

OTROS MÉTODOS: Este es el método P&CAM 110 en un formato revisado [1]. Es similar al Método 7603, excepto en la preparación de la muestra (pastillas de KBr en vez de redeposición). El método de difracción de rayos X o DRX (método 7500) puede distinguir los tres polimorfos de sílice y las interferencias de sílice pueden eliminarse por medio del tratamiento de ácido fosfórico. La sílice cristalina también puede determinarse por espectrofotometría de absorción visible (p. ej., el método 7601), pero los polimorfos no se pueden distinguir. Los métodos de absorción visible también tienen una variabilidad mayor entre laboratorios que los métodos de difracción de rayos X (DRX) e infrarrojos (IR) y por lo tanto su uso solo se recomienda para la realización de investigaciones [8].

REACTIVOS:

1. Estándares de sílice.
 - a. Cuarzo* (SRMs 1878a, 2950, 2951, 2958) y cristobalita* (SRMs 1879a, 2960, 2957), se pueden obtener del Programa de Materiales Estándares de Referencia (*Standard Reference Materials Program*), Rm 204, Bldg. 202, del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (*National Institute of Standards and Technology*), Gaithersburg, MD 20899; www.nist.gov.
 - b. Tridimita* (210-75-0043), se puede obtener de la Encuesta Geológica de los EE. UU (*U.S. Geological Survey*), PO Box 25046, MS 973, Denver, CO 80225.
2. Bromuro de potasio (KBr), de calidad infrarroja.
3. Etanol al 95% para la limpieza del equipo de manejo de la muestra.*
4. Ácido clorhídrico al 9% v/v.* Disolver 25 ml de HCl concentrado al 37% v/v en 70 ml de agua desionizada, enfriar y completar hasta 100 ml con agua desionizada.
5. Solución concentrada estándar para calibración al 0.5% v/v. Pesar con exactitud y mezclar bien 5 g de KBr (secado a 110 °C durante la noche) con 25 mg de cuarzo. Almacenar en un frasco en un desecador.

* Consultar PRECAUCIONES ESPECIALES.

EQUIPO:

- 1... Equipo de muestreo:
 - a. Filtro: 37 mm de diámetro de 5.0- μ m de tamaño de poro, filtro de cloruro de polivinilo con una almohadilla de refuerzo montado en un soporte de casete de dos piezas para filtro de 37 mm (de preferencia conductor) sostenido con cinta adhesiva o una banda de celulosa flexible.
 - b. Ciclón: de nylon de 10 mm o Higgins-Dewell (HD).
 - c. Soporte del dispositivo de muestreo: El soporte debe mantener el casete de filtro, el ciclón y el acoplador ajustados rígidamente de tal manera que el aire penetre únicamente por el conducto de entrada de aire del ciclón.
- 2... Dispositivo de muestreo del aire del área: filtro de membrana PVC de 37 mm, de 5- μ m de tamaño de poro en casete para filtro de dos piezas. Muestra con cara sellada a 3 lpm.
- 3... Bombas de muestreo para el ciclón HD de 2.2 lpm; el ciclón de nylon de 1.7 lpm y el dispositivo de muestreo de aire del área de 3 lpm.
- 4... Espectrofotómetro de absorción infrarroja; prensa de laboratorio para preparar pastillas de KBr; molde de pastillas de KBr de 13 mm (evacuable).
- 5... Incinerador a baja temperatura (de plasma RF) y recipiente de aluminio para pesaje u horno de mufla y crisoles de porcelana.
- 6... Mortero con mano, micro espátula metálica de 50 mm de ágata o mullita; pinzas planas, no magnéticas y no dentadas, desecador, cepillo de cerdas de pelo de camello, papel encerado.
- 7... Balanza analítica (0.001 mg) para preparación de estándares.
- 8... Aparato de filtración de membranas de 37 mm.

PRECAUCIONES ESPECIALES: Evitar la inhalación del polvo de sílice [9]. El etanol es inflamable. Mantenerlo alejado de las llamas. Usar equipo de protección personal para prevenir el contacto de la piel con los ácidos. Los ácidos concentrados son corrosivos.

