



INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS

MEMORIA

ANÁLISIS DE MUESTRAS DE POLVO, EN RELACIÓN CON EL CONTENIDO EN POLVO RESPIRABLE TOTAL Y POLVO RESPIRABLE DE SÍLICE CRISTALINA

CONVENIO ENTRE LA ADMINISTRACIÓN GENERAL DEL ESTADO (MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO, SECRETARÍA GENERAL DE ENERGÍA) Y LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DEL PRINCIPADO DE ASTURIAS (CONSEJERÍA DE SALUD Y SERVICIOS SANITARIOS), SOBRE FINANCIACIÓN A FAVOR DEL INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS PARA EL CUMPLIMIENTO DE SUS FINES DE REFERENCIA NACIONAL DE PREVENCIÓN TÉCNICO-SANITARIA EN EL ÁMBITO DE LA SEGURIDAD MINERA (29 DE MAYO DE 2008).

INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS

DICIEMBRE 2008

ÍNDICE

A.- INTRODUCCIÓN.....	1
A.1 Generalidades.....	3
B.- OBJETIVOS DEL PROYECTO	5
C.- EXPERIMENTAL.....	9
C.1 Instrumentación, materiales y reactivos.....	11
C.1.1 Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin Elmer “Spectrum One”.....	11
C.1.2 Otra instrumentación.....	13
C.1.3 Materiales.....	13
C.1.4 Reactivos.....	14
C.1.5 Muestras.....	14
C.2 Determinación de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos mediante métodos indirectos de análisis.....	15
C.2.1 Introducción.....	15
C.2.2 Análisis de muestras de materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos.....	15
C.2.2.1 Análisis cualitativo de sílice libre cristalina (“screening”) mediante espectrofotometría de IR según procedimiento interno IT23.....	16
C.2.2.2 Análisis cuantitativo de sílice libre cristalina por espectrofotometría IR según procedimiento interno IT24.....	18
C.2.3 Validación de las metodologías de análisis.....	22
C.2.3.1 Validación del método de identificación directa de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos mediante FTIR (IT23).....	23
C.2.3.2 Validación de la determinación de sílice libre cristalina en materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos por IR (IT24).....	25
C.2.4 Resumen final	33
D.- CONCLUSIONES.....	37
E.- BIBLIOGRAFÍA.....	41

A.- INTRODUCCIÓN

A.1 Generalidades.

En estos últimos años existe un interés creciente por estudiar la exposición de los trabajadores al polvo existente en los lugares de trabajo, especialmente debido al mayor conocimiento acerca de los efectos potenciales sobre la salud de la sílice cristalina presente en un ambiente pulvígeno. La "International Agency for Research on Cancer" (IARC) concluyó en 1997 que la exposición ocupacional a sílice cristalina puede causar cáncer de pulmón en humanos. Más recientemente, el "Scientific Committee on Occupational Exposure Limits" (SCOEL) reconoció que el principal efecto de la sílice cristalina sobre los humanos es la silicosis y que los silicóticos tienen un riesgo más elevado de desarrollar un cáncer de pulmón. Los expertos concluyeron que, dado que no se puede identificar un límite claro a partir del cual comienza a desarrollarse la silicosis, la reducción de la exposición reduciría el riesgo de desarrollar la enfermedad, recomendando un "umbral" o límite de exposición ocupacional por debajo de $0,05 \text{ mg/m}^3$. Actualmente, dicho límite todavía no se ha aceptado legalmente a nivel europeo, por lo que son los estados miembros quienes, a título individual, están estableciendo límites cada vez más estrictos en respuesta a las recomendaciones IARC y SCOEL.

En España, la I.T.C. 2.0.02 "Protección de los trabajadores contra el polvo, en relación con la silicosis, en las industrias extractivas", de reciente aprobación, supuso una modificación del valor límite para el cuarzo de $0,25$ a $0,1 \text{ mg/m}^3$, límite que ya era aplicado en otro tipo de industrias como las del sector químico. Las estadísticas y los estudios epidemiológicos publicados por el Instituto Nacional de Silicosis acerca de los nuevos casos de silicosis detectados en nuestro país revelan que no solamente la enfermedad mantiene una importante prevalencia sino que existen sectores industriales en donde se han detectado numerosos casos de silicosis en trabajadores en activo que, sin embargo, no se oficializan y, por tanto, no figuran en las estadísticas. La prevención sigue siendo un factor importante para evitar el desarrollo de la misma, especialmente cuando estudios médico técnicos llevados a cabo en industrias extractivas del sector del granito, han revelado la existencia de trabajadores que han comenzado a desarrollar la enfermedad con períodos de exposición a la sílice más bajos de los que cabría esperar para el desarrollo de la enfermedad.

La aplicación de límites de exposición ocupacional cada vez más estrictos exige una mayor exactitud y precisión en la determinación de los niveles de sílice, especialmente cuando éstos son bajos. En estos casos la variabilidad de las medidas es elevada y, si no existen los controles apropiados, es probable que la incertidumbre sea mayor de lo permitido en especial si la contribución del muestreo es tomada en consideración, tal y como establece el Comité Europeo de Normalización (CEN) en los requerimientos para el cálculo de la incertidumbre en medidas de higiene ocupacional.

La mayor parte de los análisis de muestras de polvo respirable, tomadas en explotaciones mineras a cielo abierto en España, son realizados en el Laboratorio del Departamento Técnico del Instituto Nacional de Silicosis. Dependiendo de la matriz en la que se encuentra presente la sílice, su determinación se lleva a cabo mediante Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) o mediante Difracción de rayos X (DRX), en ambos casos empleando métodos indirectos de análisis. En este tipo de métodos el polvo recogido sobre un filtro se recupera y redeposita sobre otro sustrato (una pastilla de KBr en FTIR o una membrana de Ag en DRX) para ser posteriormente analizado.

Hasta el año 2007 en las muestras con presencia de carbonatos (calizas, dolomías y mármoles fundamentalmente) no se determinaba el contenido de sílice cristalina, dado que en este tipo de materias primas el contenido de SiO₂ en roca es por lo general inferior al 10%, lo que permitía asumir que el contenido de sílice en la fracción respirable, en este tipo de explotaciones, era inferior al 5%. Así, con el anterior valor límite de 0,25 mg/m³ la determinación de la concentración de fracción respirable de materia particulada era suficiente para valorar el riesgo al que estaba expuesto el trabajador.

En los últimos años ha aparecido algún caso de silicosis en trabajadores de explotaciones de caliza, concretamente en el País Vasco, lo que unido a la modificación del valor límite establecido en la I.T.C. 2.0.02 obliga a la realización de un proyecto con vistas a clarificar si en las explotaciones de materiales carbonatados el contenido de sílice cristalina en las muestras de polvo no suele, salvo casos excepcionales, superar el 3,33%, que es el valor por debajo del cual, de acuerdo con los límites que figuran en el apartado 4.2.7 de la ITC 2.0.02, el riesgo puede definirse, fundamentalmente, por la cantidad de fracción total respirable y no, conjuntamente, por ésta y el contenido de sílice cristalina en la fracción respirable.

Con este proyecto se puede, específicamente, evitar el que las numerosas empresas que explotan algún tipo de carbonato no tengan, en muchos casos, que realizar la determinación de sílice contenida en la fracción respirable, máxime cuando se trata de sustancias en las que estos análisis son mucho más complejos y costosos.

B.- OBJETIVOS DEL PROYECTO

El desarrollo de nuevas metodologías analíticas y su aplicación a la evaluación de agentes químicos en el campo de la higiene industrial en general y en atmósferas de trabajo en particular es hoy día de primordial importancia. El establecimiento por parte de los gobiernos u organismos internacionales de valores límites que protejan la salud de los trabajadores, la eliminación del uso de algunos compuestos o producción de otros, la regulación a través de normativas y leyes de las emisiones de sustancias peligrosas demandan la necesidad actual de desarrollar técnicas analíticas que permitan la determinación de sustancias químicas presentes en los ambientes de trabajo, siendo hoy día la sílice cristalina una sobre las que existe un mayor interés.

