

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3070:1994**

**FLUORUROS. DETERMINACION
EN AMBIENTES DE TRABAJO.
METODOS PARA MUESTREO
ACTIVO Y PASIVO.**



PROLOGO

La Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN), creada en 1958, es el organismo encargado de programar y coordinar las actividades de Normalización y Calidad en el país. Para llevar a cabo el trabajo de elaboración de normas, la COVENIN constituye Comités y Comisiones Técnicas de Normalización, donde participan organizaciones gubernamentales y no-gubernamentales relacionadas con un área específica.

La presente norma fue elaborada por el Comité Técnico de Normalización **CT6 HIGIENE SEGURIDAD Y PROTECCION** y aprobada por la COVENIN en su reunión **No 127** de fecha **94-06-08**.



NORMA VENEZOLANA
FLUORUROS. DETERMINACION EN AMBIENTES
DE TRABAJO. METODOS PARA MUESTREO
ACTIVO Y PASIVO

COVENIN
3070:1994

1. OBJETO

1.1 Esta Norma Venezolana COVENIN establece la determinación cuantitativa de fluoruros que pueden estar presentes en un ambiente de trabajo.

1.2 El método permite evaluar el impacto ambiental ocasionado por fluoruros gaseosos en condiciones diferentes, estableciéndose previamente la red de monitoreo.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos en base a ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN 2253-90 Concentraciones ambientales permisibles en lugares de trabajo.

COVENIN 2252-89 Polvos. Determinación de la concentración en el ambiente de trabajo.

COVENIN 2237-89 Ropa equipos y dispositivos de protección personal. Selección de acuerdo al riesgo ocupacional.

3. RESUMEN Y/O PRINCIPIO

3.1 METODO CON MUESTREO ACTIVO

El método consiste en hacer fluir un volumen constante de aire a través de un filtro de celulosa previamente tratado, mediante la utilización de una bomba gravimétrica personal. Se realiza el acondicionamiento químico al filtro y con la utilización de potenciometría o cromatografía, se determinan las cantidades de fluoruro (captadas) y luego se calculan los niveles de concentración de fluoruros.

3.2 METODO CON MUESTREO PASIVO

En este método se permite la entrada de aire en una caseta cubierta y pasa sobre la superficie de una serie de filtros Whatman No. 40, que se encuentran humedecidos en solución de acetato de calcio; donde el ión fluoruro queda

absorbido; transcurrido el tiempo de exposición, los filtros se llevan al laboratorio y se calcinan a 600 °C. Posteriormente se determina la concentración de fluoruro por potenciometría y/o espectrofotometría.

4. METODO CON MUESTREO ACTIVO

4.1 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados deberán ser pro-análisis

- 4.1.1. Carbonato de Sodio (Na_2CO_3).
- 4.1.2. Glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)
- 4.1.3. Cloruro de Potasio (KCL)
- 4.1.4. Acetato de Sodio Trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- 4.1.5. CDTA (1, 2 Ciclohexilenodinitrilo Acido Tetracético)
- 4.1.6. Solución Acido Clorhídrico (HCl) relación 1:1 (V/V)
- 4.1.7. Fluoruro de Sódio (NaF).
- 4.1.8. Agua Desionizada
- 4.1.9. Solución Fijadora.

Esta solución se prepara de la siguiente manera:

Se disuelven 25 g de Carbonato de Sódio, (Na_2CO_3) en agua desionizada. Se añaden 20 cm³ de Glicerina. Se diluye a 1000 cm³.

4.1.10 Solución Amortiguadora de fuerza iónica total (TISAB, TOTAL IONIC STRENGHT ACTIVITY BUFFER)

Se disuelven 37 g de Cloruro de Potasio (KCL), 68 g de Acetato de Sódio y 346 g de CDTA en agua desionizada. Se ajusta el pH a $5.5 \pm 0,2$ con una solución de ácido clorhídrico: 1.1 (V/V). Se diluye a 1000 cm³.

4.1.11 Solución para Calibración de 100 mg F /l. Se disuelven 0,211 g de fluoruro de Sodio (Previamente

secado a 105 °C, durante dos (02) horas) en agua desionizada. Se diluye a 1000 cm³.

