

Joel Sanmartin Seyós

Avaluació de la qualitat de l'aire

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. Francesc Borrull Ballarín

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

ÍNDEX

ÍNDEX.....	i
ABSTRACT.....	1
SIGLES, ACRÒNIMS I ABREVIACIONS	2
1. OBJECTIU	3
2. INTRODUCCIÓ	4
3. FONAMENT	6
3.1. Preconcentració de la mostra.....	6
3.1.1. Adsorbents sòlids.....	6
3.1.2. Desorció tèrmica (TD)	8
3.2. Cromatografia de gasos (GC)	9
3.3. Espectrometria de masses de simple quadrupol (MS).....	10
4. PART EXPERIMENTAL.....	11
4.1. Reactius, patrons i estàndards	11
4.2. Tubs amb adsorbent sòlid i trampa criogènica	13
4.3. Mostreig	14
4.4. Mètode analític: TD-GC-MS	15
4.4.1. Equipament.....	15
4.4.2. Condicions de TD-GC-MS	15
4.4.3. Calibratge	17
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	19
5.1. Optimització de GC-MS.....	19
5.1.1. Identificació dels anàlits	19
5.2. Optimització de TD-GC-MS.....	20
5.2.1. Optimització de GC-MS	20
5.2.2. Optimització de TD	21
5.3 Volum de ruptura - Breakthrough	22
5.4. Validació del mètode	23
5.5. Resultats	25
6. CONCLUSIONS.....	27
7. BIBLIOGRAFIA	28
8. ANNEX	I
8.1. Annex I	I
8.2. Annex II	II

8.3. Annex III	III
----------------------	-----

ABSTRACT

This study describes the optimization and validation of an analytical method for determining the most common degradation products of 1,3-butadiene, included, in air samples by active sampling on sorbent tubes, followed by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. Carboxpack X was the solid sorbent selected to develop this method, in addition, tests in atmospheres around 60 % relative humidity, were performed to study the hydrophobicity of the selected solid sorbent. The method detection limits were between 0,002 and 0,004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for a sample volume of 12 L (constant flow rate of 50 mL/min). The repeatability results ($n=5$, 2,5ng) expressed as relative standard deviation percentage, were lower than 4% for acetaldehyde, 1,3-butadiene and propanal, the remaining compounds had values lowest than 10 %. Urban air samples from El Morell and Puigdelfí collected under favourable weather conditions were analyzed. Concentrations of acetaldehyde, 1,3-butadiene and furan ranging between 0,04 and 2,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ were found.

SIGLES, ACRÒNIMS I ABREVIACIONS

ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene
SBR	Styrene Butadiene Rubber
PB	Polibutadiene
NBR	Nitrile Butadiene Rubber
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
AAQC	Ambient Air Quality Criteria
EPA	Environmental Protection Agency
OSHA	Occupational Safety and Health Administration's
PEL	Permissible Exposition Limit
NAAQG	National Ambient Air Quality Guidelines
UK	United Kingdom
CAS	Chemical Abstracts Service
BD	1,3-Butadiè
m/z	Relació massa-càrrega
SIM	Single Ion Monitoring
ppm	Parts per milió
°C	Graus centígrads
ng	Nanograms
eV	Electró-volt
S/N	Relació Signal/Noise
ISO	International Organization for Standardization

1. OBJECTIU

L'objectiu principal d'aquest treball és desenvolupar un mètode analític capaç d'identificar i determinar l'1,3-butadiè i els seus productes de degradació més importants presents en atmosferes urbanes properes a polígons industrials d'activitat petroquímica.

2. INTRODUCCIÓ

El treball s'ha dut a terme al Departament de Química Analítica i Química Orgànica, dins de l'àrea de Química Analítica, de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili (URV), concretament al Grup de Cromatografia, Aplicacions Mediambientals. Paral·lelament, per realitzar la part experimental, també s'han utilitzat les instal·lacions del Centre Tecnològic de Química de Catalunya (CTQC).

L'1,3-butadiè és un compost volàtil àmpliament utilitzat a la indústria química com a producte de partida en la síntesi de polímers i copolímers. A més a més, és un important intermedi per produir altres productes. A l'atmosfera es troba com a contaminant a causa, principalment, de l'activitat humana. A escala mundial es coneix que les fonts d'emissió majoritàries són les combustions imparcials, tant de gasoils i gasolines, com de biomassa. A Tarragona és dona el cas que les fonts d'emissió principals són les plantes petroquímiques i aquestes emissions se sumen a les de les fonts majoritàries. Concretament, Repsol Química, situat al polígon industrial Nord produeix 1,3-butadiè que s'empra com a producte de partida per a la síntesi de ABS i altres polímers (SBR, PB, NBR, etc.) [1–3]. En les diferents etapes de producció i manipulació en indústries petroquímiques s'alliberen quantitats d'1,3-butadiè que repercuten en ambients urbans, situats prop de les indústries [3].

La perillositat i toxicitat de l'1,3-butadiè és ben coneguda i en conseqüència s'ha classificat com a compost carcinogen i mutagènic. Cal remarcar, però, que la gran majoria de productes de degradació són igual o més peril·losos [3–5]. A l'atmosfera, l'1,3-butadiè, té un temps de vida relativament curt degut a l'elevada reactivitat foto catalítica i radicalària que sofreix en contacte amb la llum, l'ozó, els radicals hidroxil i els òxids de nitrogen. Aquest fet comporta múltiples rutes de degradació que deriven en productes més carcinògens i mutagènics que el producte de partida [4–7].

Les rutes de degradació de l'1,3-butadiè són complexes i encara estan sent estudiades, però se sap que els processos diürns, la via foto catalítica, la del radical hidroxil i la reacció amb l'ozó, són més rellevants que els nocturns, en els quals pren més importància la reacció de l'1,3-butadiè amb òxids de nitrogen [3–8].

Vallecillos *et al.* [9] va mostrejar 1,3-butadiè en diferents zones (urbanes i industrials), els resultats obtinguts mostren una disminució significativa de la concentració d'1,3-butadiè a mesura que el punt de mostreig és més llunyà del focus emissor. Així doncs és d'interès conèixer si l'1,3-butadiè s'ha degradat entre la font d'emissió i el punt de mostreig.

En l'àmbit europeu s'ha establert una proposta per regular l'1,3-butadiè al lloc de treball, aquesta preveu limitar-lo a 2,2 mg/m³ però encara no ha estat aprovada [10]. Conseqüentment Espanya no té cap normativa definida per cap organisme per establir una regulació de les emissions d'1,3-butadiè. Tot i això, el Real Decret 374/2001 remet a l'INSHT com la institució de referència, encarregada de publicar els valors límit ambientals d'exposició diària (8 h/dia) de l'1,3-butadiè. Aquesta institució proposa un valor de 4,5 mg/m³ [11], cal destacar que aquest valor és mil vegades més gran que els presentats per altres estats de la resta del món. Per exemple, altres països estableixen els següents límits d'exposició mitjana diària: (UK) 2,25 µg/m³ [12], (AAQC Canadà) 10 µg/m³ [13] i (EPA-OSHA PEL) 2,2 mg/m³ [14]. A més Canadà i Nova Zelanda han publicat la concentració mitjana anual màxima de 2 µg/m³ i 2,4 µg/m³ [8], respectivament.

El treball que es presenta a continuació pretén ser una extensió en l'estudi del butadiè i per tant cal desenvolupar un mètode que determini l'1,3-butadiè i els seus productes de degradació. Per dur-ho a terme s'han estudiat els principals productes de degradació i alguns d'ells es mostren a la figura 1, juntament amb les reaccions que els produeixen. L'1,3-butadiè s'oxida fàcilment davant de l'ozó formant un compost heterocíclic de 5 vèrtexes en una de les seves insaturacions. El complex heterocíclic que es forma pot reaccionar seguint diferents rutes. Una d'elles és la de descomposició cap al radical hidroxiperoxil del qual s'obté acroleïna o bé, si hi ha radicals d'òxids de nitrogen a l'atmosfera, furà. L'altra ruta parteix de la pèrdua d'oxigen molecular del complex heterocíclic per obtenir 1,3-butadiè monòxid. Novament, el doble enllaç, es pot oxidar amb la presència d'ozó i formar un nou complex heterocíclic, que després de la pèrdua d'oxigen molecular dona 1,3-butadiè diepòxid.