En el caso de los métodos indirectos de análisis la presencia de carbonatos como la calcita (CaCO_3) o la magnesita (MgCO_3) en contenidos superiores al 20 % interfiere en la determinación de la sílice libre cristalina por reacción con ésta durante la calcinación formando silicatos (CaSiO_4 , MgSiO_4). En estos casos se requiere un tratamiento previo de la muestra que permita eliminar los carbonatos antes de la posterior calcinación del filtro. Este tratamiento previo implica un mayor coste y laboriosidad por lo que un proceso previo de "screening" o cribado, directamente sobre el propio filtro de toma, permitiría reducir el número de determinaciones cuantitativas a realizar.

En este proyecto el objetivo general consiste en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas basadas en IR para la identificación directa sobre membrana y posterior determinación indirecta de la sílice cristalina presente en atmósferas de trabajo y su posterior aplicación a muestras de explotaciones de materias carbonatadas. Este objetivo general puede dividirse en los siguientes objetivos específicos:

1. Puesta a punto de una metodología analítica para la identificación de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos mediante FTIR directamente sobre la propia membrana empleada para la toma de muestra.
2. Desarrollo de una metodología analítica para la determinación indirecta de sílice cristalina mediante FTIR en presencia de carbonatos.
3. Aplicación de esta metodología a las muestras recepcionadas en el Laboratorio del Departamento Técnico del INS.
4. Estudio de los resultados obtenidos con objeto de evaluar si en las explotaciones de sustancias carbonatadas (caliza, mármol, dolomía, magnesita,...) los contenidos de sílice cristalina en la fracción respirable de materia particulada son lo suficientemente bajos como para permitir la evaluación del riesgo de exposición de los trabajadores mediante la determinación de la fracción respirable de materia particulada, eximiendo por tanto de la determinación del contenido de SiO_2 en esa fracción respirable.

C.- EXPERIMENTAL

C.1 Instrumentación, materiales y reactivos.

C.1.1 Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin Elmer “Spectrum One”.

El espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier de Perkin Elmer “Spectrum one” (Bucks, Inglaterra) utiliza una fuente de IR estable en intensidad y longitud de onda, sobre un rango amplio de longitudes de onda ($15600-10\text{ cm}^{-1}$), consistente en un filamento de W.

El empleo de la transformada de Fourier para medidas de IR presenta tres importantes ventajas:

- Rendimiento o Ventaja Jacquinot: estos instrumentos no tienen rendijas y muy pocos elementos ópticos, con lo que la potencia de radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en un instrumento dispersivo y se observan unas relaciones señal/ruido muy superiores.
- Elevadísima exactitud y precisión en la longitud de onda seleccionada, lo que hace posible el promediado de señales que conduce de nuevo a unos cocientes señal/ruido mejorados.
- Ventaja Fellgett o “multiplex”: todas las longitudes de onda se miden simultáneamente, reduciéndose en gran manera el tiempo necesario para la medida de cualquier relación señal/ruido.

Las señales IR en el equipo se transforman en un interferograma con un Interferómetro Dynascan, que, básicamente, es un dispositivo que divide un haz de radiación en dos haces de igual potencia y, a continuación, los recombina de tal forma que las variaciones de intensidad del haz recombinado dependerán de los caminos ópticos (trayectorias) recorridos en cada una de las dos mitades.

Como se puede observar en la Figura 1 el haz de radiación de la fuente se colima y hace pasar por un divisor de haz, en nuestro caso de KBr, el cual transmite la mitad de la radiación y refleja la otra mitad. Este divisor permite realizar medidas en la región del Infrarrojo $7800-370\text{ cm}^{-1}$.

Los haces gemelos resultantes se reflejan en sendos espejos, uno de los cuales es fijo y el otro móvil. A continuación, los haces se vuelven a encontrar en el divisor, con la mitad de cada uno dirigiéndose hacia la muestra y el detector, y las otras dos mitades regresando hacia

la fuente. Para fines analíticos sólo se emplean las dos mitades que atraviesan la muestra hacia el detector, aunque las otras dos mitades también contienen la misma información acerca de la fuente.

El movimiento horizontal del espejo móvil hará fluctuar de manera predecible la potencia de radiación que llega al detector. Para la obtención de interferogramas satisfactorios (y en consecuencia de espectros satisfactorios), es necesario que la velocidad del espejo móvil sea constante y su posición se conozca exactamente en cualquier instante. Por lo que respecta a la velocidad del espejo, ésta es seleccionada automáticamente por el equipo en función de la resolución espectral escogida. En nuestro caso al trabajar siempre a una resolución de 4 cm^{-1} , la velocidad es de $0,20\text{ cm/s}$.

Un elemento importante en el espectrofotómetro empleado es la apertura Jaquinot o J-Stop: un diafragma controlado por "software" que restringe la divergencia del haz de radiación al máximo aceptable para conseguir la resolución requerida. El diámetro del J-Stop es variable ($1,58\text{-}8,94\text{ mm}$) y depende de la resolución escogida para trabajar. En nuestro caso trabajando a 4 cm^{-1} , el "software" selecciona automáticamente un diámetro de $8,94\text{ mm}$.

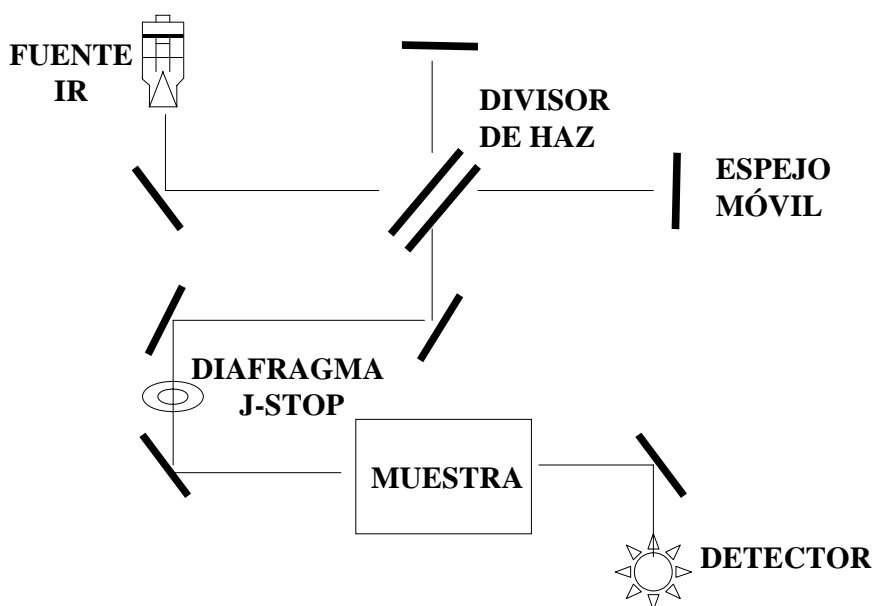


Figura 1.- Esquema general del equipo Perkin Elmer "Spectrum One".

El equipo está dotado de un detector piroeléctrico de sulfato de triglicina deuterado (DGTS), con ventana de KBr (rango de $10000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$). El material piroeléctrico se mantiene entre las placas de dos electrodos (uno de ellos transparente a la radiación infrarroja) con lo que se produce una fuerte polarización que es función de la temperatura. Al incidir la radiación infrarroja cambia la temperatura y se altera la distribución de carga del cristal lo que se puede

detectar como una corriente en un circuito eléctrico externo conectado a las dos caras del condensador. La magnitud de la corriente es proporcional al área de la superficie del cristal y a la velocidad de cambio de polarización con la temperatura.

C.1.2 Otra instrumentación.

- Horno de mufla modelo Kendro 1252 (Heraeus, Hanau, Alemania).
- Baño de ultrasonidos modelo 8510 (Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, Reino Unido).
- Balanza modelo AX 105 (Mettler Toledo, Greifensee, Suiza).
- Estufa T6030 (Heraeus).
- Torre de filtración de 47 mm (Millipore Corporation, Bedford, Estados Unidos).
- Prensa hidráulica de 20 t (Perkin Elmer).
- Balanza modelo 180A (Precisa, Zurich, Suiza).
- Placa calefactora con agitador magnético Agimatic-N (J. P. Selecta S.A., Barcelona, España)).
- Juego de pesas certificadas 1-500 mg clase E2 (Mettler Toledo).
- Termohigrómetro para la verificación de las condiciones ambientales del ensayo modelo 608-H1 (Testo).
- Cabina de aspiración de gases equipada con filtros adecuados para el trabajo con HCl Filtair modelo 824 (Erlab Group, Cedex, Francia)

C.1.3 Materiales.