MUESTREO:

1. Calibrar cada bomba de muestreo personal con una muestra representativa en línea.
2. Hacer el muestreo a $1.7 \pm 5\%$ lpm con un ciclón de nylon, a $2.2 \pm 5\%$ con un ciclón HD o a $2.5 \pm 5\%$ con un ciclón de aluminio para un tamaño total de muestra de 400 a 800 l. La carga total de polvo en el filtro no debe exceder 2 mg.

NOTA 1: No permita que el ensamblaje del dispositivo de muestreo se invierta en ningún momento durante el funcionamiento del ciclón. Si el ciclón se voltea en cualquier dirección que no sea horizontal pueden depositarse en el filtro materiales de gran tamaño provenientes del cuerpo del ciclón.

NOTA 2: Se debe usar un solo índice de flujo/por muestreo para cada aplicación específica. El muestreo de la sílice cristalina y el polvo de minas de carbón debe realizarse de acuerdo con los protocolos para el muestreo de aerosoles respirables ISO/CEN/ACGIH/ASTM. Se ha determinado que los índices de flujo de 1.7 lpm para el ciclón de nylon Dorr-Oliver y de 2.2 lpm para el ciclón Higgins-Dewell son los mejores para este propósito. En la actualidad, los organismos reguladores usan estos índices de flujo con el ciclón Dorr-Oliver en los Estados Unidos y el equipo de muestreo Higgins-Dewell en el Reino Unido, excepto para el muestreo del polvo de minas de carbón. Aunque las recomendaciones para el muestreo presentadas en un documento de criterios de NIOSH han sido aceptadas formalmente por MSHA para el muestreo del polvo de minas, el ciclón Dorr-Oliver a 2.0 lpm con un factor de conversión de 1.38 se usa en la actualidad en los Estados Unidos con el fin de ajustarse a unas prácticas de muestreo previas [10]. En cualquier caso, se debe utilizar un solo índice de flujo/por muestreo para cada aplicación específica de tal manera que se elimine el sesgo producido por las diferencias entre los tipos de dispositivos de muestreo y los protocolos para el muestreo. [7].

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

3. Usar uno de los siguientes métodos para la incineración de muestras y blancos:
 - a. Incinerador a baja temperatura (de plasma RF): Colocar los filtros en platos de aluminio debidamente identificados (enjuagados con anterioridad con agua destilada, seguida de etanol y secados con aire). Colocar los platos en el incinerador a baja temperatura de tal manera que la exposición de la muestra al plasma sea adecuada. Incinerar de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Con cuidado llevar a presión atmosférica el incinerador y sacar los platos.
 - b. Horno de mufla: Para las muestras que contienen cantidades considerables de calcita (> 20% del total del polvo de la carga), lavar los filtros con ácido clorhídrico al 9% v/v. Para las otras muestras seguir con el paso 3.b.ii.
 - I. Colocar un filtro de PVC de 47 mm con poros de 0.5- μ m en el aparato de filtrado. Remover el filtro de muestreo del casete y colocarlo en el centro en la parte superior del primer filtro. Sujetar el embudo sobre la frita de tal manera que el depósito de polvo esté expuesto completamente. Agregar 10 ml de HCl al 9% v/v y 5 ml de 2-propanol; dejar reposar por 5 minutos. Aplicar un vacío y aspirar lentamente por el embudo el ácido y el alcohol. Lavar con tres porciones sucesivas de 10 ml de agua destilada. Suspender el vacío.
 - II. Colocar las muestras de filtros y blancos en los crisoles de porcelana, cubrirlos holgadamente e incinerar en el incinerador de mufla por 2 horas a 600 °C (800 °C si contiene grafito).
4. Agregar aproximadamente 300 mg de KBr, pesado a 0.1 mg y secado durante una noche a 110 °C, directamente a cada muestra. Mezclar por completo la ceniza de la muestra y el KBr con la mano del mortero. Transferir al mortero para terminar de mezclar si es necesario. Transferir la mezcla a un molde de pastilla evacuable de 13 mm usando el papel encerado y el cepillo de cerdas de pelo de camello. Moldear la pastilla según el método estándar. Pesar la pastilla preparada a 0.1 mg. Calcular la razón (peso de la pastilla terminada/peso del KBr agregado inicialmente); por lo general

es 0.98. Limpiar el equipo de muestreo con etanol después de cada muestreo.