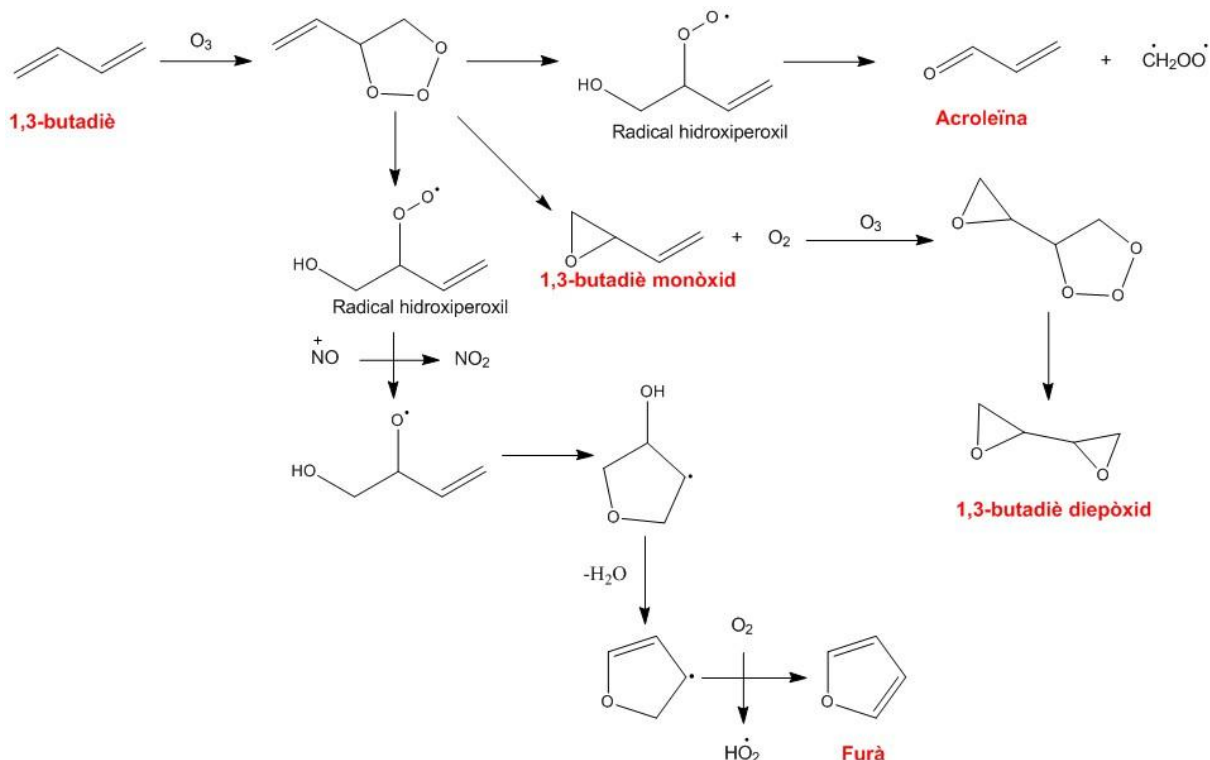


Figura 1. Algunes rutes de degradació de l'1,3-butadiè. En vermell, els noms dels compostos d'interès [3–7].

3. FONAMENT

El mètode desenvolupat consta de tres fases:

3.1 Preconcentració de la mostra, mitjançant adsorbents sòlids i desorció tèrmica (TD).

3.2 Separació dels anàlits, a través de la cromatografia de gasos (GC).

3.3 Detecció d'aquests mitjançant l'espectròmetre de masses amb simple quadrupol com analitzador (MS).

L'abreviació que s'emprarà d'ara endavant serà: TD-GC-MS.

3.1. Preconcentració de la mostra

3.1.1. Adsorbents sòlids

En aquest treball s'ha emprat l'enriquiment en adsorbents sòlids com a mètode de concentració de la mostra per a la posterior introducció d'aquesta al cromatògraf de gasos. L'enriquiment de tubs és una tècnica versàtil i senzilla i presenta l'avantatge que en un únic pas de mostra s'aconsegueix mostrejar i concentrar el tub, afavorint la determinació de compostos a concentracions baixes [15]. Altres avantatges d'aquesta tècnica són que no utilitza solvent, hi ha una mínima manipulació de la mostra i permet obtenir bons nivells de sensibilitat dels analits a determinar. D'altra banda, el cost i el fet que únicament es puguin analitzar un cop les mostres són els principals desavantatges [16,17].

Per assegurar l'adsorció dels anàlits i dur a terme un mostreig representatiu cal seleccionar l'adsorbent (o grup d'aquests) adient d'acord amb les característiques dels anàlits que s'estudiaran. L'adsorbent ha de permetre que els compostos s'hi retenguin i alhora també s'hi desorbeixin, a més, tant els anàlits com l'adsorbent han de ser estables en l'interval de temperatures que s'utilitzen durant la desorció [18].

Els diferents adsorbents utilitzats en desorció tèrmica tenen característiques específiques per a certs grups de compostos. Els paràmetres que influeixen en la decisió de l'adsorbent adequat són: l'àrea superficial de l'adsorbent, que està relacionada amb el poder de retenció; el volum màxim de mostra, que és específic per a cada anàlit; l'estabilitat tèrmica (tant de l'anàlit com de l'adsorbent) i la hidrofobicitat, entre d'altres [17].

A la figura 2 es mostren els adsorbents més comuns classificats de menys a més poder de retenció. Aquesta classificació es realitza segons l'interval de volatilitat dels compostos, relacionat amb el nombre de carbonis de l'esquelet de la molècula. L'adsorbent Carboxen 101, remarcant en vermell, ha estat seleccionat per dur a terme el treball, ja que és idoni per a la retenció dels compostos d'interès [9,19].

Cal destacar que a mesura que augmenta el poder de retenció i per tant la capacitat d'adsorbir anàlits més volàtils, l'adsorbent també té més afinitat per retenir la humitat.

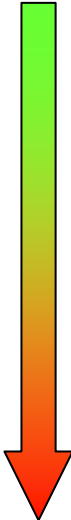
Nom de l'adsorbent	Interval de volatilitat	Retenció de l'aigua
Llana de quartz / sílica gel	$C_{30} - C_{40}$	
Tenax TA	$C_7 - C_{30}$	
Carbograph 2TD	$C_8 - C_{20}$	
Carbograph 1TD	$C_{5/6} - C_{14}$	
Carbopack X	$C_{3/4} - C_{6/7}$	
UniCarb	$C_3 - C_8$	
Carboxen 1000	$C_2 - C_5$	
Carbosieve SIII	$C_2 - C_5$	

Figura 2. Classificació dels adsorbents segons l'interval de volatilitat dels anàlits d'interès i el poder de retenció de l'aigua [20].

Normalment els tubs que s'empren són mono-adsorbents i per tant, específics per un interval de volatilitat. Tot i això existeixen tubs amb diversos adsorbents sòlids, els quals permeten la retenció d'anàlits de diferents intervals de volatilitat. Els tubs que s'han utilitzat estan reblerts d'un únic adsorbent (Carbopack X) i estan dissenyats per realitzar mostres actius. La figura 3 mostra un esquema dels tubs emprats les dimensions dels quals són: 6,4 mm de diàmetre i 89 mm de longitud.

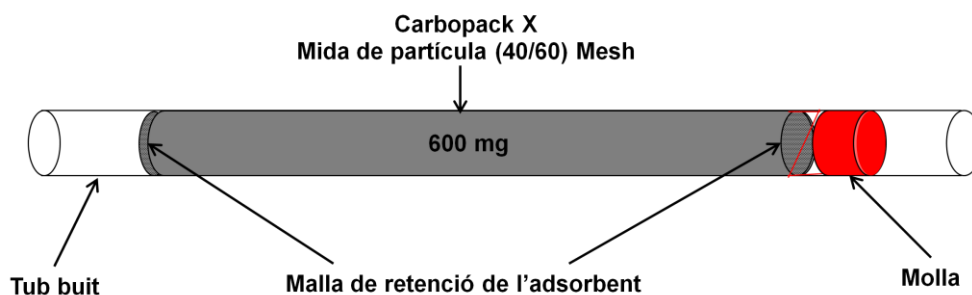


Figura 3. Tub mono-adsorbent de Carbopack X. Parts del tub, composició i mida de partícula de l'adsorbent.

Cal destacar que tots els tubs tenen dues direccions establertes, la direcció d'adsorció o mostreig i la de desorció. Aquest fet és més important en tubs multi-adsorbent, ja que els adsorbents estan disposats de manera que el poder de retenció augmenta en la direcció del mostreig i disminueix en la de desorció [17].

El mostreig emprant la tècnica d'enriquiment en adsorbents sòlids pot ser actiu o passiu. En aquest treball s'ha dut a terme el mostreig actiu i això implica el bombeig d'un volum de mostra definit a través del tub. El volum de mostra màxim o volum de ruptura (breakthrough), és un dels paràmetres més importants que s'ha d'optimitzar per poder obtenir mostres representatives. El volum de ruptura és la quantitat màxima de mostra que l'adsorbent pot retenir i per tant el moment en el qual la mostra deixarà

de ser representativa. A més a més és específic per a cada anàlit i depèn de les característiques de l'adsorbent emprat i de la quantitat d'aquest. A tot això cal afegir-hi les variables que poden afectar a l'hora del mostreig. Aquestes són la temperatura i la humitat de l'aire. Maceira *et al.* [21] ha estudiat com afecta aquest últim paràmetre en adsorbents sòlids. Per tal de definir el volum de ruptura dels anàlits en l'adsorbent escollit, cal optimitzar el flux i el temps de mostreig [22]. El mètode TO-17 [23], desenvolupat per la US EPA, aconsella avaluar aquest paràmetre realitzant un experiment amb dos tubs connectats en sèrie. Si en l'anàlisi posterior hi ha més d'un 5% d'anàlits al segon tub es considera que s'ha superat el volum de ruptura. Un cop definit el volum de ruptura s'estableix que el volum segur de mostreig és dues terceres parts d'aquest valor [23].

3.1.2. Desorció tèrmica (TD)

Aquesta tècnica consisteix en la desorció de compostos retinguts en un adsorbent sòlid mitjançant temperatura, temps i flux d'un gas inert. No tots els compostos són compatibles amb ambdues tècniques, així doncs cal definir els criteris per considerar quins compostos són aptes.