- Filtros de membrana de cloruro de polivinilo (PVC) de 25, 37 y 47 mm de diámetro y 5 μm de tamaño de poro (Pal Life Science, Ann Arbor, Estados Unidos).
- Recipientes metálicos para la elaboración de pastillas de KBr de 13 mm (Perkin Elmer).
- Crisoles de porcelana 79MF Nr7 Haldenwanger (Morgan Advances Ceramics, Worcester, Reino Unido).
- Tubos estériles de poliestireno cristalino 16x100 (Francisco Soria S.A., Madrid, España).
- Pipetas de vidrio de 1, 2, 5, 10 y 20 mL clase A (MBL, Massachusetts, Estados Unidos).
- Matraces de vidrio de 500 y 1000 mL clase A (MBL).
- Desionizador PRX U (Mettler Toledo).
- Pinzas para la manipulación de membranas (Mettler Toledo).

C.1.4 Reactivos.

Para la elaboración de las rectas de calibrado y preparación de membranas por filtración, se ha empleado un patrón certificado de cuarzo α del National Institute of Standards & Technology (Gaithersburg, Estados Unidos) NIST SRM 1878a.

Se ha utilizado KBr especial para Espectroscopía Infrarroja (calidad de reactivo Merck) en la elaboración de las pastillas de bromuro (Merck, Darmstadt, Alemania).

En la validación de las metodologías analíticas desarrolladas se ha empleado CaCO_3 (calidad de reactivo Merck).

En el tratamiento químico efectuado sobre muestras con carbonatos se ha empleado HCl (calidad de reactivo analítico Merck).

En la preparación de membranas por filtración y en el tratamiento ácido de las muestras carbonatadas se ha utilizado alcohol isopropílico (calidad de reactivo Panreac (Barcelona, España)). Así mismo se ha utilizado etanol absoluto, químicamente puro (calidad de reactivo Panreac), para la limpieza de todo el material empleado en la elaboración de pastillas de KBr.

C.1.5 Muestras.

Las muestras analizadas en este proyecto fueron tomadas por las propias empresas o explotaciones y enviadas a analizar al Laboratorio del Departamento Técnico del INS. Las muestras con presencia de carbonatos corresponden a las siguientes denominaciones de materias primas: caliza, dolomía, magnesita, mármol, greda, marés, albero y calcarenita.

C.2 Determinación de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos mediante métodos indirectos de análisis.

C.2.1 Introducción.

La determinación de sílice libre cristalina ambiental está sujeta a numerosas controversias, siendo uno de los objetivos del grupo de trabajo 7 (WG 7 "Silica") del subcomité 2 (SC 2 "Workplace atmospheres") del Comité Técnico 146 (TC 146 "Air Quality") de la ISO, la elaboración de una guía internacional para la selección de los métodos analíticos más adecuados para la determinación de la sílice cristalina. La identificación de la variedad de sílice (cuarzo, cristobalita o tridimita) puede ser complicada por la presencia de otros minerales interferentes, especialmente en IR. Por otro lado, la mayor parte de métodos analíticos para la determinación de la sílice son dependientes del tamaño de partícula de la muestra.

Un aspecto muy a tener en cuenta es la calidad de los métodos analíticos desarrollados para la determinación de agentes químicos peligrosos para la salud. Algunos criterios como el del "National Institute for Occupational Safety and Health" (NIOSH)¹ establecen que la exactitud dentro del intervalo de trabajo debería ser mejor del 25%, mientras que el "Comité Europeo de Normalización" (CEN)² ha sugerido que la incertidumbre total debería ser como mucho de un $\pm 30\%$ a niveles del valor límite y de un $\pm 50\%$ a la mitad de dicho valor límite.

Por otra parte, un criterio general es que cualquier método analítico debería proporcionar límites de cuantificación 10 veces más bajos que el valor límite establecido por la reglamentación correspondiente del contaminante.

En este capítulo nos proponemos evaluar las prestaciones analíticas de las dos metodologías analíticas desarrolladas para la identificación y posterior determinación de sílice cristalina empleando métodos indirectos de análisis por FTIR. Como ya se comentó en la introducción un análisis cualitativo previo de la muestra, directamente sobre el propio soporte de muestreo, permitiría identificar la sílice cristalina en la muestra y evitar, en aquellos casos en que su presencia no sea detectada, el análisis cuantitativo.

C.2.2 Análisis de muestras de materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos.

Una vez las muestras tomadas por las empresas son recepcionadas en el Laboratorio se les determina gravimétricamente el contenido de fracción respirable (mg) según el procedimiento interno IT02 "Instrucción de trabajo para la determinación gravimétrica de

materia particulada (fracción respirable) en atmósferas de trabajo”, actualmente acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), con objeto de calcular la concentración de fracción respirable (mg/m³), uno de los parámetros que permite evaluar el riesgo al que está expuesto el trabajador en un puesto de trabajo.

Realizada esta determinación gravimétrica se precede a llevar a cabo la determinación de sílice libre cristalina tal y como se detalla a continuación.

C.2.2.1 Análisis cualitativo de sílice libre cristalina (“screening”) mediante espectrofotometría de IR según procedimiento interno IT23.

Se coloca en la ventana del espectrofotómetro la membrana con muestra en el portaobjetos de 37 mm y se registra el espectro. Se calcula la diferencia respecto al espectro IR de un filtro en blanco con un peso comprendido en el intervalo “Peso inicial del filtro con muestra $\pm 0,30$ mg”. Sobre el espectro diferencia se mide la altura máxima corregida del pico entre 802 y 794 cm⁻¹ con respecto a una línea de base tomada entre 820 y 750 cm⁻¹. Se considera que existe sílice libre en la muestra si la absorbancia es superior a 3 veces la pendiente de la recta de calibrado empleada para la cuantificación de sílice libre en pastillas de KBr. Ejemplo: si la ecuación de la recta de calibrado empleada para la cuantificación de sílice libre en pastillas de KBr es $y = 0,0014 + 0,0005x$, se considerará positiva la identificación de sílice cuando la altura corregida del pico entre 802 y 794 cm⁻¹ sea superior a 0,0042 unidades de absorbancia.

Los parámetros instrumentales a seleccionar en el software del espectrofotómetro FTIR “Spectrum” para la obtención de espectros IR de muestras o blancos son:

- Rango de barrido: 1000 a 370 cm⁻¹
- Número de barridos: 16
- Resolución: 4 cm⁻¹
- Apodización: Strong
- Corrección de fase: Magnitude
- Tamaño J-Stop: 8,94 mm
- Velocidad de barrido: 0,20 cm/s
- Supresión de CO₂/H₂O

En las Figuras 2 y 3 se muestran los espectros IR obtenidos para un “blanco” de una membrana de PVC, una membrana con un depósito de caliza y, por último, la diferencia entre ambos espectros.

