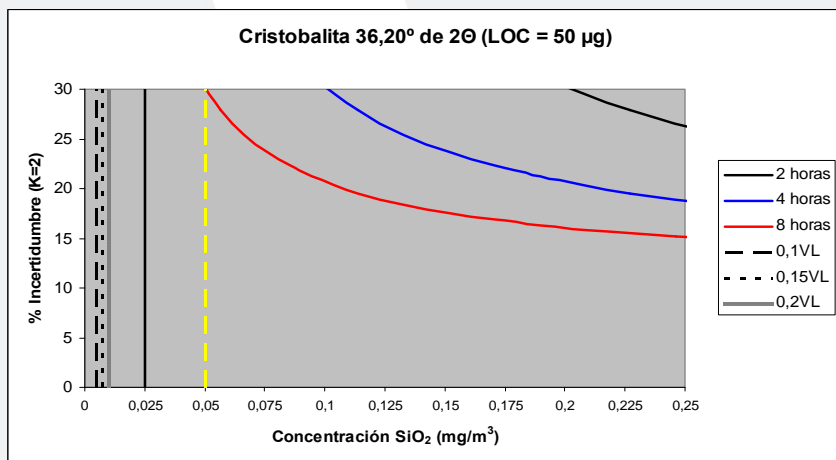
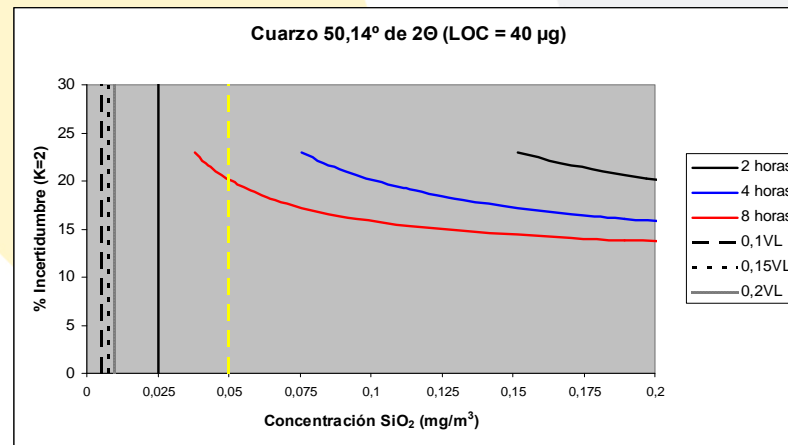
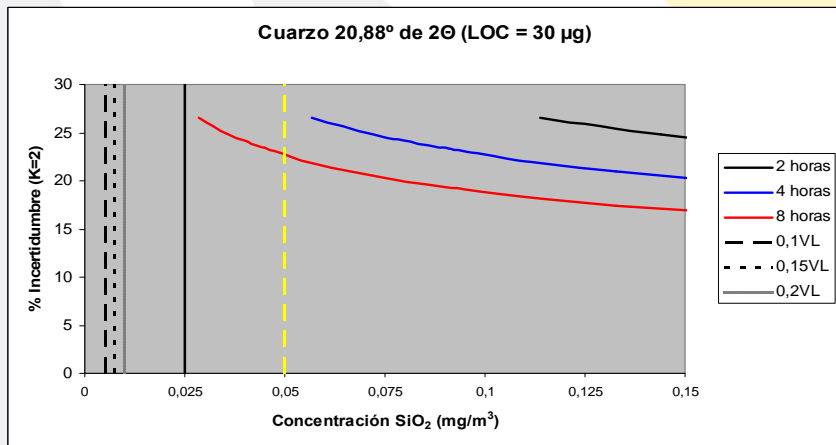
Cumplimiento de la UNE-EN 482: DRX (1)

Determinación de cuarzo/cristobalita mediante DRX (INS-IT10)
empleando ciclones tipo SIMPEDS (2,2 l/min) y sus reflexiones más
intensas (26,65° y 22,05° de 2 tetha)



Cumplimiento de la UNE-EN 482: DRX (2).

Empleo de reflexiones menos sensibles para cuarzo y cristobalita por problema de interferencias.





Viabilidad de los métodos analíticos para la evaluación de la exposición diaria (1)

	VLA-ED (mg/m ³)	1/10 VLA-ED (mg/m ³)	1/15 VLA-ED (mg/m ³)	1/20 VLA-ED (mg/m ³)	INS-IT05	INS-IT10
					LOC (µg/filtro)	LOC (µg/filtro)
Cuarzo	0,05	0,005	0,075	0,01	3	10/30/40
Cristobalita	0,05	0,005	0,075	0,01	-	10/50/75

Determinación de SCR empleando FTIR (INS-IT05)

Muestreador	Caudal (l/min)	0,1 VLA-ED Tiempo requerido	0,15 VLA-ED Tiempo requerido	0,2 VLA-ED Tiempo requerido
SIMPEDS	2,2	4h 32min	3h 2min	2h 16min
SKC	3	3h 20 min	2h 13 min	1h 40 min
GK 2,69	4,2	2h 23min	1h 35min	1h 11min
FSP 10	10	1h	40 min	30 min