Els compostos orgànics volàtils o semi volàtils que tinguin un punt d'ebullició inferior a 525 °C i siguin compatibles amb qualsevol anàlisi de GC estàndard podran ser analitzats en l'equipament TD-GC. Com s'ha comentat anteriorment, un requisit indispensable és que l'adsorbent sòlid sigui estable a les elevades temperatures requerides per l'anàlisi [17].

La tècnica consta de dues etapes: la desorció primària i la desorció secundària.

La figura 4 mostra un esquema de la desorció primària. Aquesta es basa en la desorció dels compostos retinguts en l'adsorbent sòlid del tub i la posterior retenció i preconcentració en una trampa freda. El gas portador i les altes temperatures, aplicades durant un cert temps, volatilitzen els compostos retinguts i, mitjançant el gas portador, són transportats fins a la trampa freda on condensaran degut a les baixes temperatures a les quals està exposada.

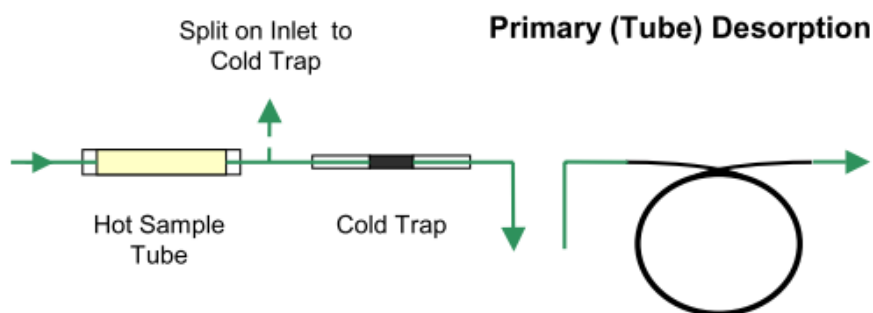


Figura 4. Esquema de la desorció primària del tub [20]. El *split on Inlet* no s'ha aplicat en aquest treball.

La trampa criogènica és, bàsicament, un tub amb un (o varis) adsorbent sòlid en el qual hi haurà una retenció completa, o representativa, dels anàlits desorbts durant la desorció primària. Abans de donar-se la desorció secundària és molt freqüent eliminar l'aigua mitjançant una purga [17]. Aquesta purga condueix el gas portador a temperatura ambient per la trampa.

La desorció secundària, de la qual se'n mostra una representació a la figura 5, té com a objectiu desorbir completament els anàlits retinguts a la trampa freda i conduir-los, gràcies al gas portador, a la columna cromatogràfica. Mitjançant un escalfament molt ràpid de la trampa i un flux del gas portador, una part representativa i coneguda dels anàlits és transferida al sistema cromatogràfic, que ja ha començat a enregistrar el cromatograma. El flux total que empeny els anàlits fora de la trampa és la suma del flux òptim per a la separació cromatogràfica més el flux de *split* optimitzat en aquesta segona desorció.

L'equip permet realitzar un *split* quantitatiu (durant la desorció primària) abans que els anàlits entrin a la trampa freda. Aquest *split* permet l'eliminació selectiva d'alguns compostos volàtils no desitjats i és recomana utilitzar-lo en mostres molt concentrades. L'equip també permet realitzar un segon *split* (també quantitatiu), just després de la desorció de la trampa i abans que els anàlits entrin a la columna, s'utilitza per disminuir la concentració i eliminar impureses de la mostra.

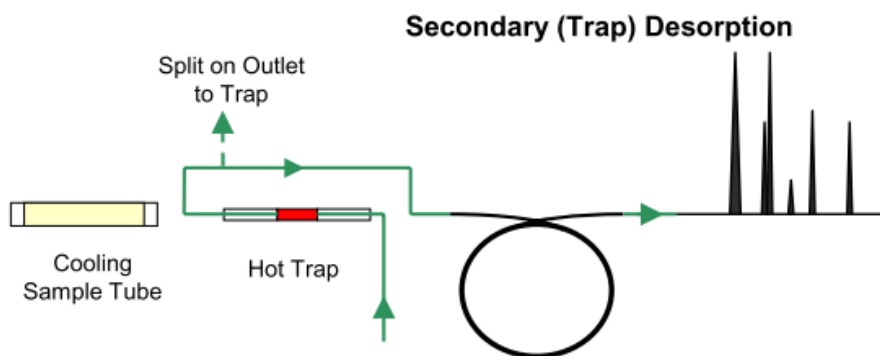


Figura 5. Representació gràfica de la desorció secundària [20]. El *split on Outlet* s'ha emprat per reduir quantitativament, la concentració d'anàlits que surten de la trampa.

3.2. Cromatografia de gasos (GC)

Tal com s'ha introduït en aquest apartat, l'equip emprat per a la separació dels anàlits ha estat la cromatografia de gasos. És la tècnica de separació per excel·lència de compostos orgànics volàtils, ja que és molt eficient i sensible a l'hora de determinar contaminants atmosfèrics en mostres d'aire [19,24]. En aquest tipus de mostres, la cromatografia de gasos presenta l'avantatge de ser compatible amb les tècniques de mostreig i preconcentració de la desorció tèrmica, ja que permet la injecció de tota la mostra a la columna cromatogràfica [17].

Per a la determinació de compostos orgànics volàtils és usual emprar columnes capil·lars apolars, recobertes de polidimetilsiloxà amb un 5% de difenil, d'entre 30 i 60 metres de llarg i amb diàmetres interns que oscil·len entre els 0,23 i 0,53 mm, els quals s'adapten al diàmetre del sistema d'injecció i del detector escollits. En estudis relacionats de Vallecillos *et al.* [9] i Maceira *et al.* [21] s'utilitza una columna capil·lar de 60 m i 0,32 mm de diàmetre intern.

En el següent apartat es tractarà el sistema de detecció. Per a la GC hi ha un gran nombre de detectors compatibles, però s'ha donat més importància a l'utilitzat en aquest treball.

3.3. Espectrometria de masses de simple quadrupol (MS)

Per a la determinació de mesclures de contaminants orgànics en mostres d'aire, és habitual acoblar l'equip de separació cromatogràfica amb el detector d'espectrometria de masses. Aquest equip proporciona una bona sensibilitat i és capaç de detectar selectivament els compostos introduïts a la GC permetent identificar-los i quantificar-los a nivells inferiors a nanograms [21].

L'espectròmetre de masses emprat utilitza la ionització per impacte electrònic (EI), la tècnica més emprada i universal. Aquesta es basa en l'efecte termoelèctric, on un filament incandescent emet un feix d'electrons que són accelerats mitjançant un gradient de potencial. Les molècules, procedents del sistema d'introducció de la mostra al detector, travessen el feix, s'ionitzen i es fragmenten. Tot i que la EI no és la tècnica amb millor sensibilitat, té l'avantatge d'oferir espectres característics dels compostos que es poden comparar amb biblioteques d'espectres [18].

El simple quadrupol és l'analitzador més emprat, ja que és més robust i barat que altres (triple quadrupol, QqQ o trampa de ions, IT). El quadrupol està format, principalment, per quatre barres metàl·liques disposades paral·lelament sobre les que s'hi aplica un camp elèctric positiu i negatiu, dos a dos. El fet que s'apliquin camps elèctrics li permet fer escombrats de massa/càrrega (m/z) extremadament ràpids (0,01 segons per escombrat) [24,25].

L'espectròmetre de masses pot adquirir les dades en dos modes diferents: *full-scan* o *Single Ion Monitoring* (SIM). El primer mode realitza escombrats de tot l'interval de m/z que arriben a l'analitzador, obtenint així tota la informació de la mostra. El segon mode només realitza escombrats de les m/z prèviament seleccionades. Aquest segon mode permet reduir la informació que s'obté de la mostra, fet que repercuteix en una millor sensibilitat. En aquest treball s'han emprat ambdós modes. El *full-scan* per identificar els compostos i el mode SIM per a quantificar-los.

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. Reactius, patrons i estàndards

L'estudi s'ha centrat en la determinació dels principals productes de degradació de l'1,3-butadiè. S'han seleccionat un total de 10 compostos d'interès a causa de l'elevada toxicitat que presenten tant pels humans com pel medi ambient. Nou d'ells són productes de la degradació de l'1,3-butadiè. Tot i això hi ha rutes de degradació més favorables que d'altres i, per tant, no tots els productes de degradació de l'1,3-butadiè es troben en les mateixes concentracions [3–8].

Les propietats físico-químiques i paràmetres característics dels estàndards utilitzats s'ha reflectit a la taula 1. Tots els compostos que s'hi mostren són comercials i han estat proporcionats per Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanya).

A partir dels estàndards s'han preparat solucions mare individuals de 2000 mg/L. Per dur a terme la identificació dels compostos s'han preparat dilucions de 100 mg/L d'aquestes solucions mare individuals. El dissolvent emprat per diluir l'1,3-butadiè, l'acetaldehid i el propanal ha estat l'hexà^a, l'acroleïna, el furà, l'àcid fòrmic i l'acètic, l'1,3-butadiè monòxid i diepòxid i el 2,5-dihidrofurà s'han dissolt en metanol. Ambdós dissolvents són especials per a cromatografia de gasos amb una puresa major al 99,9% i s'han comprat a J. T. Baker (Teugseweg, Deventer, Països Baixos).