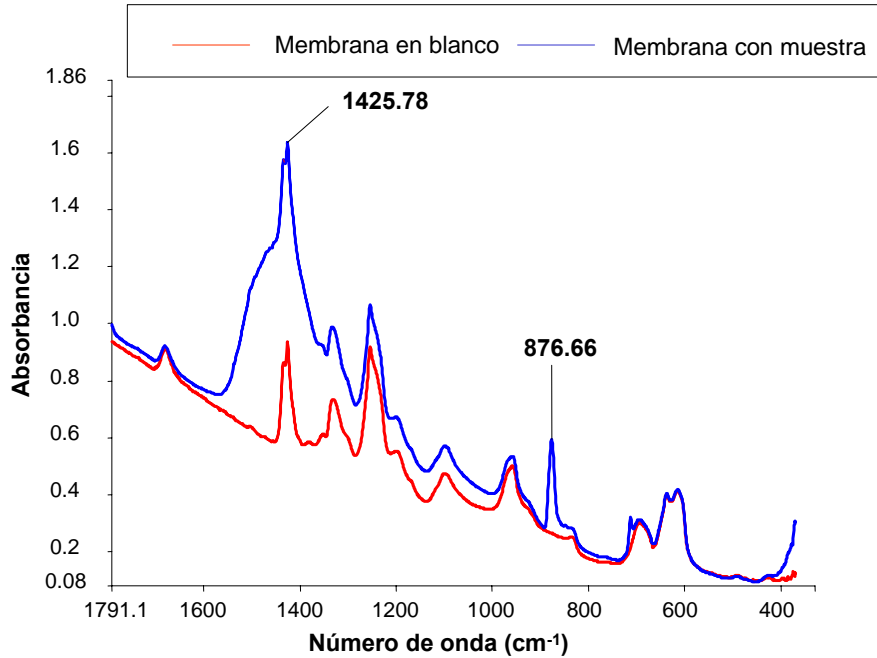
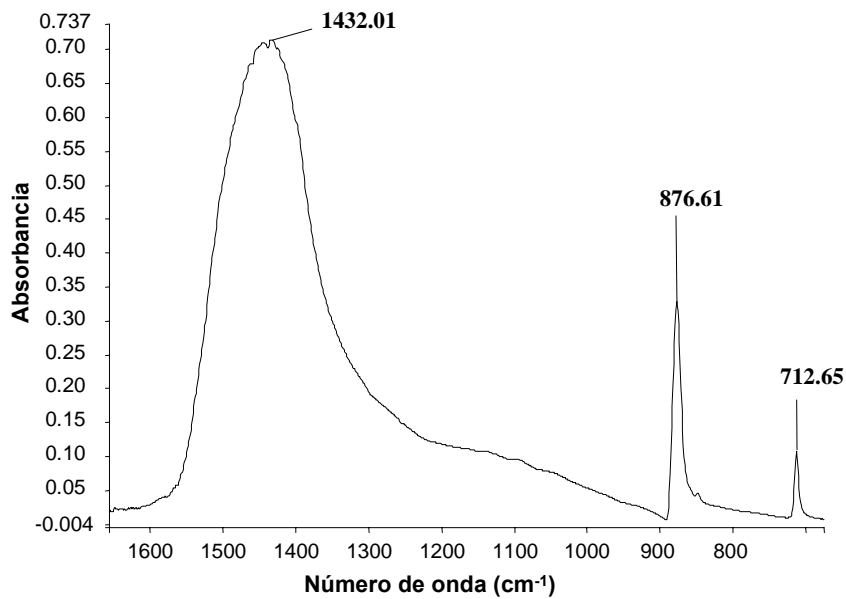


Figura 2.- Espectros obtenidos en el Infrarrojo para una membrana de PVC “blanco” y otra con



depósito de caliza.

Figura 3.- Espectro resultado de la diferencia de los dos espectros anteriores.

C.2.2.2 *Análisis cuantitativo de sílice libre cristalina por espectrofotometría IR según procedimiento interno IT24.*

Como se comentó con anterioridad la presencia de carbonatos como la calcita (CaCO₃) o la magnesita (MgCO₃) en contenidos superiores al 20 % interfiere en la determinación de la sílice libre cristalina por reacción con ésta durante la calcinación formando silicatos (CaSiO₄, MgSiO₄). Este tipo de interferencias son frecuentes en materiales procedentes de actividades industriales, minería, canteras, cementeras, procesos cerámicos y de esmaltado.

Para estudiar este tipo de interferencia se seleccionó una caliza con contenidos de sílice libre cristalina no detectables por nuestra metodología a la que se le adicionó una cantidad de cuarzo patrón de tal modo que el porcentaje de cuarzo en la mezcla final era del 37,1 % (m/m). A continuación se procedió a calcular el porcentaje de cuarzo en la mezcla (calcita + cuarzo patrón) calcinada y sin calcinar. Los resultados aparecen recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1.- Efecto de la calcinación en una muestra con contenidos de caliza superiores al 20 %.

	MEDIA (%)	RECUPERACIÓN (%)	% RSD (n = 5)
SIN CALCINAR	37,8 ± 0,6	102	0,9
CALCINANDO	21,4 ± 3,0	58	7,2

Como se puede observar en la Tabla 1, el porcentaje de cuarzo obtenido tras calcinación es considerablemente menor que el valor real (37,1%), lo que estaría de acuerdo con la hipótesis de que parte del cuarzo reacciona en un horno de mufla con la calcita.

La mejor precisión obtenida en el caso de las muestras sin calcinar se debe a que la mezcla de caliza + cuarzo se diluyó en KBr con objeto de minimizar el error asociado a la pesada del cuarzo (se buscó una dilución en bromuro tal que para tener una cantidad de 1 mg de mezcla de caliza + cuarzo fuese preciso pesar un mínimo de 100 mg de la muestra diluida en KBr). Por el contrario, en el caso de calcinar, no se pudo diluir la mezcla en KBr, debido a la modificación de las características físico-químicas que dicho compuesto experimenta al calcinar a 800 °C. Además, hay que tener en cuenta la imprecisión asociada al propio rendimiento de la reacción en mufla, ya que, lógicamente, dicha reacción no se produce en condiciones óptimas.

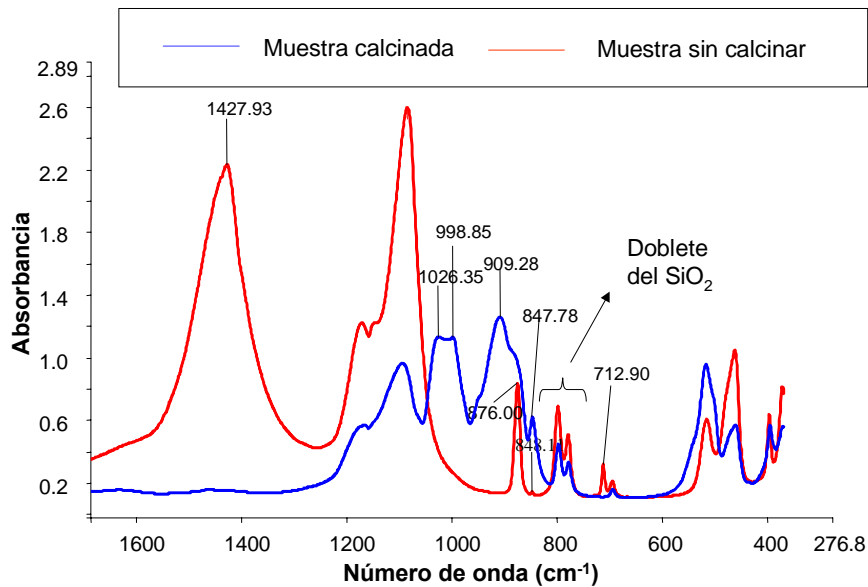


Figura 4.- Espectros FTIR de una muestra de caliza (con cuarzo adicionado) antes y después de calcinar.

Como se puede observar en la Figura 4, la calcita presenta en la región del infrarrojo medio tres bandas características, aproximadamente a 1428 cm^{-1} , 876 cm^{-1} y 713 cm^{-1} . Después de la calcinación, estas tres bandas desaparecen, y, por otro lado, se puede observar también como hay una pérdida de señal de las bandas características del cuarzo. Especialmente llamativo resulta el desdoblamiento en tres bandas (1080 cm^{-1} , $1026\text{-}928\text{ cm}^{-1}$ y 847 cm^{-1}) de la banda característica del SiO_2 a 1080 cm^{-1} . Este desdoblamiento se produce en una región característica de la absorción de silicatos (1100 cm^{-1} - 900 cm^{-1}) lo que explica el mecanismo interferente de la calcita a través de la formación de CaSiO_4 .

La solución a adoptar con objeto de evitar pérdidas del cuarzo en presencia de calcita durante la calcinación, es lavar las membranas que contienen la muestra a analizar con una mezcla de HCl al 10 % y alcohol isopropílico (en proporción 1:1), antes de la calcinación. De esta manera, la calcita reaccionaría con el HCl dando CaCl_2 (que se eliminaría mediante filtración) y CO_2 gas.

Puesto que las membranas utilizadas en la toma de muestra son de 37 mm de diámetro y la filtración se lleva a cabo en un equipo diseñado para membranas de 55 mm, es

preciso colocar una segunda membrana de PVC de 47 mm, para evitar pérdidas de muestra en el proceso de filtrado.

Una vez realizado el tratamiento ácido los filtros de membrana se introducen en crisoles de porcelana y se calcinan en un horno de mufla durante un mínimo de una hora a 760 ± 40 °C.