4.1.12 Solución de hidróxido de sodio (NaOH, 20 % P/V). Se disuelven 200 g de hidróxido de sodio en agua desionizada, se diluye a 1000 cm³.

Nota 1: Al manipular el hidróxido de sodio y fluoruro de sodio, se deberá usar el equipo de protección personal adecuado y cumplir con las normas de seguridad establecidas en el laboratorio químico.

4.2 EQUIPOS Y MATERIALES

El equipo para muestreo y los materiales utilizados deberán ser inertes al ión fluoruro. El equipo deberá estar integrado por:

4.2.1 Bomba gravimétrica para muestreo personal con capacidad de aspiración de 1 a 2 l/min.

4.2.2 Dos filtros tipo cartucho de 37 mm en Tandem con conectores de PVC.

4.2.3 Crisoles de Nickel o Inconel, capacidad de 20 ml

4.2.4 Mechero Bunsen

4.2.5 Trípode

4.2.6 Triángulo, cubierto de Cerámica

4.2.7 Frascos volumétricos, de 50 ml, 100 ml y de 1 l.

4.2.8 Pipetas volumétricas de 25 ml con apreciación de 0,1 ml.

4.2.9 Vaso de precipitados plásticos de 100 ml

4.2.10 Agitadores magnéticos

4.2.11 Barra de agitación cubierta con PTFE (teflón)

4.2.12 Electrodo selectivo combinado ISE o Electrodo de Referencia tipo Calomel.

4.2.13 Medidor de pH, con lectura en milivoltios pH, electrodo de pH con apreciación de 0,1

4.2.14 Cromatógrafo Iónico con baño Ultrasónico

4.2.2 Materiales

4.2.2.1 Prefiltro: Filtro de membrana de ester de celulosa y almohadilla soporte plástica y porosa.

4.2.2.2 Almohadilla tratada: Almohadilla soporte de celulosa humedecida con 0,8 ml de solución fijadora y secada a 105 °C por 30 o 45 minutos.

4.3 MUESTREO

4.3.1 Se calibra la bomba gravimétrica personal, de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

4.3.2 El muestreo se realizará con un flujo, cuyo caudal debe ser conocido, entre 1 y 2 l/mín., para obtener un volumen total de 12 a 800 l. El polvo total (partículas) recolectado en el filtro no se debe exceder de 2 mg

4.3.3 Se separan y se tapan los dos filtros del CARTUCHO para su manejo.

4.3.4 Prefiltro (Para fluoruro particulado)

a) Se transfiere el filtro a un crisol, el cual debe contener 5 ml de NaOH al 20 %.

b) Se deja evaporar hasta secar.

c) Se calienta el residuo hasta temperatura de fusión, se mantiene por 1 ó 2 minutos, se deja enfriar y se disuelve en 5 ml de agua desionizada.

d) Se transfiere la muestra a un vaso de precipitados de 100 ml.

e) Se enjuaga el crisol con 25 ml de TISAB, con unas pocas gotas de HCl 1:1

f) Se ajusta el pH a 5.5 ± 0.2 , usando HCl 1:1

g) Se transfiere a un frasco volumétrico de 50 ml y se diluye a volumen con agua desionizada.

h) Se ajusta el valor del pH 5.5 ± 0.2 , usando una solución de HCl 1:1

i) Se transfieren 50 ml y se diluyen con agua desionizada

NOTA 1: Los fluoruros particulados solubles en agua, deben ser extraídos mediante el procedimiento para fluoruros gaseosos. Las partículas insolubles deben ser fundidas.

NOTA 2: Para análisis cromatográfico, se deben seguir los pasos hasta la letra C, pero no añadir agua en el paso C.

J) Transfiera la muestra a un vaso de precipitados de 150 ml y adicione 100 ml de agua desionizada, usando una

pipeta volumétrica y entonces coloque en un baño ultrasónico por 15 ó 20 minutos.

K) Retire una alícuota de esta solución, diluya 1:40 con agua desionizada y filtre en vasos pequeños para realizar el análisis.

4.3.5 Filtro (Para fluoruro gaseoso)

a) Se abre el cartucho y se transfieren los filtros expuestos a un vaso de precipitados plástico de 100 ml

b) Se adiciona 25 ml de TISAB y 25 ml de agua desionizada

c) Se mantienen sumergidos los filtros por treinta (30) minutos con agitación suficiente, hasta reducirlos a una pulpa.