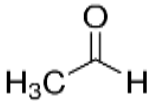
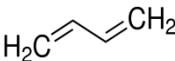
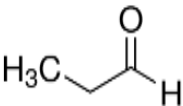
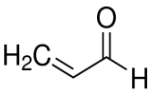
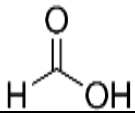
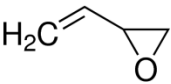
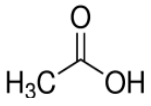
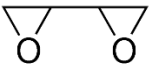
A continuació, per treballar diàriament al laboratori, s'han preparat setmanalment dissolucions intermèdies de 100 mg/L. Les solucions més diluïdes (de treball) s'han preparat a partir de les solucions intermèdies el mateix dia que s'han analitzat. Les dissolucions intermèdies i de treball contenen una barreja dels compostos estables en el dissolvent.

Totes les solucions s'han guardat al congelador al voltant dels -19 °C per evitar que es degradin.

El nitrogen emprat per a condicionar els tubs i per refredar la trampa criogènica s'ha comprat a Carbueros Metálicos (El Morell, Tarragona, Espanya), que el subministra amb una puresa del 99,999%. L'heli utilitzat com a gas portador, en la GC i en l'enriquiment dels tubs, és de la mateixa puresa que el nitrogen i també l'ha subministrat Carbueros Metálicos.

^a En l'estudi previ dut a terme per la Dr. Vallecillos s'ha provat preparar les dilucions de l'acetaldehid i del propanal en metanol, però s'ha observat que aquests compostos no són estables en metanol. Per tant, s'han fet proves de dilucions amb n-hexà, les quals són estables. Tot i que la resta de compostos no es veuen afectats pel dissolvent no s'han pogut preparar tots en un únic dissolvent (hexà) per què s'ha observat que els pics de l'hexà es superposen amb la resta d'anàlits. La figura A.1. reflecteix aquest fet.

Taula 1. Representació estructural, N° CAS de referència i dades característiques dels compostos emprats en el treball.

Compost	N° CAS	Estructura	P. M. (g/mol)	Densitat (g/mL, 25 °C)	B.P. (°C)	Puresa (%)
Acetaldehid * C ₂ H ₄ O	75-07-0		46,03	0,785	20,0	99,5
1,3-butadiè * C ₄ H ₆	106-99-0		54,09	0,682	- 4,40	15
Propanal * C ₃ H ₆ O	123-38-6		58,08	0,805	49,0	98
Acroleïna C ₃ H ₄ O	107-02-8		56,06	0,839	52,5	99
Furà C ₄ H ₄ O	110-00-9		68,07	0,936	31,3	99
Àcid fòrmic CH ₂ O ₂	64-18-6		46,03	1,220	101	95
BD monòxid C ₄ H ₆ O ₂	930-22-3		70,09	0,870	70,0	98
Àcid acètic C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7		60,05	1,049	118	99,7
2,5-dihidrofurà C ₄ H ₆ O	1708-29-8		70,09	0,927	66,5	97
BD diepòxid C ₄ H ₆ O ₂	1464-53-5		86,09	1,113	57,0	97

* L'1,3-butadiè és comercialitzat en una solució al 15% (p/p) en n-hexà. Les dilucions s'han fet amb n-hexà.

4.2. Tubs amb adsorbent sòlid i trampa criogènica

Els tubs de desorció tèrmica emprats són d'acer inoxidable amb unes dimensions de 6,35 mm (diàmetre intern) x 89 mm (llargada) i reblerts de 600 mg d'un llit adsorbent mono dimensional de Carbopack™ X amb una mida de partícula de 40/60 mesh. La figura 6 mostra els taps, tipus Brass, que tanquen de manera hermètica el contingut del tub. Tot plegat ho subministra Supelco® (Sigma - Aldrich). Destacar que l'adsorbent sòlid seleccionat és hidrofòbic i per tant té poca afinitat per retenir l'aigua.



Figura 6. Tubs, taps tipus Brass i les eines emprades per roscar-los. Noti's que la fletxa del tub indica la direcció de mostreig.

Cal tenir en compte que abans d'utilitzar els tubs s'han de condicionar seguint les instruccions de Supelco®. En aquest cas el protocol de condicionament consisteix a mantenir els tubs a 300 °C mentre hi circula un flux de nitrogen de 100 ml/min pel seu interior durant 3 hores. Igualment, anterior al seu ús, s'han de realitzar blancs per assegurar que els tubs estan lliures d'impureses.

La trampa criogènica que s'ha utilitzat és *General Purpose Hydrophobic Cold Trap* comprada a Agilent Technologies (Palo Alto, USA). La trampa té un llit multiadsorbent bidimensional hidrofòbic de Tenax i Carbograph i es refreda amb un circuit de nitrogen gas. Anteriorment a les anàlisis cal realitzar un blanc de la trampa criogènica. Aquest procediment exposa la trampa criogènica a les mateixes condicions que s'expliquen en l'apartat 4.4.2. amb la finalitat de netejar-la de restes d'anàlisis anteriors i/o impureses que encara hi romanguin.

Tant l'adsorbent dels tubs com els de la trampa criogènica s'han seleccionat d'acord amb l'estudi de Vallecillos *et al.* [9].

4.3. Mostreig

Com s'ha comentat a la introducció del treball, Tarragona té nivells d'immissió d'1,3-butadiè a causa de l'activitat petroquímica que hi té lloc [9]. Concretament al polígon industrial Nord hi troba Repsol Química que és el complex que produeix 1,3-butadiè i en les diferents etapes de producció, manipulació, carrega i descàrrega de les matèries primeres s'alliberen quantitats d'1,3-butadiè que poden repercutir en ambients urbans de les poblacions veïnes [3]. Així doncs, la qualitat de l'aire de les poblacions veïnes al Polígon Industrial Nord pot estar influenciat segons les condicions meteorològiques específiques que es donin. Els dies de vent favorable (SE per a la població de El Morell i SW per a la de Puigdelfí) s'han trobat quantitats significatives d'1,3-butadiè [9].

Les zones de mostreig urbanes seleccionades han estat dues poblacions properes a la planta de producció d'1,3-butadiè de Repsol Química. El Morell (Tarragona) es situa aproximadament a 1 km cap a l'oest del polígon Industrial del Nord i Puigdelfí (Tarragona) es situa a 1,3 km a l'est d'aquest complex industrial.

La zona de mostreig industrial programada ha estat la planta del complex químic de Repsol Química. Dins de la planta de Repsol s'espera mostrejar en diferents zones. Un primer punt de mostreig se situa prop de la planta de producció d'1,3-butadiè (1), els següents punts se situen a 50 (2) i 150 m (3), aproximadament, cap a l'oest des del primer punt de mostreig per tal de determinar la concentració d'1,3-butadiè de la font emissora. El punt més allunyat de la planta de producció d'1,3-butadiè (3) se situa prop de la tanca del recinte.

La situació de les zones de mostreig és mostra a la figura A.2.

La raó de mostrejar a tres punts diferents dins de la planta d'1,3-butadiè i a les poblacions veïnes a aquesta és poder observar la degradació de l'1,3-butadiè. La hipòtesi que s'ha plantejat és que el mostreig dins de la planta de Repsol Química presenti valors significatius d'1,3-butadiè, en canvi, s'espera que en allunyar-se de la font emissora, fins a certes distàncies, les concentracions d'1,3-butadiè disminueixin notablement i que les dels productes de degradació en estudi apareguin.

Les condicions de mostreig s'han establert d'acord amb el treball descrit i l'article de Vallecillos *et al.* [9]. Per mostrejar s'ha emprat una bomba d'aire ACTI-VOC (Markes International Ltd.) la qual ha bombejat un flux de 50 mL/min durant una hora. El volum total de mostreig ha estat de tres litres. La bomba s'ha calibrat prèviament al seu ús amb un fluxòmetre. S'han enregistrat, cada 5 minuts, la direcció i velocitat del vent, la temperatura i la humitat relativa de l'atmosfera de la zona de mostreig. L'estació meteorològica 5500 *Weather & Environmental Meter* de Kestrel® (Palo Alto, USA) ha proporcionat les dades.

Els divendres, 26 de maig i 2 de juny de 2017 s'han dut a terme mostreigs puntuals per triplicat a la població de El Morell. El mateix divendres, 2 de juny també s'han realitzat mostreigs per triplicat a la població de Puigdelfí.

Avui dia (07/06/2017) encara s'espera el permís d'accés a la planta de Repsol.

4.4. Mètode analític: TD-GC-MS

4.4.1. Equipament

Per tal de desorbir els anàlits retinguts al tub s'ha emprat un sistema de desorció tèrmica UNITY 2 (Markes International Limited, Llantrisant, UK), com el de la figura 7. En la mateixa figura 7 també s'hi mostra l'equip emprat en la separació cromatogràfica i la detecció dels anàlits, que s'ha dut a terme en un cromatògraf de gasos 7890A acoblat a un espectròmetre de masses Inert 5975C amb detector de triple eix, de quadrupol simple (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). La columna emprada és una columna capil·lar ZEBRON ZB-5 amb una composició de la fase estacionària de 5% difenil - 95% dimetilpolisiloxà i unes mides de 60 m x 0,32 mm x 1,0 µm (Micron Phenomenex, Torrance, California, USA).