El residuo obtenido en la calcinación se mezcla con aproximadamente 360 mg de KBr (pesados con una precisión de ± 10 mg), previamente secado en estufa a 130 °C. La homogeneización se lleva a cabo en el mismo crisol, sin que se haya observado que sea necesario una transferencia de esta mezcla a un mortero de ágata con objeto de lograr una mejor homogeneización. Finalmente, se prepara, con ayuda de una prensa hidráulica, una pastilla de bromuro potásico de 13 mm de diámetro.

Para la preparación de las rectas de calibrado se ha empleado una muestra certificada de cuarzo del National Institute of Standards & Technology NIST SRM 1878a.

Con objeto de eliminar la incertidumbre en la pesada de los patrones de calibración se llevó a cabo una dilución del patrón de cuarzo con KBr al 0,5% (m/m).

Se prepararon 15 patrones que abarcaban cantidades de cuarzo desde 20 hasta 500 μg de cuarzo. El procedimiento seguido para preparar las pastillas de KBr es similar al descrito con anterioridad.

En la Figura 5 se presenta el espectro IR de un patrón de cuarzo α de 90 μg , donde se pueden observar las bandas espectrales características. La presencia de SiO₂ en una muestra se puede constatar por la aparición de un doblete característico que aparece entre 820 y 750 cm^{-1} , con 2 máximos de absorbancia aproximadamente a 800 y 780 cm^{-1} . Por debajo de 1000 cm^{-1} se sitúan las bandas de absorción del enlace Metal-Oxígeno. Aproximadamente a 695 cm^{-1} aparece un pico de menor sensibilidad que, en muchos casos, permite también identificar cualitativamente la presencia del cuarzo.

Las demás bandas espectrales presentes en el espectro IR no servirían para un análisis cualitativo, ya que la absorción se produce en zonas sujetas a numerosas interferencias. Particularmente llamativo resulta el caso de la banda más sensible del cuarzo

(1080 cm⁻¹). A esta longitud de onda absorbe tanto la sílice libre cristalina, como la sílice amorfa, silicatos (sílice combinada) y también los fosfatos.

Una vez obtenidos los espectros de cada uno de los patrones de calibración se mide la absorbancia a 800 cm⁻¹ respecto de la línea base que se traza entre 2 mínimos aproximadamente a 820 y 750 cm⁻¹.

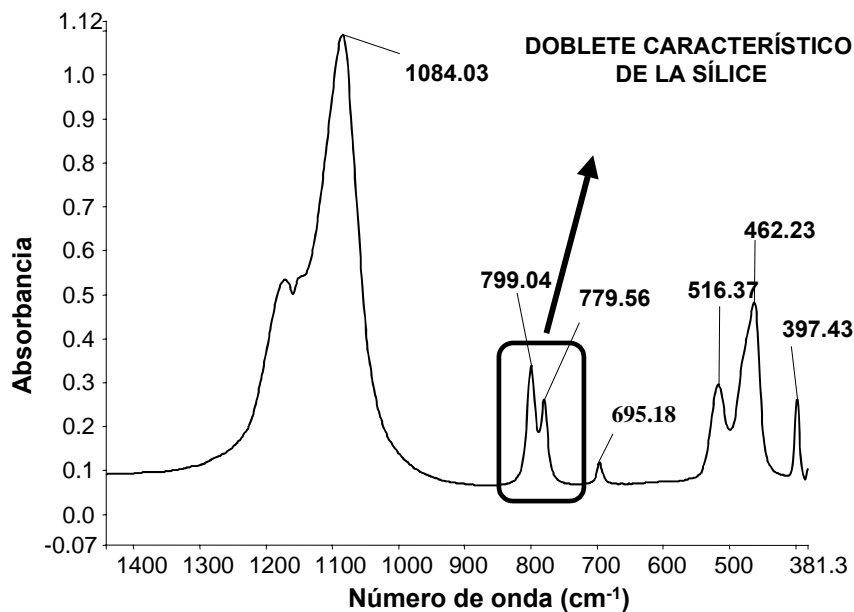


Figura 5.- Espectro IR de un patrón de cuarzo de 90 µg.

La Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) presenta la ventaja, respecto a otras técnicas como la Difracción de Rayos X (DRX), de medir señales relativas y no absolutas. Como consecuencia no es necesaria la calibración con patrón interno puesto que variaciones de sensibilidad del equipo no afectan a la señal relativa final.

En la Figura 6 se muestra una recta de calibrado con su correspondiente coeficiente de regresión ($r^2 = 0,9994$). Teóricamente, para cada estándar sería necesario realizar 4 medidas de la muestra, rotando 45° la pastilla, con objeto de reducir la imprecisión asociada a la preparación de la propia pastilla de bromuro. Sin embargo, el error de homogeneización (1% en desviación estándar relativa) es considerablemente menor que el error asociado a la propia recta de calibrado, con lo que una sola medida de la pastilla es suficiente para determinar el contenido de SiO₂ en la muestra.

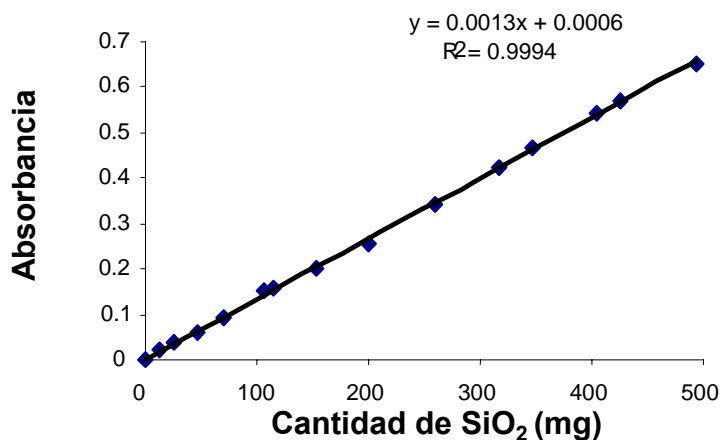


Figura 6.- Recta de calibrado.

Una vez preparadas las muestras en forma de pastillas de KBr, se introducen en el portamuestras y se barre un espectro entre 4000 y 370 cm^{-1} , seleccionando este rango más amplio que la propia región analítica de interés ($850\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) con objeto de obtener información cualitativa adicional acerca de los compuestos que se encuentran junto con la sílice libre en la muestra.

Los parámetros instrumentales seleccionados son similares a los descritos en el apartado anterior para la realización del análisis cualitativo directamente sobre el propio filtro, con excepción del número de barridos o “scans” que se seleccionó un valor óptimo de 1.

C.2.3 Validación de las metodologías de análisis.

Antes de la aplicación de las metodologías analíticas desarrolladas a las muestras reales recepcionadas en el Laboratorio del Departamento Técnico del INS se procedió a validarlas tal y como se describe a continuación.

C.2.3.1 Validación del método de identificación directa de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos mediante FTIR (IT23).

Para la realización de la validación del método cualitativo se llevó a cabo un estudio preparando diez membranas con un depósito de cuarzo y CaCO₃, y 10 membranas “blanco” (sólo con depósito de carbonato).

En la preparación del patrón de cuarzo en una matriz de carbonato se pesaron 1,73 mg de cuarzo NIST 1878a los cuales se llevaron a un matraz de 500 mL donde se suspendieron en alcohol isopropílico con ayuda de un equipo de ultrasonidos.

Para preparar la disolución de caliza se pesaron 50,00 mg de CaCO₃ y se llevaron a 1L con alcohol isopropílico, poniéndolo en suspensión con ayuda de un equipo de ultrasonidos.

Las suspensiones se sometieron a la acción de los ultrasonidos antes de preparar las membranas por un período de 20 minutos seguidos de 20 minutos en un agitador magnético para asegurar la homogeneidad de la misma.

La identificación de la sílice libre cristalina directamente sobre membrana se llevó a cabo según lo indicado en el apartado C.2.2.1 considerando que existe sílice libre en la muestra si la absorbancia es superior a 3 veces la pendiente de la recta de calibrado empleada para la cuantificación de sílice libre en pastillas de KBr.

A partir de las disoluciones anteriormente citadas se prepararon 10 membranas de PVC de 37 mm y 5 µm con un depósito teórico de cuarzo de 3 µg y 500 µg de CaCO₃. A partir de la disolución de carbonato se prepararon 10 membranas con un depósito teórico de 500 µg de CaCO₃ para emplearlas como “blancos”.