NOTA1: Para análisis cromatográfico, se coloca la muestra en un vaso de precipitados de 150 ml, y se añade solamente 100 ml de agua desionizada. No añada TISAB. Se coloca en baño de ultrasonido por 15 a 20 minutos. Filtre en vasos pequeños para realizar el análisis.

4.4 CONSTRUCCION DE LA CURVA DE CALIBRACION.

4.4.1 La ecuación de la curva de calibración es del tipo:

$$Y = a + b \log x$$

Donde:

X= Concentración de fluoruros, eje logarítmico, en $\mu\text{g/ml}$ de ión fluoruro

Y= Milivoltios, escala natural.

4.4.2 Se calibrará diariamente al menos con cinco (05) lecturas para comparación o según el estandar del fabricante, a objeto de tener un rango de 0,003 a 1.2 $\mu\text{g/F-}$ por muestra

4.4.2.1 Se añade una cantidad de solución patrón de calibración a 25 ml TISAB y 5 ml de hidróxido de sodio (NaOH) al 20 % (fluoruro particulado) o 25 ml TISAB (fluoruro gaseoso) en un vaso de precipitados de 100 ml.

4.4.2.2 Se ajusta el pH a 5.5 ± 0.1 con HCl 1:1

4.4.2.3 Se transfiere a un frasco volumétrico de 50 ml y se diluyen hasta la marca de aforo con agua desionizada.

NOTA 2: Las soluciones patrones de trabajo son estables al menos un mes en botellas de polietileno a 4 °C.

4.4.2.4 Se analizan las muestras y los blancos (los pasos del 7 al 10).

4.4.2.5 Se preparan los gráficos de calibración (mV Vs log F-) para fluoruros gaseosos y particulados.

NOTA 3: La curva de calibración no es lineal, por debajo de 0,1 mg/ml, ni por encima de 25 $\mu\text{g/ml}$.

NOTA 4: Para el análisis cromatográfico, prepare muestras de calibración adicionando soluciones conocidas de fluoruro patrón a agua desionizada, filtre en vasos pequeños. Use un patrón aniónico de fluoruros y acetatos, asegúrese que estén presente una alta resolución de los iones.

Se analizan en conjunto los estandares con los blancos y las muestras.

4.5 PROCEDIMIENTO.

4.5.1 Se llevan las muestras y soluciones patrón a temperatura ambiente.

NOTA 5: Se admite una diferencia de temperatura de ± 2 °C entre las muestras y patrones para exactitud de los resultados.

4.5.2 Se vierten 20 ml de cada solución en vasos de precipitados plásticos

4.5.3 Se agregan las barras de los agitadores magnéticos, se introducen los electrodos y se colocan suavemente por encima del agitador magnético. Se registra el potencial (mV) después de dos minutos de agitación.

NOTA6: Si la concentración medible de fluoruro es mayor que 25 $\mu\text{g/ml}$, se debe diluir apropiadamente, según lo indicado a partir del punto 4.3.4, se repite el análisis y se aplica el factor de dilución en los cálculos.

NOTA 7: Las muestras podrán ser analizadas por cromatografía, usando como eluente (5 mg de Tetraborato - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - a 2 ml/minuto con un separador de aniones de columna (Dionex Amms, o equivalente), mida la conductividad colocando a 10 MS, para cada inyección de muestra de 50 ml.

NOTA 7: Los valores que resulten de los blancos se le sustraen a los resultados obtenidos en las muestras.

4.6 CALCULOS.

4.6.1 Usando un gráfico apropiado de calibración (Para fluoruro particulado o gaseoso), se convierte el potencial

-mV- a concentración de soluciones de fluoruros (C_s , ug/ml) en volúmenes de solución (V_s , ml).

4.6.2 Se calcula la concentración de fluoruro C (mg/ml) en el volumen de aire muestreado, v/l)

$$C = \frac{C_s \times V_s}{V} \text{ (mg/ml)}$$

donde:

C = Concentración de fluoruros, (mg/ml)

C_s = Concentración de fluoruros en la solución preparada, (ug/ml)

V_s = Volúmen de solución preparada, (ml)

V = Volúmen total de aire muestreado (l).