Figura 7. Equip de TD-GC-MS emprat en el treball. 1. Equip de desorció tèrmica, 2. Cromatògraf de gasos, 3. Espectròmetre de masses i 4. Línia de transferència.

4.4.2. Condicions de TD-GC-MS

La desorció primària comença amb la purga del tub, on durant un minut circula heli a temperatura ambient a un flux de 20 mL/min, per eliminar la possible humitat de la mostra. Seguidament, el tub s'escalfa ràpidament fins a 330 °C mentre un flux d'heli de 20 ml/min desorbeix els anàlits durant 10 minuts. Aquesta etapa no utilitza la divisió de flux i per tant, s'aconsegueix que la totalitat de mostra es concentri a la trampa freda a -30 °C (vegeu la figura 4 del capítol 3).

La desorció secundària s'inicia amb la purga de la trampa freda. L'heli hi circula durant un minut, a 6 mL/min, per eliminar restes d'aigua o petites impureses. El flux d'heli que s'aplica és la suma del flux de *split* (5 mL/min) i el flux de la columna (1 mL/min). Quan s'ha donat inici a aquest procés la trampa s'escalfa amb un pols de temperatura molt energètic fins a arribar als 320 °C (vegeu la figura 5 del capítol 3). Aquests paràmetres són fixes durant 10 minuts, moment en el qual la desorció tèrmica acaba. Durant la desorció els anàlits de la trampa són conduïts cap al sistema cromatogràfic a través d'una línia de transferència que es manté a una temperatura constant de 180 °C. El temps total d'aquest procediment és de 22 minuts.

En la separació cromatogràfica, que comença just quan els anàlits s'estan desorbint de la trampa criogènica, el flux d'heli que passa per la columna és d'1 mL/min. El gradient de temperatura que s'ha aplicat s'inicia a 35 °C durant 5 minuts. La primera rampa de 2 °C/min acaba als 50 °C. La segona rampa de temperatura, 50 °C/min, arriba a la temperatura final de 220 °C que es manté durant un minut, per netejar la columna i deixar-la llesta per anàlisis posteriors. En total la separació cromatogràfica dura 20 minuts.

Per tal d'assegurar que la columna està neta, cal realitzar un blanc a l'inici de cada jornada de treball. Aquest blanc s'ha realitzat anterior al blanc de la trampa (veure secció 4.2.), d'aquesta manera es pot comprovar l'estat de la columna i el de la trampa. El blanc de la columna s'ha realitzat sota les mateixes condicions descrites en aquest apartat.

Els anàlits arriben al detector a través de la interfase, que s'ha mantingut a 280 °C. La ionització es produeix per impacte electrònic (EI) a 70 eV. Els fragments arriben al quadrupol que es troba a 150 °C. Les condicions de l'equip de TD-GC-MS s'han resumit en la taula 2. L'enregistrament de les dades s'ha dut a terme en mode *full-scan*, per la identificació dels compostos, i s'ha treballat en mode SIM per la validació del mètode. Aquest fet ha permès la disminució significativa de la línia base i per tant un augment de la sensibilitat del mètode. Tenint en compte el pes molecular dels compostos i la biblioteca d'espectres del NIST08 l'interval de *m/z* en el mode *full-scan* s'ha fixat de 25 a 280.

Taula 2. Resum de les condicions de TD-GC-MS utilitzades en aquest treball.

Condicions de la Desorció Tèrmica	
Desorció primària	330 °C
	20 mL/min He
	10 minuts
	<i>Splitless</i>
Trampa criogènica	<i>General purpose hydrophobic. (Tenax/Carbograph)</i> - 30 °C
Desorció secundària	320 °C
	10 minuts
	Split 5 mL/min
Línia de transferència	180 °C
Condicions cromatogràfiques i del detector	
Columna cromatogràfica	ZB-5 (60 m x 0,32 mm x 1 µm)
Flux d'heli	1 mL/min
Programa de temperatura del forn	35 °C (5 minuts) → 2 °C/min
	50 °C → 50 °C/min
	220 °C (1 minut)
Interfase	280 °C
Espectròmetre de masses	EI - 70 eV
	150 °C - Quadrupol
	<i>Full-scan / SIM</i> 25 - 280 <i>m/z</i>

4.4.3. Calibratge

Per realitzar el calibratge s'ha enriquit l'adsorbent sòlid utilitzant 1 µL de les solucions de treball, injectades amb una xeringa de cromatografia de gasos de 5 µL (Teknokroma, Hamilton Company, Nevada, USA) emprant la tècnica sandvitx (aire - líquid - aire). L'enriquiment s'ha dut a terme connectant el tub amb adsorbent al "Calibration solution Loading Ring" (Markes, Llantrisant, USA) tal com es mostra a la figura 8.

Durant la injecció el volum de solució patró s'ha fet passar a través d'un corrent d'heli regulat a 50 mL/min amb l'ajuda d'un fluxòmetre. La xeringa s'ha mantingut 20 segons després d'injectar la totalitat del volum mesurat per tal que el flux d'heli arrossegui fins a l'adsorbent les restes de la dissolució. S'ha mantingut el flux d'heli durant 5 minuts per tal d'evaporar el solvent, assegurar la dispersió i la retenció dels anàlits en aquest.

L'apartat 4 de la normativa UNE-EN 14662-1 [26] descriu el mètode normalitzat de mesura de les concentracions de benzè, el qual s'ha adaptat per a la mesura de concentracions d'1,3-butadiè i els seus productes de degradació. En l'estudi realitzat per Vallecillos *et al.* [9] s'han estudiat les condicions òptimes d'enriquiment per a l'1,3-butadiè, que són les descrites en aquest apartat.



Figura 8. "Calibration solution Loading Ring" utilitzat en el procés de fortificació dels tubs.
1. Regulador de flux, 2. Vàlvula d'agulla, 3. Conducte del gas portador i 4. Sèptum.

Els tubs fortificats s'han tapat amb els taps tipus Brass i s'han analitzat el mateix dia. Aquells que no s'han pogut desorbir el mateix dia que s'han enriquit, s'han guardat en un pot hermètic dins la nevera [23].

Les alíquotes de solució patró emprades per enriquir l'adsorbent s'han seleccionat per tal que la quantitat injectada després de la desorció sigui d'entre 0,025 i 25 ng per tal de poder fixar els límits de detecció (LOD) i de quantificació (LOQ) i definir l'interval de linealitat del calibratge dels compostos d'estudi.

A la taula 3 s'han reflectit els paràmetres d'identificació dels anàlits, del calibratge i de la validació del mètode.

Taula 3. Llistat dels compostos ordenats per temps de retenció, paràmetres d'identificació, calibratge i de validació del mètode.

Compost	t _R (min)	Ió quantif.		Ió qual. 1		Ió qual. 2		LOD (ng)	LOQ (ng)	Interval linealitat (ng)	Correl. (R ²)	Repetit. ^a (%RSD)	Reprod. ^a (%RSD)	MDL ^b (µg/m ³)	MQL ^b (µg/m ³)
		m/z Abundància (100%)	m/z (abundància %)	m/z (abundància %)	m/z (abundància %)										
Acetaldehid	5,28	29	44 (52)	43 (29)	0,025	0,50	0,50-10	0,988	3	9	0,002	0,042			
1,3-Butadiè	5,45	54	39 (93)	53 (69)	0,025	0,05	0,05-10	0,995	3	7	0,002	0,004			
Acroleïna	7,07	56	27 (72)	55 (56)	0,025	0,10	0,10-10	0,999	7	13	0,002	0,008			
Propanal	7,30	29	58 (65)	27 (45)	0,05	0,25	0,25-10	0,990	2	7	0,004	0,021			
Furà	7,53	68	39 (86)	38 (18)	0,025	0,05	0,05-10	0,999	9	11	0,002	0,042			
BD monòxid	11,15	39	42 (55)	41 (34)	0,05	0,10	0,10-10	0,999	10	12	0,004	0,008			
2,5-dihidrofurà	12,82	70	41 (92)	39 (88)	0,025	0,10	0,10-10	0,999	6	9	0,002	0,008			
BD diepòxid	17,72	55	29 (56)	27 (31)	0,05	0,10	0,10-10	0,997	9	13	0,004	0,008			

^a Presicions intra- (repetibilitat) i interdiàries (reproductibilitat) calculades a 2,5 ng i n=5.

^b Límits de detecció i de quantificació del mètode establerts per V_{breakthrough} = 12 L

^a Presicions intra- (repetibilitat) i interlàries (reproductibilitat) calculades a 2,5 ng i n=5.

^b Límits de detecció i de quantificació del mètode establerts per $V_{breakthrough} = 12\text{ L}$

5. RESUTATS I DISCUSSIÓ

5.1. Optimització de GC-MS

5.1.1. Identificació dels anàlits

La identificació dels compostos s'ha basat a adquirir informació característica de cada compost d'interès. Per dur-la a terme cal anotar el temps de retenció, l'ió quantificador i els ions qualificadors, amb les seves abundàncies relatives a l'ió quantificador, de cada anàlit. Teòricament aquest procés s'ha de desenvolupar seguint tot el mètode analític (TD-GC-MS), però per manca de temps i limitacions de l'equip s'ha optat per injectar directament la mostra al sistema cromatogràfic.