NOTA: Un ambiente con una humedad relativa baja facilitará el manejo de la muestra si se usa KBr.

CALIBRACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD:

5. Preparar por lo menos 5 pastillas de estándar analítico:

NOTA 1: Los estándares de calibración están limitados a los estándares certificados por NIST y USGS con pureza conocida, tamaño de la partícula conocida y homogeneidad entre muestras conocidas. Por lo menos 12 materiales, entre los que se incluyen Min-U-Sil 5 μm , utilizados con anterioridad en laboratorios de los Estados Unidos y Canadá, han sido evaluados y se ha determinado que ninguno es una alternativa adecuada para los estándares certificados mencionados en este método [7]. Los materiales de referencia estándar deben corregirse por pureza de la fase.

NOTA 2: Para establecer la trazabilidad de los estándares de calibración secundarios a los estándares primarios específicos de NIST y USGS se requiere del uso de métodos de medición con una mejor precisión y exactitud que las que pueden ofrecer los métodos de espectrofotometría de absorción visible, difracción de rayos X (XDR) e infrarrojo (IR) que se usan con frecuencia en el campo de la higiene industrial. Además, las mediciones de la distribución del tamaño de partículas conllevan errores considerables. Por lo tanto, no es adecuado el uso de estándares de calibración secundarios que son trazables a los estándares certificados de NIST y USGS.

- a. Pesar a 0.001 mg, porciones de α -cuarzo SRM 1878a NIST, cristobalita SRM 1879a NIST, tridimita 210-75-00473 USGS que contengan 10 a 200 μg del estándar.
 - b. Añadir una porción de KBr de 300 mg pesada con exactitud. Proceder de acuerdo al paso 4.
 - c. Calcular la razón (peso de la pastilla terminada/peso de los sólidos agregados); por lo general cerca de 0.98.
 - d. Determinar la absorbancia a 800 cm^{-1} para cada pastilla estándar de acuerdo al procedimiento analítico (paso 8). Hacer una gráfica de las absorbancias vs. $\mu\text{g SiO}_2$.
6. Si las muestras fueron incineradas a bajas temperaturas (paso 3.a.) y contienen caolinita, preparar las pastillas con un contenido de caolinita de 100 a 600 μg . Determinar la absorbancia a 800 cm^{-1} y a 915 cm^{-1} como abscisa. Preparar por lo menos cinco concentraciones diferentes de caolinita. Usar esta curva para corregir el valor de absorbancia a 800 cm^{-1} para cualquier muestra que contenga caolinita.
7. Preparar blancos y filtros fortificados con cantidades conocidas de cuarzo mediante los procedimientos de preparación de la muestra (pasos 3 y 4) para vigilar si hay pérdidas y contaminación.

NOTA: Para realizar los análisis de laboratorio o manejar el laboratorio puede ser de utilidad contar con algún tipo de capacitación (universitaria o cursos cortos) en geología y mineralogía. Aunque la mayoría de los químicos analíticos está familiarizada con las técnicas infrarrojas aplicadas en análisis orgánicos, el muestreo mineralógico requiere de conocimientos adicionales en geología y mineralogía para interpretar en forma correcta al cliente del laboratorio la estructura de los cristales, las interferencias de las matrices y la transformación mineral.

MEDICIÓN:

8. Ajustar el espectrofotómetro infrarrojo en la modalidad de absorbancia y en las posiciones adecuadas para el análisis cuantitativo. Escanear la pastilla de 1000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Rotar la pastilla 45° y escanear este diámetro. Repetir dos veces más hasta que se obtengan 4 escaneos. Si el punto máximo a 800 cm^{-1} es pequeño, usar la expansión de la ordenada 5X para mejorar la altura del pico. Trazar una línea de referencia bajo la banda de absorbancia a 800 cm^{-1} desde aproximadamente 820 a 670 cm^{-1} . Medir la absorbancia a 800 cm^{-1} desde el punto máximo a la línea de referencia en unidades de absorbancia. Promediar los cuatro valores para cada muestra.
9. Si la muestra fue incinerada a baja temperatura (paso 3.a), la presencia de caolinita se indicará mediante una banda de absorción con un punto máximo a 915 cm^{-1} . Trazar una línea de