Viabilidad de los métodos analíticos para la evaluación de la exposición diaria: DRX (2)

Determinación de cuarzo empleando DRX (INS-IT10)

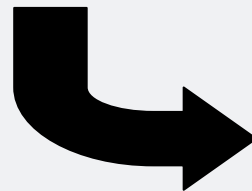
Muestreador	Caudal (l/min)	LOC	0,1 VLA-ED Tiempo requerido	0,15 VLA-ED Tiempo requerido	0,2 VLA-ED Tiempo requerido
SIMPEDS	2,2	10 µg	15h 9min	10h 6 min	7h 35min
		30 µg	45h 27min	30h 18 min	22h 44 min
		40 µg	60h 36min	40h 24 min	30h 18min
SKC	3	10 µg	11h 7min	7h 24min	5h 33min
		30 µg	33h 20min	22h 13 min	16h 40min
		40 µg	44h 27min	29h 38 min	22h 13min
GK 2.69	4,2	10 µg	7h 56min	5h 17min	3h 58min
		30 µg	23h 50min	15h 52min	11h 54min
		40 µg	31h 46min	21h 10 min	15h 52min
FSP 10	10	10 µg	3h 20min	2h 13min	1h 40min
		30 µg	10h	6h 40 min	5h
		40 µg	13h 20min	8h 53 min	6h 40min

Viabilidad de los métodos analíticos para la evaluación de la exposición diaria: DRX (3)

		Determinación de cristobalita empleando DRX (INS-IT10)			
Muestreador	Caudal (l/min)	LOC	0,1 VLA-ED Tiempo requerido	0,15 VLA-ED Tiempo requerido	0,2 VLA-ED Tiempo requerido
SIMPEDS	2,2	10 µg	15h 9min	10h 6 min	7h 35min
		50 µg	75h 45min	50h 30 min	37h 53 min
		75 µg	113h 38min	75h 45 min	56h 49min
SKC	3	10 µg	11h 7min	7h 24min	5h 33min
		50 µg	55h 3min	37h 2 min	27h 47min
		75 µg	83h 20min	55h 33 min	41h 40min
GK 2.69	4,2	10 µg	7h 56min	5h 17min	3h 58min
		50 µg	39h 42min	26h 27min	19h 50min
		75 µg	59h 31min	39h 41 min	29h 46min
FSP 10	10	10 µg	3h 20min	2h 13min	1h 40min
		50 µg	16h 40min	11h 7 min	8h 20min
		75 µg	25h	16h 40 min	12h 30min

Viabilidad de los métodos analíticos para la evaluación de la exposición diaria (4)

- ❖ Instrumentalmente no es posible obtener en DRX límites de cuantificación más bajos (típicamente entre 10-20 μg dependiendo de la configuración del equipo).
- ❖ Es necesario aumentar el volumen de aire muestreado.





Muestradores de alto caudal.

Muestrador	Desventajas
CIP-10R	<ul style="list-style-type: none">• Concentraciones de fracción respirable un 30% inferiores a las obtenidas con separadores ciclónicos habituales. ¹⁻⁵• Recuperaciones analíticas inferiores al 90%.⁵• No existen actualmente proveedores de ejercicios intercomparación para laboratorios.
GK 2.69	<ul style="list-style-type: none">• Problemas para mantener el funcionamiento de sus bombas por encima de las 4 horas de medición.⁴
PGP-FSP 10	<ul style="list-style-type: none">• Problemas de comodidad para el operario (conjunto bomba-ciclón 1,5 kg).

[1] Courbon, P., Wrobel, R., Fabries, J.F. "A new individual respirable dust sampler: the CIP10". Ann. Occup. Hyg. , 1988, 32, 129-143.

[2] Görner, P., Wrobel, R., Micka, V. "Study of fifteen respirable aerosol samplers used in occupation hygiene". Ann. Occup. Hyg., 2001, 45, 43-54.

[3] Lee, T., Won Kim, S., Chisholm, W.P., Slaven, J., Harper, M. "Performance of high flow rate samplers for respirable particle collection". Ann. Occup. Hyg., 2010, 54, 6, 697-709.

[4] Research Report RR825 "Testing of high flow respirable samplers to assess the technical feasibility of measuring 0.05 mg/m³ respirable crystalline silica". Health and Safety Executive 2010.

[5] ILDT-0111 "Informe sobre la fiabilidad de la determinación de sílice libre cristalina a nivel del nuevo valor límite propuesto". Laboratorio del Departamento Técnico del INS. Enero 2011.



RESUMEN

1

Es importante disponer de información sobre el material manipulado (conglomerado de cuarzo, láminas porcelánicas, ...) en cuanto a su contenido en sílice cristalina en sus diferentes variedades polimórficas e identificar así su posible peligrosidad.

2

Las muestras que se analicen mediante FTIR no presentan problemas de cara a la evaluación del riesgo en el puesto de trabajo, incluso con muestreadores convencionales tipo Higgins Dewell.

3

En aquellos casos en los que debido a la naturaleza de la muestra el análisis se lleva a cabo mediante DRX, para el cumplimiento de los requisitos establecidos en la UNE-EN 689 para la evaluación de la exposición diaria es necesario la utilización de muestreadores de alto caudal.