Per identificar els compostos mitjançant la injecció directa s'ha emprat un cromatògraf de gasos model *HP 6890 Series* acoblat a l'espectròmetre de masses 5973 de quadrupol simple (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). La columna emprada és la mateixa que la descrita en l'apartat 4.4.1.

La introducció de la mostra s'ha fet mitjançant la injecció directa en un injector *split/splitless*, operant en mode *splitless*, que s'ha mantingut a 250 °C. Deixant de banda les condicions referents a la introducció de la mostra al cromatògraf mitjançant la TD, la resta de condicions, cromatogràfiques i les de l'espectròmetre de masses, són les descrites en l'apartat 4.4.2. Destacar que els temps de retenció obtinguts amb aquest mètode no seran idènticament els mateixos que els que tindran els compostos analitzats amb l'equip TD-GC-MS, ja que el procés d'injecció de la mostra és diferent.

S'ha injectat 1 µL de solució intermèdia individual (100 mg/L), mesurat amb la xeringa descrita en l'apartat 4.4.3. L'equip ha enregistrat les dades en mode *full-scan* d'acord amb l'esmentat a l'apartat 4.4.2. S'ha recollit la informació posterior a l'anàlisi dels patrons i consultant la biblioteca d'espectres del NIST08 s'ha establert l'ió quantificador (abundància relativa 100%) i els ions qualificadors amb les respectives abundàncies relatives de cada anàlit.

Un cop identificats tots els compostos s'ha procedit a optimitzar el mode SIM. Per configurar els intervals d'enregistrament del mode SIM s'han creat diversos intervals de temps, referents a l'anàlisi cromatogràfic, en els quals s'inclouen els temps de retenció dels anàlits. Cada interval de temps s'anomena finestra. Les finestres mantenen un marge de seguretat (1 minut preferiblement) anterior i posterior a l'anàlit que fa frontera. Per exemple, si el temps de retenció de l'acetaldehid és de 3,76 minuts, la finestra que el contindrà començarà idealment als 2,76 minuts i acabarà preferiblement als 4,76 minuts. Cada finestra pot contenir més d'un anàlit i cal tenir en compte els marges de seguretat. Dins d'aquesta finestra s'ha de seleccionar el temps d'inici de la finestra, l'ió quantificador i els ions qualificadors de cada anàlit contingut en la finestra.

Un cop establert el mode SIM s'han injectat les solucions intermèdies de 100 mg/L per comprovar que la separació cromatogràfica té una bona resolució i no hi ha superposició de pics.

Els cromatogrames enregistrats en mode SIM obtinguts després de l'anàlisi de les dissolucions intermèdies tenen una bona resolució i únicament s'observen dificultats per identificar l'àcid acètic, a causa de la mala definició del pic; i l'àcid fòrmic, que presenta un senyal molt poc intens tot i injectar-hi un microlitre de 100 mg/L.

5.2. Optimització de TD-GC-MS

5.2.1. Optimització de GC-MS

Les condicions cromatogràfiques anteriorment comentades en l'apartat 4.4.2. s'han aplicat a l'equip de TD-GC-MS. Inicialment s'ha enriquit un tub amb 100 ng i s'ha enregistrat les dades en mode *full-scan* per tal de comprovar que els temps de retenció i la separació dels compostos, així com els ions qualificadors i quantificadors, coincideixen amb els establerts per injecció directa i que no es produeix degradació dels nostres anàlits a causa de la temperatura.

Posteriorment, després de comprovar que els paràmetres d'identificació dels anàlits es mantenen i que aquests no es degraden amb l'interval de temperatura aplicat, s'ha enriquit un tub amb 100 ng i aquest cop l'equip ha enregistrat el cromatograma en mode SIM.

En canviar el mode d'enregistrament de les dades, de *full-scan* a SIM, s'obté una resposta més selectiva i per tant el soroll de fons s'ha reduït notablement. Tot i això l'estabilitat de la línia base s'ha vist afectada de manera significativa per la presència de l'ió 28 com a ió qualificador en un parell d'anàlits. Tot i que els espectròmetres de masses treballen al buit hi ha una quantitat mínima d'aire dins l'equip, que al treballar amb TD és un 15% major degut a la línia de transferència que emprava l'equip de Markes. Per tal de millorar la selectivitat del mètode s'ha optat per substituir l'ió 28 per altres ions qualificadors, que tot i tenir una abundància relativa inferior a l'ió 28, són més selectius que aquest.

L'àcid fòrmic i l'àcid acètic s'han eliminat de la llista dels compostos d'estudi degut a les dificultats reflectides en l'apartat anterior per identificar-los. A més a més, la degradació de l'1,3-butadiè no és la font principal de la presència d'aquests àcids a l'atmosfera. Per tant, els paràmetres emprats per a la identificació dels anàlits es veuen reflectits a la taula 4.

Taula 4. Intervals de temps de les finestres optimitzades, els compostos que contenen, temps de retenció i ions quantificadors i qualificadors per a cada un.

Finestra	Interval (min)	Compost	t _R (min)	Ions quantificadors i qualificadors
1	0 - 6	Acetaldehid	5,28	29 (100); 44 (89,12), 43 (49,86)
		1,3-butadiè	5,45	54 (100); 53 (16,24), 39 (20,67)
2	6 - 9	Acroleïna	7,07	56 (100); 27 (85,26), 55 (70,18)
		Propanal	7,30	29 (100); 58 (88,44), 27 (47,30)
		Furà	7,53	68 (100); 39 (83,11), 38 (16,37)
4	9 - 14	BD monòxid	11,15	39 (100); 42 (57,36), 41 (32,65)
		2,5-dihidrofurà	12,82	70 (100); 41 (93,03), 39 (88,17)
5	14 - 20	BD diepòxid	17,72	55 (100); 29 (47,30), 27 (35,04)

En negreta l'ió quantificador i entre parèntesis les abundàncies percentuals dels ions qualificadors relatives a l'ió quantificador.

5.2.2. Optimització de TD

Un cop optimitzada la part de GC-MS s'ha procedit a l'optimització de TD.

Abans de començar l'optimització de la TD s'ha comprovat que el procés d'enriquiment dels tubs sigui l'adequat i per tant que no hi hagi pèrdues.

Per fer-ho s'han connectat en sèrie dos tubs i s'ha procedit a l'enriquiment del primer tub aplicant un flux de 50 mL/min d'heli. Els resultats obtinguts en analitzar ambdós tubs mitjançant TD-GC-MS han corroborat que no hi ha pèrdues, ja que en el segon tub no s'observa cap dels anàlits amb els quals s'ha enriquit el primer tub.

Tot seguit s'ha procedit a l'optimització del temps de desorció de la trampa criogènica per tal d'intentar reduir el temps total de l'anàlisi. La resta de paràmetres s'ha fixat d'acord amb l'estudi de Vallecillos *et al.* [9].

Concretament s'han provat dos temps per a la desorció secundària de la trampa. Els resultats obtinguts mostren una petita disminució de la resposta quan el temps de desorció de la trampa aplicat ha estat de 5 minuts, respecte dels obtinguts amb 10 min de desorció. Essent els compostos més pesats, BD monòxid, 2,5-dihidrofurà i BD diepòxid els més afectats per la disminució del temps de desorció de la trampa. A més a més, en fer un blanc de trampa posterior a la desorció del tub, s'han observat traces dels compostos d'estudi, fet que confirma que el temps òptim de la desorció de la trampa criogènica és de 10 minuts.

5.3 Volum de ruptura - Breakthrough

Com s'ha comentat al capítol introductori un paràmetre que pot afectar a l'etapa del mostreig és la humitat relativa de l'atmosfera. Les petites gotes d'aigua de l'ambient poden ser retingudes per l'adsorbent sòlid durant l'etapa de mostreig i aquest fet pot afectar de manera negativa al volum de mostreig màxim (breakthrough) dels tubs amb adsorbent utilitzats. Igualment també pot ocasionar interferències als cromatogrames i fins i tot causar problemes que inutilitzin la trampa freda [17,19,21].

L'adsorbent sòlid emprat, Carboxen X, pot ser utilitzat per mostrejar en ambients amb humitat relativa alta, és a dir, té caràcter hidrofòbic. Tot i aquesta característica s'han realitzat proves per corroborar-ho a causa de l'experiència recent [9,21].

Un primer tub, A), de les mateixes característiques que les descrites a l'apartat 4.2. s'ha fortificat amb un microlitre de 2,5 ppm seguint el procediment exposat a l'apartat 4.4.3. Davant d'aquest tub s'ha acoblat en sèrie un tub dessecant. La composició del tub dessecant és de 0,5 g de CaCl_2 i 0,1 g de terra diatomea.

El segon tub, B), reblert de Carboxen X s'ha fortificat amb la mateixa alíquota però no s'ha acoblat al tub dessecant. A la figura 9 s'hi mostra una representació esquemàtica.