Determinación de sílice cristalina por espectrofotometría de absorción infrarroja: MÉTODO 7602, versión 3, del 15 de marzo de 2003 - Página 5 de 7

referencia adecuada bajo esta banda desde aproximadamente 960 a 860 cm^{-1} y medir la absorbancia a 915 cm^{-1} de esta línea de referencia al punto máximo.

CÁLCULOS:

- 10.. Para corregir para caolinita, determinar la absorbancia de la muestra a 915 cm^{-1} (paso 9) y remitirse a la curva de la caolinita (paso 6) para encontrar la absorbancia a 800 cm^{-1} . Usar este valor corregido en el paso 11.
- 11.. Si no se requiere corrección para la caolinita, usar la absorbancia a 800 cm^{-1} para determinar el peso del cuarzo, P_q (μg), de la gráfica de calibración.
- 12.. Calcular la concentración de sílice, C (mg/m^3), en el volumen de aire muestreado V (l):

$$C = \frac{P_q}{V}, \text{mg} / \text{m}^3$$

- 13.. Si se requiere el porcentaje del cuarzo, % Q, dividir el peso del cuarzo, P_q (μg), entre el peso total de la muestra, P_m (μg):

$$\%Q = \frac{P_q}{P_m} \cdot 100$$

EVALUACIÓN DEL MÉTODO:

Este método se fundamenta en el método infrarrojo definido [1]. Este método depende del tamaño de la partícula. Una incompatibilidad entre los estándares y el tamaño de las partículas de la muestra resultará en un sesgo incorregible. Se ha determinado que solamente los materiales de referencia estándar de NIST (SRM) 1878a y 1879a y USGS 210-75-0043 tienen la suficiente pureza, homogeneidad entre muestras en cuanto al contenido de sílice cristalina y tamaño de la partícula necesarios para garantizar que los resultados sean similares a los obtenidos en otros laboratorios mediante otros métodos. No se ha realizado un estudio exhaustivo sobre el rango de sesgo en los métodos de espectrofotometría infrarroja.

REFERENCIAS:

- [1] NIOSH [1977]. Quartz in coal dust by infrared spectroscopy: Method P&CAM 110. In: Taylor DG, ed., NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., Vol. 1. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A.
- [2] Talvitie NA [1951]. Determination of quartz in the presence of silicates using phosphoric acid. *Anal Chem* 23:623-626.
- [3] Larsen DJ, von Loenhoff LJ, Crable JV [1972]. The quantitative determination of quartz in coal dust by infrared spectroscopy. *Am Ind Hyg Assoc J* 33:367-372.
- [4] Dodgson J, Whittaker W [1973]. The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry-1: The potassium bromide disc method. *Ann Occup Hyg* 16:373-387.
- [5] Cares JW, Goldin AS, Lynch JJ, Burgess WA [1973]. The determination of quartz in airborne respirable granite dust by infrared spectrophotometry. *Am Ind Hyg Assoc J* 34:298-305.
- [6] Taylor DG, Nenadic CM, Crable JV [1970]. Infrared spectra for mineral identification. *Am Ind Hyg Assoc J* 31:100-108.
- [7] Key-Schwartz RJ, Baron PA, Bartley DL, Rice FL, Schlecht PC [2003]. Chapter R, Determination of airborne crystalline silica. In: NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., 3rd Suppl. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-154.
- [8] Eller PM, Feng HA, Song RS, Key-Schwartz RJ, Esche CA, Groff JH [1999]. Proficiency analytical testing (PAT) silica variability, 1990-1998. *Am Ind Hyg Assoc J* 60(4):533-539.
- [9] NIOSH [1974]. Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Crystalline Silica. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 75-120.
- [10] Inhaled Particles and Vapours [1961]. Pergamon Press, Oxford, U.K.