Una vez obtenidos los resultados el tratamiento estadístico consiste en establecer una tabla de doble entrada:

		MÉTODO A VALIDAR		
		Muestras +	Muestras -	
REFERENCIA	+	a	b	a+b
	-	c	d	c+d
		a+c	b+d	N

A partir de los valores puede calcularse:

- Sensibilidad = $\frac{a}{a+b} \cdot 100$ porcentaje de positivos reales correctamente asignados
- Especificidad = $\frac{d}{c+d} \cdot 100$ porcentaje de negativos reales correctamente asignados
- Falsos positivos = $\frac{c}{a+c} \cdot 100$ porcentaje de positivos detectados incorrectamente asignados
- Falsos negativos = $\frac{b}{b+d} \cdot 100$ porcentaje de negativos detectados incorrectamente asignados
- Eficiencia (E) = $\frac{a+d}{n} \cdot 100$ Aciertos respecto de casos totales

Los resultados obtenidos en nuestra validación se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.- Resultados obtenidos en la validación del método de "screening".

Membrana	µg SiO ₂	Absorbancia	Máximo Absorbancia (cm ⁻¹)
1	3	0,0050	800,77
2	3	0,0063	800,77
3	3	0,0056	801,23
4	3	0,0065	801,12
5	3	0,0075	800,00
6	3	0,0055	800,63
7	3	0,0066	800,31
8	3	0,0082	799,76
9	3	0,0076	801,31
10	3	0,0079	800,99
11	0	0	-
12	0	0,0004	802,00
13	0	0,0007	802,00
14	0	0,0006	802,00
15	0	0,0007	802,00
16	0	0,0008	802,00
17	0	0,0016	802,00
18	0	0,0015	802,00
19	0	0,0006	802,00
20	0	0,0002	802,00

La siguiente tabla recoge el resumen de los resultados:

Tabla 3.- Tabla de doble entrada.

	Muestras +	Muestras -
+	10	0
-	0	10

A partir de los valores puede calcularse:

- Sensibilidad = 100%
- Especificidad = 100%
- Falsos positivos = 0
- Falsos negativos = 0
- Eficiencia = 100%

A la vista de los resultados, en los que se han analizado 20 muestras con un porcentaje de aciertos del 100%, se puede concluir que el Límite de Detección de este método de análisis cualitativo es de 3 µg, para un intervalo de confianza del 95%.

C.2.3.2 Validación de la determinación de sílice libre cristalina en materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos por IR (IT24).

Para la realización de la validación del método cuantitativo, se llevo a cabo un estudio preparando sesenta membranas sometiénolas al proceso completo (tratamiento ácido, calcinación, preparación de las pastillas y medición) durante cuatro días distintos y diferentes operadores con el fin de estudiar no sólo la repetitividad si no también la reproducibilidad del método. Para ello se pesaron 5,35 y 47,97 mg de cuarzo NIST 1878a los cuales se llevaron a 500 mL y 1 L respectivamente donde se suspendieron en alcohol isopropílico con ayuda de un equipo de ultrasonidos.

Para preparar la disolución de caliza, se pesaron 80,00 mg de CaCO₃ y se llevaron a 1000 mL en alcohol isopropílico.

Las suspensiones se someten a la acción de los ultrasonidos todos los días antes de preparar las membranas por un período de 20 minutos seguidos de 20 minutos en un agitador magnético para asegurar la homogeneidad de la misma.

Las suspensiones se almacenaron en un congelador a temperaturas comprendidas entre -30 y -10°C.

Diariamente, a partir del patrón de cuarzo en 2-propanol se preparan cinco membranas con contenido en cuarzo de 10 microgramos (alícuotas de 1 mL de la suspensión de 500 mL y 1 mL de la suspensión de caliza), cinco membranas con un contenido de cuarzo de 224 microgramos (alícuotas de 5 mL de la suspensión de 1L y 5 mL de la suspensión de caliza) y otras 5 membranas con un depósito teórico de 449 microgramos (alícuotas de 10 mL de la suspensión de 1L y 10 mL de la suspensión de caliza). Para los tres niveles de concentración de cuarzo ensayados las membranas contenían una concentración (%) de cuarzo y CaCO₃ idéntica. Para ello se sigue la siguiente secuencia de operaciones:

- Se montó la torre de filtración de 15 mL con una conexión a la línea de vacío.
- Se colocó una membrana de nitrato de plata y encima una de PVC donde se retendrá la SiO₂. Esta operación se llevó a cabo para asegurar una correcta fijación de las distintas partes de la torre de filtración y evitar fugas del material.
- Se humedeció la membrana con 2-propanol.
- Se conectó el vacío y se ajustó para que la aspiración no fuera demasiado fuerte.
- Se añadió el volumen correspondiente de la disolución patrón de SiO₂ en 2-propanol.
- Se lavó la torre de filtración repetidas veces con isopropanol con el fin de evitar que el patrón se quedara retenido en las paredes de la misma.
- Una vez aspirada toda la disolución se mantenía el vacío durante unos minutos hasta asegurar una correcta sequedad de la membrana.
- Se extrajo la membrana de PVC cuidadosamente con unas pinzas y se introdujo en un crisol de porcelana para su posterior calcinación.
- Se lavó el material y se repitió el proceso para la preparación de las restantes membranas.

En total se prepararon 60 membranas durante cuatro días, 15 por día, que fueron analizadas por 2 operadores distintos.

Con objeto de evitar la reacción entre la sílice libre y el carbonato que se produciría durante la calcinación de los filtros de membrana en horno de mufla, con anterioridad a la misma se lleva a cabo un tratamiento ácido de los filtros, según lo indicado en el apartado C.2.2.2. De la misma forma la calcinación y posterior preparación de pastillas de KBr se hizo según lo descrito en dicho apartado.

La Tabla 4 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las membranas preparadas para validar el método.

Tabla 4.- Resultados obtenidos en la determinación indirecta del contenido en cuarzo de las membranas patrón mediante FTIR.

Día	Contenido de cuarzo (µg)	σ (µg)
Día 1	10	1,2
	210	5,6
	418	10,4
Día 2	10	0,0
	210	4,7
	416	7,2
Día 3	10	0,5
	215	2,8
	423	2,3
Día 4	10	0,4
	215	2,8
	423	2,3
Media	10	0,2
	212	2,2
	420	3,1

- Exactitud.

El primer paso, es calcular el Índice de compatibilidad para demostrar que no hay diferencias significativas entre el valor del patrón y el obtenido con nuestro método:

$$IC = \frac{|V - X|}{\sqrt{(U_{VM})^2 + \left(W \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}\right)^2}} \leq 2$$

donde:

V es el valor de referencia

X es el valor medio resultante de la validación

U_{VM} es la incertidumbre combinada del valor de referencia

S es la desviación típica de los valores medios obtenidos cada día por cada uno de los operadores

n es el número de series realizadas por cada uno de los operadores en cada nivel de concentración

W es el factor Wecc 19

La incertidumbre combinada del valor de referencia viene dada por la siguiente expresión:

$$U_{VM} = \sqrt{U_{MR}^2 + U_B^2 + U_M^2 + U_P^2}$$

donde:

$U_{MR} = 0,105$ (Incertidumbre combinada del patrón NIST SRM 1878a)

$U_B = 0,01$ (Incertidumbre combinada de la balanza)

U_M es la Incertidumbre combinada del matraz

U_P es la incertidumbre combinada de la pipeta

En la Tabla 5 se muestran los índices de compatibilidad obtenidos para cada uno de los niveles de concentración ensayados.

Tabla 5.- Índices de compatibilidad obtenidos para los diferentes niveles de concentración en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR.

Nivel de concentración (μg)	V	X	U_{VM}	S	IC
10	10	10	0,19	0,2	0,7
224	224	212	0,19	2,2	12,8
449	449	420	0,19	3,1	22,1

Para los niveles de concentración de 224 y 449 μg se obtiene un $IC > 2$ por lo que existen diferencias significativas que harán necesaria la introducción de un factor de corrección en el posterior cálculo de incertidumbre. Esta diferencia significativa es lógicamente esperable dado que la mayor manipulación de la muestra que el tratamiento ácido implica conduce a la obtención de recuperaciones más bajas que en el caso de no llevar a cabo dicho tratamiento.