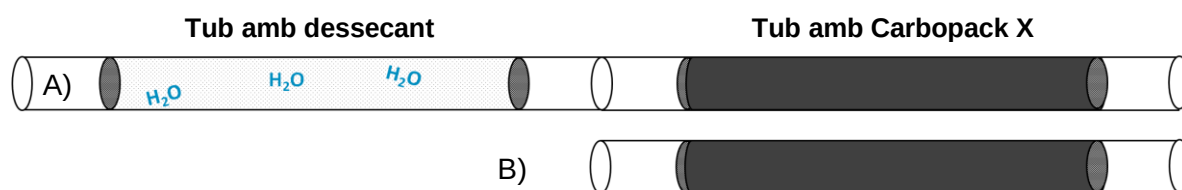


Figura 9. Esquema del muntatge dels tubs. A) Tub amb dessecant en sèrie amb el tub reblert de Carboxen X. B) Tub amb adsorbent sòlid Carboxen X.

El mostreig actiu s'ha dut a terme durant dues hores mentre les bombes descrites a l'apartat 4.3. han bombejat un total de 6 litres d'aire de l'atmosfera a 50 ml/min. S'ha enregistrat la humitat relativa i la temperatura (Temperature and humidity data logger) durant el mostreig. Els valors mitjans d'aquests paràmetres han estat 60,9 % i 20,6 °C respectivament.

Posteriorment els tubs s'han analitzat mitjançant TD-GC-MS. Els resultats mostren diferències inferiors al 8 %, independentment de l'anàlit, entre emprar tubs amb dessecant durant el mostreig o no. Com que no s'han observat diferències significatives entre emprar els tubs amb dessecant o sense, s'ha procedit a la planificació de les proves de breakthrough sense l'ús del tub amb dessecant.

Per tal d'avaluar el volum de breakthrough s'han connectat dos tubs en sèrie i s'han planificat mostreigs d'entre 2 i 12 hores a un flux constant de 50 mL/min.

Inicialment les proves de breakthrough s'han dut a terme a la finestra del laboratori 320. No obstant això, en comprovar que els anàlits d'interès no es troben presents en aquesta atmosfera i davant la impossibilitat de dur a terme les proves de breakthrough en una atmosfera rica en aquests compostos, s'ha decidit enriquir els tubs amb un microlitre d'una solució estàndard de 5 ppm. L'enriquiment dels tubs s'ha realitzat amb ambdós tubs ja connectats en sèrie.

En analitzar els tubs s'ha pogut comprovar com el percentatge dels compostos d'interès en el segon tub ha anat augmentat amb el temps total de mostreig fins arribar a valors propers al 5% (per a l'1,3-butadiè i l'acroleïna) en les proves de 4 hores de mostreig (flux: 50mL/min) i un volum total de 12 litres. Mentre que a temps de mostreig superiors (8 - 12 hores) els percentatges al segon tub de tots els anàlits superen significativament el 5 %, valor màxim recomanat per la EPA [23], fins a assolir valors entre el 15 i el 40 % després de 12 hores de mostreig (36 litres d'aire mostrejat). Per tal de poder augmentar el temps de mostreig i disminuir el percentatge dels nostres compostos presents al segon tub s'han realitzat proves de 4 i 8 hores de mostreig a un flux de 25 mL/min. En el cas de les proves realitzades durant 4 hores de mostreig s'observa com els percentatges del segon tub disminueixen fins a un 1 o 2 per cent en tots els compostos. Mentre que els resultats obtinguts després de 8 hores de mostreig a 25 mL/min mostren percentatges inferiors al 5 % per alguns compostos excepte per a l'acetaldehid, l'acroleïna, el propanal i el furà tots ells amb percentatges propers al 20 %.

En vista dels resultats obtinguts s'ha escollit el flux de 50 mL/min en comptes de 25 mL/min per tal de mostrejar un volum d'aire superior (12 litres) que permeti millorar la sensibilitat del mètode i assolir límits de detecció i quantificació més baixos. Per tant s'ha fixat com a volum de mostreig màxim 12 litres d'aire (4 hores, 50 mL/min). Aquests tubs també es poden emprar per dur a terme mostres puntuals (1 o 2 hores, 50 mL/min) sense tenir pèrdues.

5.4. Validació del mètode

Per tal de validar el mètode desenvolupat cal definir els paràmetres característics d'aquest. Així doncs s'han calculat els límits de detecció i quantificació, fixats els intervals de linealitat i corroborat la linealitat d'aquests amb el coeficient de determinació, també s'ha avaluat la precisió mitjançant proves de repetibilitat i reproductibilitat. Per últim, després d'estudiar el breakthrough, s'han calculat els límits de detecció i determinació del mètode

Cal diferenciar primer de tot entre els límits de l'instrument i els del mètode. Els límits de l'equip s'avaluen analitzant la mostra sense tenir en compte el volum de mostreig. Es a dir, en aquest treball s'han fortificat tubs amb adsorbents sòlids a diferents concentracions per validar l'equip de TD-GC-MS. Realitzant aquest procediment s'han avaluat els límits (LOD i LOQ), linealitat i precisió intra- i interdiària dels anàlits sotmesos a l'anàlisi en l'equip descrit.

El concepte de límit de detecció és un dels més controvertits en química analítica degut al gran nombre de definicions i mètodes per a calcular-lo que s'han proposat. Generalment es defineix com la menor quantitat o concentració d'anàlit capaç de ser detectada de manera fiable amb un instrument o mètode donat [27,28]. Per sota del límit de detecció es considera que l'anàlit no ha estat detectat (N/D). Entre el límit de detecció i el límit de quantificació la informació que aporta un senyal d'aquestes característiques és purament qualitativa [27–30].

Per calcular el límit de detecció de l'equip en cromatografia és comú emprar el càlcul del LOD com la concentració d'anàlits que proporcionen una relació senyal/soroll (S/N) igual o superior a tres, sempre que no es trobin presents al blanc els anàlits d'interès. Entenent-se com a blanc la desorció d'un tub d'adsorbent net, sense fortificar. Pel càlcul dels LODs s'integren les alçades dels anàlits d'interès així com la del soroll més proper al pic, just al davant o al darrere, sempre fent servir el mateix criteri [27–31]. En aquest cas s'ha avaluat la relació S/N de la zona del davant del pic de l'anàlit.

El límit de quantificació s'ha establert com la quantitat o concentració mínima d'anàlit que pot ser determinada amb una fiabilitat acceptable donat un equip o mètode. Aquest paràmetre coincideix amb el límit inferior de l'interval de treball [31].

El LOQ s'ha definit com el primer valor de l'interval de treball. L'interval de treball es defineix com els valors dins de l'interval de linealitat que proporcionen resultats amb una incertesa acceptable [27].

La taula 3 reflecteix els límits instrumentals per a cada anàlit d'estudi. Per a la majoria de compostos s'ha establert el valor de 0,025 ng com a LOD; en canvi, pel propanal i pel BD-monòxid el valor del LOD és 0,05 ng. Referent als LOQs cal destacar que l'acetaldehid i el propanal tenen els límits més elevats (0,5 i 0,25 ng, respectivament). Els anàlits amb un límit de quantificació més petit són l'1,3-butadiè i el furà, ambdós amb un LOQ de 0,05 ng. La resta d'anàlits tenen un valor del LOQ igual a 0,10 ng. A la mateixa taula també s'han reflectit els MLD i MLQ expressats en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ els quals s'han calculat tenint en compte el volum de ruptura (esmentat en l'apartat anterior). Concretament els MLD i MLQ s'han obtingut dividint els límits instrumentals pel volum de ruptura de cada anàlit.

L'interval de linealitat dels anàlits d'estudi, que es mostra a la taula 3, s'ha definit des del valor individual del LOQ de cada anàlit fins a una concentració de 10 ng. Aquest interval s'ha definit d'acord amb estudis previs [9] i la normativa vigent [10,11]. Per fixar el límit superior s'ha tingut en compte que als espais on s'ha planificat mostrejar, la concentració dels anàlits no ha de ser significativament alta. Els coeficients de determinació (R^2) de les rectes obtingudes són majors o iguals al 0,990 en tots els anàlits excepte per a l'acetaldehid, que té un valor de 0,988.

Per avaluar la precisió de l'equip s'han dut a terme les proves de repetibilitat i reproductibilitat en les quals s'estudia la precisió intradiària i la interdiària, respectivament. El paràmetre emprat per determinar la precisió ha estat el percentatge de la Desviació Estàndard Relativa (RSD). Aquest valor s'obté dividint la desviació estàndard entre la mitjana de les respostes instrumentals i es multiplica per cent per obtenir el percentatge. Aquells valors inferiors al 10 % o al 20 % es consideren acceptables i per tant s'assumeix que les anàlisis són repetitives o reproductives, respectivament [31].

Ambdues proves s'han avaluat en un únic punt de l'interval de linealitat. S'ha escollit un microlitre de les dilucions de 2,5 ppm per a fortificar els tubs. S'ha seleccionat aquesta concentració perquè és un punt intermedi de l'interval de linealitat.

Per a la repetibilitat un total de 10 tubs fortificats (5 per a les dilucions en metanol i 5 més per a les d'hexà) s'han analitzat en un mateix dia, en el mateix equip i dut a terme

pel mateix analista. Els percentatges de la RSD per a la repetibilitat es troben a la taula 3. Destacar que els valors de repetibilitat dels anàlits dissolts en hexà són significativament millors, inferiors al 4%, que els dels anàlits dissolts en metanol, on el furà, el BD-monòxid i el BD-diepòxid, tenen valors molt propers o iguals al 10 % (9 %, 10 % i 9 %, respectivament).