MÉTODO REVISADO POR:

Peter Eller, Ph.D., Paul Schlecht, Rosa Key-Schwartz, Ph.D., NIOSH/DART

APÉNDICE A:

INTERFERENCIAS

El cuarzo y la cristobalita se pueden determinar en presencia del otro mediante el uso de bandas menos sensibles a 695 cm^{-1} (cuarzo) y 625 cm^{-1} (cristobalita). La tridimita puede determinarse solamente en ausencia de los otros dos polimorfos; está presente en muy pocas ocasiones en muestras tomadas en el campo de la higiene industrial. Los silicatos que interfieren pueden removerse mediante un método de limpieza con ácido fosfórico [2].

La cristobalita y la tridimita interfieren positivamente a un punto máximo de 800 cm^{-1} , aunque en muy pocas ocasiones están presentes en muestras tomadas en el sector de la higiene industrial. La caolinita, un compuesto común del carbón, puede interferir cuando se utiliza la incineración con plasma RF para remover el filtro de recolección, si se encuentra presente en suficiente cantidad. El método esboza un procedimiento de corrección (pasos 6 y 10). La calcita, a cargas totales de polvo mayores de 20%, puede interferir al reaccionar con el cuarzo durante la incineración en mufla. Se indica un procedimiento para su remoción (paso 3.b). La sílice amorfa puede interferir si se encuentra presente en grandes cantidades. Esta interferencia se puede minimizar teniendo en cuenta su amplia banda de absorbancia cuando se trace la línea de referencia.

El cuarzo es un componente común del suelo, las rocas, la arena, el mortero, el cemento, los fundentes, los abrasivos, el vidrio, la porcelana, las pinturas y el ladrillo. La cristobalita es menos común y se encuentra en rocas y suelos volcánicos y se puede formar en procesos que requieren de altas temperaturas como los procesos de fundición, calcinación de tierra diatomácea, fabricación de ladrillos y cerámica y en la producción de carburo de silicio. La tridimita se encuentra con muy poca frecuencia, pero está presente en algunas rocas y suelos volcánicos.

APÉNDICE B:

DETERMINACIÓN DE CUARZO EN MUESTRAS BRUTAS

Equipo adicional necesario: Horno de secado
 Mini prensa Wilks u otro tipo de prensa para pastillas
 Min-U-Sil 30

1. Homogenizar la muestra si es necesario (p. ej., triturando con un mortero grande con mano) y secarla (p. ej., en un horno de vacío a 110 °C de 2-4 horas).
2. Pesar de 0.1 a 1 mg de la muestra mediante un plato de pesaje de aluminio pequeño y una balanza analítica de seis puestos. La cantidad pesada debe contener una cantidad de cuarzo que producirá una absorbancia medible pero que no sea mayor de aproximadamente 0.9.
NOTA: La cantidad pesada de la muestra y la cantidad de KBr (paso 3) son específicas para usar con la mini prensa Wilks, que produce pastillas de un diámetro aproximado de 8 mm. Ajuste las cantidades adecuadamente si se utiliza otro tipo de prensa de pastillas.
3. En forma cuantitativa transferir la muestra pesada a un mortero pequeño y triturar completamente. Agregar entre 75 y 100 mg de KBr seco y mezclar bien con la muestra triturada.
4. Transferir cuantitativamente la mezcla a la prensa de pastillas. Formar la pastilla de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
NOTA: El papel de pesado y el cepillo con cerdas de pelo de camello son útiles para realizar la transferencia.
5. Escanear la pastilla de 1000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, usando como fondo una pastilla blanco de KBr. Rotar la pastilla 90 grados y obtener otro espectro. Medir y registrar la media del punto máximo de absorbancia a 798 cm⁻¹ de la muestra.
6. Calibración y control de calidad.
 - a. Preparar los estándares de calibración, usando Min-U-Sil 30 seco, en la forma exacta como se prepararon las muestras (pasos 2-5) y hacer una gráfica del punto máximo de absorbancia vs. SiO₂ en microgramos.
 - b. Analizar la muestra bruta con contenido de cuarzo conocido y preparar una tabla de control de recuperación para el uso en análisis posteriores.