4.7 INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

4.7.1 Fecha de realización del ensayo y nombre del analista

4.7.2 Ensayo realizado de acuerdo a la presente Norma Venezolana COVENIN

4.7.3 Identificación de los filtros

4.7.4 Lugar y fecha del muestreo

4.7.5 Concentración de fluoruros (gaseoso y/o particulado)

4.7.6 Observaciones

5 METODO CON MUESTREO PASIVO.

5.1 REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser de grado analítico

5.1.1 **Oxido de calcio** (Ca_2O)

5.1.2 Acetato de calcio (CH_3COO)₂ Ca

5.1.3 Solución de acetato de calcio preparada con 7 l de agua a la cual se le adicionan 450 g de acetato de calcio saturandose la solución con óxido de calcio.

5.1.4 Acido perclórico $HClO_4$ v/v 1:1

5.1.5 Acido cítrico ($C_6H_8O_7$)

5.1.6 Fluoruro de Sodio (NaF)

5.1.7 **Solución Amortiguadora de Fuerza Iónica Total. TISAB (Total Ionic Strength Activity Buffer) Concentrado.** Preparado con 92,5 g de NaOH, 222 g de ácido cítrico y 6 g de CDTA los cuales se disuelven con agua hasta un volumen de 1 l; Se agita bien y se lleva a pH de 5,0 a 5,5 con ácido cítrico y/o hidróxido de sodio.

5.1.8 TISAB diluido. Se diluye el TISAB concentrado (1:5) y se ajusta el pH entre 5,0 y 5,5 con ácido cítrico y/o hidróxido de sodio, según se requiera.

5.1.9 Solución patrón de fluoruros de 100 ppm. Se pesan 0,221 g de fluoruro de sodio (99,99 % de pureza), se disuelven en agua desionizada, se transfieren a un matríz volumétrico de un litro y se lleva a la línea de aforo con agua destilada.

5.2 EQUIPOS E INSTRUMENTOS.

5.2.1 Equipo para **batería de destilación** con balón de 500 ml de capacidad y **condensador Graham.**

5.2.2 Medidor de pH con apreciación de $\pm 0,1$, en milivoltios.

5.2.3 Horno tipo mufla con un rango de 0 °C a 800 °C.

5.2.4 Caja de exposición con las siguientes dimensiones: 32 cm de largo por 23 cm de ancho por 25 cm de alto, con una separación de luz en el tope de 4 cm.

5.2.5 Una estufa con una rango de 0 °C a 200 °C.

5.3 MATERIALES.

Los materiales empleados deberán ser inertes al ión fluoruro.

5.3.1 Filtros Whatman No. 40.

5.3.2 Crisol de porcelana de 30 ml de capacidad.

5.3.3 Electrodo selectivo para ión fluoruro.

5.3.4 Balón **Claisen de destilación** de 500 ml de capacidad.

5.3.5 Condensador Graham.

5.3.6 Balón volumétrico de 250 ml.

5.3.7 Bolsas plásticas.

5.3.8 Vasos de precipitados plásticos de 100 ml.

- 5.3.9 Agitadores magnéticos.
- 5.3.10 Pinzas para sujetar filtros.
- 5.3.11 Pipetas volumétricas

5.4 MUESTREO.

Se seguirá el procedimiento descrito en el punto 4.3

5.5 PROCEDIMIENTO.

5.5.1 Se humedecen con una solución de óxido de calcio, individualmente, diez papeles de filtro y se secan en una estufa durante 24 horas a 105 °C.

5.5.2 Se colocan los papeles de filtro en la caja de exposición, sujetandolos con las pinzas destinadas para tal fin.

5.5.3 Se traslada la caja de exposición a los sitios establecidos en la red de monitoreo, por el período de tiempo determinado.