La exactitud se define como el grado de concordancia existente entre el resultado del ensayo y un valor aceptado como referencia. La exactitud se calcula de acuerdo al error relativo:

$$E = \frac{|V - X|}{V} \times 100$$

Las exactitudes calculadas para cada uno de los tres niveles de concentración ensayados fueron las siguientes:

Tabla 6.- Exactitudes obtenidas para los diferentes niveles de concentración en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR.

Nivel de concentración (µg)	V	X	E (%)
10	10	10	0,0
224	224	212	5,4
449	449	420	6,5

- *Repetibilidad.*

La repetibilidad se define como la precisión obtenida bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, sobre idénticas muestras, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, y utilizando los mismos equipos de medición, durante un corto intervalo de tiempo.

El límite de repetibilidad se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$r = 2\sqrt{2}S_r$$

donde S_r es la desviación estándar de los resultados en condiciones de repetibilidad. En nuestro caso se tomó la peor desviación estándar de los cuatro días, para cada nivel de concentración.

Los límites de repetibilidad obtenidos se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7.- Límites de repetibilidad obtenidos para los diferentes niveles de concentración en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR.

Nivel de concentración (µg)	S _r	REPETIBILIDAD
10	1,0	1,7
224	5,7	13,6
449	7,1	17,8

- *Reproducibilidad.*

La reproducibilidad se define como la precisión obtenida bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, sobre idénticas muestras, en laboratorios diferentes, con operadores distintos, y utilizando equipos diferentes. En nuestro caso particular se varió el operador y los días.

El límite de reproducibilidad se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$R = 2\sqrt{2}S_R$$

donde S_R es la desviación estándar de los resultados en condiciones de reproducibilidad.

Los límites de reproducibilidad obtenidos se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8.- Límites de reproducibilidad obtenidos para los diferentes niveles de concentración en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR.

Nivel de concentración (µg)	S_R	REPRODUCIBILIDAD
10	0,2	0,5
224	2,2	6,2
449	3,1	8,7

- *Cálculo de incertidumbre.*

Para el cálculo de la incertidumbre se adoptó el modelo de caja negra considerado como el más adecuado para los ensayos de tipo químico como el que nos ocupa (Guía Eurachem para el cálculo de incertidumbres³).

Dado que el valor de cuarzo se expresa como %, la incertidumbre de la medida provendrá de la expresión:

$$\%SiO_2 = \frac{P_{SiO_2}}{P_{total}} \cdot 100$$

donde:

P_{SiO_2} es el peso de SiO₂ expresado en mg

P_{total} es el peso total de la membrana expresado en mg

Por consiguiente la incertidumbre se calcula a partir de la expresión:

$$U_{\%SiO_2} = \left(\frac{U_{P_{SiO_2}} \cdot P_{total} + U_{P_{total}} \cdot P_{SiO_2}}{P_{total}^2} \right) \cdot 100$$

donde:

$U_{P_{SiO_2}}$ es la incertidumbre expandida del peso de cuarzo calculado por espectrofotometría de IR con transformada de Fourier

$U_{P_{total}}$ es la incertidumbre expandida del peso total de la membrana calculado por gravimetría

Para el cálculo de la incertidumbre en la determinación del peso de cuarzo seguimos el modelo de caja negra mencionado anteriormente:

$$U_{P_{SiO_2}} = K \cdot U_{combinada} \quad (\text{Tomaremos } K=2)$$

$$U_{P_{SiO_2}} = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{U_{VM}}{K}\right)^2 + \left(W \cdot \frac{S_V}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(W \frac{S_M}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + \left(\frac{C}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

donde:

$$U_p = \left(\frac{U_{VM}}{K}\right) \quad \text{es la incertidumbre combinada del valor de referencia}$$

$$U_{VM} = \left(W \cdot \frac{S_V}{\sqrt{n}}\right) \quad \text{es la incertidumbre debida a la determinación del valor medio, donde}$$

S_V es la desviación estándar obtenida en condiciones de reproducibilidad (n = 4)

$$U_M = \left(W \frac{S_M}{\sqrt{n_M}}\right) \quad \text{es la incertidumbre debida a la realización de la medida cada vez.}$$

Como en nuestro caso se trata de un ensayo destructivo n_M será siempre igual a 1 y S_M es el promedio de las desviaciones estándar obtenidas en condiciones de repetibilidad

$$\left(\frac{C}{\sqrt{3}}\right) \quad \text{es un factor debido a la corrección, pero como en nuestro caso, } V - X$$

Para cada uno de los tres niveles de concentración ensayados las incertidumbres obtenidas fueron las siguientes:

Tabla 9.- Incertidumbres expandidas obtenidas para los diferentes niveles de concentración en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR.

Nivel de concentración (µg)	U _{VM}	S _V	S _M	U _{PSiO2}
10	0,2	0,2	0,6	2
224	0,2	2,2	5,7	22
449	0,2	3,1	7,1	40

Si se representa la precisión, expresada como desviación estándar relativa, $\%RSD = 100 \times \frac{S_V}{V}$, frente a la concentración de cuarzo (ver Figura 7), se observa que no es constante, sino que depende del nivel de concentración de sílice libre cristalina.

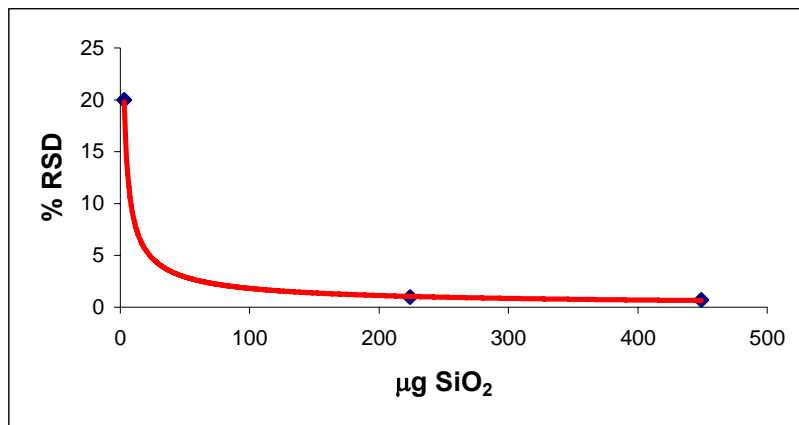


Figura 7.- Variación de la precisión obtenida en la determinación indirecta de sílice mediante FTIR en función de la concentración.

En nuestro caso escogemos como incertidumbre expandida (para un factor de cobertura de $k = 2$) de la determinación de sílice libre cristalina mediante espectroscopía de infrarrojo, una incertidumbre relativa dada por la curva:

$$U_{P_{\text{SiO}_2}} = 0,3282 \cdot x^{0,7825}$$

donde $U_{P_{\text{SiO}_2}}$ es la incertidumbre relativa y x es la masa de sílice libre cristalina determinada.

Dicha curva es la que mejor se adapta a las incertidumbres obtenidas ($r = 0,9998$) para los distintos niveles de concentración ensayados.

- Características analíticas

Dado que la determinación de sílice en presencia de carbonatos requiere un tratamiento ácido de los filtros con anterioridad a su calcinación para el cálculo del límite de detección y cuantificación se emplearon 10 membranas en blanco a las que se sometió al proceso completo: tratamiento ácido, calcinación y preparación de pastillas.

El Límite de detección (LD): se calcula como aquella concentración de cuarzo (μg) que proporciona una señal (y): $y = y_{\text{blanco}} + 3\sigma_{\text{Blanco}}$

donde:

y_{blanco} es la señal del blanco, pudiendo tomar como tal la media de 10 medidas de un blanco

σ_{blanco} es la desviación típica del blanco. Se puede tomar como tal la desviación típica de 10 medidas de un blanco

Para el cálculo del límite de detección se calcinaron 10 filtros en blanco y se prepararon las correspondientes pastillas de KBr. La media de las señales de los 10 blancos fue $y_{\text{blanco}} = 0,0002$, con una desviación estándar $\sigma_{\text{blanco}} = 0,0001$. Así pues, en nuestro caso: $LD = 1 \mu\text{g}$.