5.5.4 Se retiran los filtros expuestos y se colocan en los crisoles de porcelana.

5.5.5 Se llevan los crisoles a la mufla y se coloca el selector a 600 °C.

5.5.6 Se esperan dos horas a fin de calcinar los papeles de filtro.

5.5.7 Se transfieren las cenizas a los balones Claissen y se le adiciona una solución de ácido perclórico.

5.5.8 Se continua con el procedimiento estandar para la destilación de fluoruro. Ver anexo A.

5.5.9 Se preparan soluciones patrón de fluoruro de 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm y 5 ppm como se indica a continuación:

5.5.9.1 Se transfiere con una pipeta volumétrica una alícuota de 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml y 5 ml respectivamente de la solución de fluoruro a matraces volumétricos de 100 ml de capacidad. Estas soluciones contendrán 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm y 5 ppm respectivamente de fluoruros.

5.5.9.2 Se construye la curva de calibración tomando, con pipetas volumétricas, una alícuota de 2 ml de cada solución patrón, es decir 1 ppm F , 2 ppm F , 3 ppm F , 4 ppm F y 5 ppm F , se coloca en vasos de precipitados de 100 ml respectivamente y se añaden 50 ml de TISAB diluido.

5.5.9.3 Se lee el potencial para cada patrón, haciendo uso del medidor de pH y el electrodo selectivo de fluor, de acuerdo a las instrucciones del manual correspondiente al equipo utilizado.

NOTA 1: Para cada lectura, el tiempo de estabilidad del potencial, en mV, es de cinco minutos.

5.6 CALCULO Y EXPRESION DE RESULTADOS.

5.6.1 Determinación de F⁻ en la muestra

5.6.1.1 Se determina el potencial 10^{-E} para la muestra, para ello se toma una pipeta volumétrica de la solución procedente de la destilación y se añaden 50 ml de TISAB diluido. Se lee el potencial mV.

5.6.1.2 Se calcula con este valor 10^{-E} y se lleva a un gráfico realizado con los datos obtenidos del punto 5.5.9.3. Se determina la concentración de fluor en la muestra.

5.6.2 Se transforman los valores del potencial leído en E (potencial leído entre 59.15) y se construye el gráfico correspondiente. Se lleva 10^{-E} al eje de las abscisas y la concentración de fluoruros en el eje de las ordenadas.

5.6.3 El área expuesta por los diez papeles de filtro es 2454,38 cm²= 0,2454 m².

5.6.4 Cálculo de los gramos totales de F⁻.

$$F^- = \text{ppm de } F^- \text{ muestra} \times \text{vol. de muestra} \times 10^{\text{exp}-E}$$

5.6.5 Cálculo de los gramos de F⁻ / m² / día

$$\text{g de } F^- / \text{m}^2 / \text{día} = \frac{\text{g totales de } F^-}{\text{No. días} \times 0,24544 \text{ m}^2} = \text{g totales de } F^- \times \text{FACTOR}$$

donde el FACTOR relaciona el No. de días de exposición con el área del papel de filtro expuesta.

$$\text{FACTOR} = \frac{1}{\text{No. días} \times 0,24544 \text{ m}^2}$$

Ejemplo para cuatro días de exposición

DIAS DE EXPOSICION	FACTOR
01	4,07431
02	2,03715
03	1,35810
04	1,01857
05	0,81486

g de F- / m² / 4 días = g totales de F- x 1,01857

5.7 INFORME.

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

5.7.1 Fecha de realización del ensayo y nombre del analista.

5.7.2 Ensayo realizado de acuerdo a la presente Norma Venezolana COVENIN

5.7.3 Identificación de los filtros

5.7.4 Lugar y fecha del muestreo

5.7.5 Concentración de fluoruros gaseosos

5.7.6 Observaciones

BIBLIOGRAFIA

NIOSH. Manual de Métodos Analíticos. Método # 7902-2, del 15-08-91.

C.V.G. VENALUM. Método Standard para la Determinación de fluoruros. DCA-LBF-008

REYNOLDS ALUMINIUM. Method No. 5

Contaminación Atmosférica. "Métodos Analíticos". Ministerio de Sanidad y Consumo. Madrid. 1988

COVENIN
3070:1994

CATEGORIA
B

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12

CARACAS

publicación de:

IMPRESO EN EL TALLER DE COVENIN



FONDONORMA

CDU:543.061/.062:543.27-613.6
ISBN: 980 -06 -1266-1

Cualquier traducción o reproducción parcial o total de la presente
Norma deberá ser autorizada por el Ministerio de Fomento

Descriptor: Fluoruros, analisis químicos, determinación de contenido, muestreo, lugar de trabajo.