El límite de cuantificación teórico se calcula como aquella concentración de cuarzo (μg) que proporciona una señal (y): $y = y_{\text{blanco}} + 10\sigma_{\text{Blanco}}$

donde:

y_{blanco} es la señal del blanco, pudiendo tomar como tal la media de 10 medidas de un blanco

σ_{blanco} es la desviación típica del blanco. Se puede tomar como tal la desviación típica de 10 medidas de un blanco. En nuestro caso: $LC = 3 \mu\text{g}$.

No obstante si escogiésemos como límite de cuantificación 3 μg , a este nivel de concentración tendríamos una incertidumbre relativa superior al 30%, motivo por el cuál se decidió escoger como límite de cuantificación 10 μg . La confirmación experimental de este límite se llevó a cabo utilizando este nivel de concentración como uno de los tres niveles ensayados para el cálculo de exactitud, repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre.

C.2.4 Resumen final

En las siguientes tablas se recoge un resumen de los resultados globales obtenidos en este proyecto.

Tabla 10- *Número total de muestras analizadas en el proyecto.*

Nº muestras	Ausencia de SiO ₂		Presencia de SiO ₂			
	TOTAL	%	TOTAL	%	≥10%SiO ₂	%
12309	10806	87,8	1503	12,2	337	2,7

Tabla 11.- Número total de empresas analizadas en el proyecto.

N° EMPRESAS	Ausencia de SiO ₂		Presencia de SiO ₂	
	N°	%	N°	%
1660	1039	62,6	621	37,4

Tabla 12.- Materia prima explotada en las empresas analizadas en el proyecto.

Materia prima	N° empresas	%
Caliza	1115	67,2
Mármol	282	17,0
Caliza y otros	100	6,0
Dolomía	72	4,3
Mármol y otros	53	3,2
Albero, calcarenita, greda y/o marés	22	1,3
Caliza y dolomía	12	0,7
Magnesita	4	0,2

Tabla 13- Presencia o ausencia de sílice cristalina en las empresas analizadas en el proyecto distribuidas por materia prima explotada.

Materia prima	Ausencia de SiO ₂		Presencia de SiO ₂	
	N°	%	N°	%
Caliza	713	63,9	402	36,1
Mármol	196	69,5	86	30,5
Dolomía	58	80,6	14	19,4
Caliza y otros	38	38,0	62	62,0
Mármol y otros	15	28,3	38	71,7
Albero, calcarenita, greda y/o marés	10	45,5	12	54,5
Caliza y dolomía	6	50,0	6	50,0
Magnesita	3	75,0	1	25,0

Tabla 14.- Número de muestreos efectuados en las empresas analizadas en el proyecto.

N° de muestreos	N° de empresas	%
1	615	37,0
2	391	23,6
3	369	22,2
4	228	13,7
5	48	2,9
6	8	0,5
7	1	0,1

A lo largo de las tablas presentadas en el apartado C.2.4 se puede observar como para las empresas que explotan materiales carbonatados puros, tipo caliza o dolomía, las concentraciones promedio de sílice cristalina se encuentran por debajo del 3,3% en la mayor parte de los casos, lo cual implica que de manera global el riesgo existente para los trabajadores de este tipo de explotaciones se podría valorar únicamente determinando la concentración de fracción respirable de materia particulada, evitando así la determinación de sílice libre cristalina en dicha fracción. Sin embargo, existen empresas en las que la media geométrica obtenida para el contenido de SiO₂ era superior al 3,3% y, por otro lado, se da el caso de puestos de trabajo con contenidos por encima de ese valor, aunque la media geométrica obtenida para la empresa sea inferior. Dado que la evaluación del riesgo se hace por puestos de trabajo, está claro que la exención de la determinación de sílice cristalina basada en un filtro de "3,3%" requiere disponer de una serie de muestreos representativos de una empresa e implica, desde un punto de vista administrativo, la necesidad de controlar qué empresas han efectuado un número suficiente de muestreos y si, bien de manera global, bien por puestos de trabajo, pueden eximirse de la determinación de SiO₂.

Por otra parte se observó que la presencia de sílice en este tipo de explotaciones se da de manera generalizada en toda España, lo que descarta asimismo exenciones de análisis en función del origen de las muestras. Si bien los contenidos de materiales carbonatados puros procedentes de algunas zonas (ej. País Vasco o León) son más altos que los de otras zonas (ej. Málaga), al final no existen diferencias significativas que aconsejen protocolos de muestreo diferentes.

Tras la realización de este proyecto está claro que es posible acometer una reducción de las determinaciones de sílice en muestras de tipo carbonatado sin que ello suponga una disminución de la protección de la salud de los trabajadores de este tipo de explotaciones, pero debe basarse un criterio distinto al filtro del 3,33% de sílice, que no puede establecerse de modo general. En este sentido en este estudio se estudiaron puestos de trabajo con contenidos de SiO₂ iguales o superiores al 10% en explotaciones de materiales calcáreos puros: únicamente 94 muestras de todas las analizadas este proyecto presentaban contenidos de sílice tan altos, en la mayor parte de los casos obtenidas en puestos de trabajo donde se habían realizado más muestreos con contenidos de sílice por debajo de este 10%. En otros casos existen dudas razonables sobre la fiabilidad de algunas codificaciones respecto a las empresas y las materias que enviaban a analizar, refiriéndose, por ejemplo, a la sustancia mármol cuando la empresa trataba también con granito u otras rocas con alto contenido en sílice. Es posible, por tanto, considerar que en explotaciones de rocas calcáreas puras (caliza, dolomía, magnesita, y/o mármol) el contenido de sílice es inferior al 10% lo cual implicaría que las muestras con un contenido de fracción respirable de materia particulada inferior a 0,50 mg/m³, no requerirían de una determinación de sílice libre cristalina ya que en estos casos se

podría asegurar que se estaría, no sólo por debajo del valor límite que marca la I.T.C. 2.0.02 (0,1 mg/m³ de cuarzo), sino también del 50% del valor límite.

A modo de curiosidad se pueden destacar por último los resultados de los muestreos reflejados en la Tabla 14: un 37% de las empresas analizadas en este proyecto realizaron una única toma de muestra en el período comprendido entre el 1 de octubre del año 2007 y el 1 de octubre del 2008; y un 82,8% de ellas realizó un número inferior de tomas al que cabría esperar de acuerdo a lo que la I.T.C. 2.0.02 establece para el período de tiempo transcurrido.

D.- CONCLUSIONES

El desarrollo de metodologías analíticas basadas en FTIR para el análisis de muestras de materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos permite formular las siguientes conclusiones:

1.- Se ha desarrollado una metodología analítica para la identificación de sílice libre cristalina en presencia de carbonatos, directamente sobre el propio filtro de muestreo, con un límite de detección de 3 microgramos.

2.- Se ha puesto a punto una metodología analítica para la determinación indirecta de sílice cristalina en presencia de carbonatos en el rango 10-500 microgramos.

Ambas metodologías analíticas han sido incluidas por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) en el alcance de la acreditación del Laboratorio del Departamento Técnico del INS (acreditación nº 526).

Con relación a los resultados obtenidos en los análisis de muestras reales recepcionadas en el INS y las futuras líneas de actuación en el análisis de muestras de materia particulada (fracción respirable) con presencia de carbonatos se ha llegado a la siguiente conclusión:

3.- Todas aquellas muestras de explotaciones de materiales carbonatos “puros” (caliza, dolomía, magnesita y /o mármol) en los que la concentración de materia particulada (fracción respirable) sea inferior a $0,50 \text{ mg/m}^3$ podrán eximirse de la determinación de sílice libre cristalina, ya que en estos casos el contenido de SiO_2 se puede considerar que es inferior al 10% y, por tanto, se estaría por debajo del actual VL., pudiendo evaluar el riesgo existente en ese puesto de trabajo mediante la determinación de la fracción respirable de materia particulada.

E.- BIBLIOGRAFÍA

¹ Kennedy, E.R., Fischbach, T. J., Ruiguang, S., Eller, P. M., Shulman, S.A., "Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation", Cincinnati, OH, U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, CDC, NIOSH, DHHS, Pub. No. 95-117

² Norma UNE-EN 482 "Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos", Noviembre 1995.

³ Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition (2000), EURACHEM / CITAC Guide