Per estudiar la reproductibilitat de l'equip, un total de 2 tubs fortificats (1 amb metanol i 1 amb hexà) s'han analitzat cada dia, durant 5 dies, mantenint l'equip i l'analista com a paràmetres fixes. Els resultats obtinguts (taula 3) mostren una major reproductibilitat per als anàlits dissolts en hexà amb valors inferiors al 10 %. En canvi per als anàlits dissolts en metanol el valor més gran de RSD és el de l'acroleïna i l'1,3-butadiè diepòxid (13 %) i el més petit és el del 2,5-dihidrofurà (9 %).

5.5. Resultats

El mètode analític descrit s'ha emprat per analitzar mostres d'aire de poblacions properes al Polígon Industrial Nord (El Morell i Puigdelfí) la qualitat de l'aire de les quals pot estar influenciada per la presència de la planta d'1,3-butadiè de Repsol Química en períodes de condicions climatològiques específiques.

Els mostreigs s'han realitzat per triplicat a 50 mL/min durant 1 hora (3 litres d'aire mostrejat) els dies 26 de maig i 2 de juny de 2017. El percentatge d'humitat relativa (%HR), la temperatura, la direcció i velocitat del vent s'han enregistrat durant les anàlisis (veure apartat 4.3.).

La taula 5 reflecteix els resultats obtinguts de les mostres analitzades, també s'hi mostren els valors mitjans de les condicions meteorològiques enregistrades els dies de mostreig. Complementàriament, la taula 6 mostra els límits de detecció i quantificació del mètode calculats per 3 litres d'aire mostrejat (50 mL/min).

Taula 5. Resultats del mostreig de tres litres d'aire en les diferents zones. Valors mitjans de les condicions meteorològiques del mostreig.

Zona de mostreig	% HR	Direcció del vent *	Velocitat del vent (m/s)	Temp. (°C)	Nº de mostra	Acetaldehid (µg/m³)**	BD (µg/m³)**	Acroleïna	Propanal	Furà (µg/m³)**	BD-monòxid	2,5-dihidrofurà	BD-diepòxid
El	55	SE-140º	0,9	25	1	<LOQ	0,20	<LOQ	<LOQ	0,04	N/D	N/D	N/D
					2	0,48	0,23	<LOQ	<LOQ	0,08	N/D	N/D	N/D
					3	0,54	0,26	<LOQ	N/D	<MLQ	N/D	N/D	N/D
Morell	61	SSE-165º	2,0	25	4	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	<LOQ	<LOQ	<LOQ
					5	1,87	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ
					6	2,66	<LOQ	<LOQ	N/D	0,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Puigdelví	61	SSE-162º	1,9	26	1	0,50	0,51	<LOQ	N/D	0,04	N/D	<LOQ	<LOQ
					2	<LOQ	0,43	<LOQ	<LOQ	0,08	<LOQ	<LOQ	<LOQ
					3	0,35	0,87	<LOQ	<LOQ	0,30	<LOQ	<LOQ	<LOQ

* S=Sud (180º), E=Est (90º). Els valors s'expressen en graus de l'escala sexagesimal.

** Concentracions calculades per 3 litres d'aire mostrejat (50 mL/min).

Taula 6. Valors dels MDL i MQL calculats per a 3 litres d'aire mostrejat (50 mL/min).

	Acetaldehid	1,3-butadiè	Acroleïna	Propanal	Furà	BD-monòxid	2,5-dihidrofurà	BD-diepòxid
MLD (µg/m³)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
MLQ (µg/m³)	0,17	0,02	0,03	0,08	0,02	0,03	0,03	0,03

6. CONCLUSIONS

An analytical method capable of identifying and determining 1,3-butadiene and the studied degradation products has been developed.

It has been confirmed that the solid sorvent Carbopack X can be used in atmospheres with relative humidity around 60 % without significant losses.

Under favourable weather conditions, specific active samples show the presence of 1,3-butadiene, acetaldehyde, and furan in selected urban environments.

The results are not representative because the number of samples is insufficient to provide reliable conclusions.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Federal Institute for Occupational Safety and Health, SUBSTANCE EVALUATION REPORT, (2015). https://www.echa.europa.eu/documents/10162/13628/sev1_203-450-8_report_3086_en.pdf/97858259-1853-42e7-b804-59273a74a4ab (accessed May 3, 2017).
- [2] Propiedades Físicas y Químicas. <https://www.repsol.com/sa/herramientas/CatalogoQuimica/TransFichero.aspx?ruta=&archivo=BUTADIENO&tipo=NT> (accessed April 10, 2017).
- [3] K. Hughes, World Health Organization., International Labour Organisation., United Nations Environment Programme., International Program on Chemical Safety., Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals., 1,3-butadiene: human health aspects: first draft, World Health Organization, 2001.
- [4] F. Kramp, S.E. Paulson, The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: Formation yields of some toxic products, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 35–43. doi:10.1016/S1352-2310(99)00327-1.
- [5] M. Doyle, K.G. Sexton, H. Jeffries, I. Jaspers, Atmospheric photochemical transformations enhance 1,3-butadiene-induced inflammatory responses in human epithelial cells: The role of ozone and other photochemical degradation products., *Chem. Biol. Interact.* 166 (2007) 163–169. doi:10.1016/j.cbi.2006.05.016.
- [6] X. Liu, H.E. Jeffries, K.G. Sexton, Hydroxyl radical and ozone initiated photochemical reactions of 1, 3-butadiene, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 3005–3022.
- [7] E.C. Tuazon, A. Alvarado, S.M. Aschmann, R. Atkinson, J. Arey, Products of the Gas-Phase Reactions of 1, 3-Butadiene with OH and NO₃ Radicals, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3586–3595.
- [8] V. Salomon, *Air Quality Science*, 2013.
- [9] L. Vallecillos, A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Evaluation of sampling strategies to determine 1,3-butadiene in air, *Atmos. Environ.* (submitted).
- [10] Directiva carcinógenos y mutágenos (2004/37/CE). <http://www.aepsal.com/ce-reducira-la-exposicion-13-productos-causan-cancer/> (accessed May 30, 2017).
- [11] INSHT, Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España, 2017.
- [12] Defra, The Air Quality Strategy for England, Scotland, Wales and Northern Ireland, 2007. doi:CM 4548, SE 2000/3, NIA 7.
- [13] Proposal to Amend Ontario Regulation 419/05: Air Pollution - Local Air Quality made under the Environmental Protection Act to include an Ontario Air Standard for 1,3-Butadiene. 2011.
- [14] Gascape, Hazard Summary, 2009. http://www.gascape.org/index_02/pcbepa.html (accessed May 9, 2017).

- [15] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1101–1112. doi:10.1016/j.trac.2010.05.010.
- [16] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air, *Talanta*. 82 (2010) 719–727. doi:10.1016/j.talanta.2010.05.038.
- [17] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347–361. doi:10.1016/j.trac.2008.10.009.
- [18] M.G. Aragon, Doctoral Thesis: Caracterització de l'atmosfera del port de Tarragona, 2013.
- [19] N.A. Martin, P. Duckworth, M.H. Henderson, N.R.W. Swann, S.T. Granshaw, R.P. Lipscombe, B.A. Goody, Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carboxen 1000, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 1069–1077. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.078.
- [20] Markes International Thermal Desorption Training What is Thermal Desorption ?. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/2014conference/monairtoxmarkes.pdf> (accessed May 9, 2017).
- [21] A. Maceira, L. Vallecillos, F. Borrull, R.M. Marcé, New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC–MS, *Sci. Total Environ.* 599–600 (2017) 1718–1727. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.141.
- [22] M. Harper, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *J. Chromatogr. A*. 885 (2000) 129–151. doi:10.1016/S0021-9673(00)00363-0.
- [23] J.L. Cheney, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 1999. http://www.gtdambiente.it/content/docs/norme_e_metodi/EPA_%28altro%29/file/EPA-Method-TO-17.pdf (accessed May 16, 2017).
- [24] M.R. Ras-Mallorquí, R.M. Marcé-Recasens, F. Borrull-Ballarín, Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*. 72 (2007) 941–950. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.025.
- [25] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry, *Environ. Monit. Assess.* 161 (2010) 389–402. doi:10.1007/s10661-009-0755-6.
- [26] UNE-EN 14662-1, Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases. AENOR, Madrid, 2014.
- [27] E. Bernal, Limit of Detection and Limit of Quantification Determination in Gas Chromatography, *Adv. Gas Chromatogr. Chapter 3* (2014) 57–81. doi:http://dx.doi.org/10.5772/57341.

- [28] R. Boqué, Y. Vander Heyden, The Limit of Detection, LCGC Eur. 22 (2009) 82–85. <http://www.chromatographyonline.com/limit-detection> (accessed May 29, 2017).
- [29] D.A. Armbruster, T. Pry, Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. Clin. Biochem. Rev. 29 Suppl 1 (2008) S49-52. doi:citeulike-article-id:3416410.
- [30] A. Shrivastava, V. Gupta, R. Article, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, Chronicles Young Sci. 2 (2011) 21–25. doi:10.4103/2229-5186.79345.
- [31] G. Eurachem, S.E. Inglesa, La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf (accessed May 29, 2017).

8. ANNEX

8.1. Annex I

Cromatogrames emprats per tal d'identificar els anàlits. No és possible emprar un únic dissolvent a causa de la superposició entre el senyal del n-hexà i el dels altres anàlits dissolts en metanol.

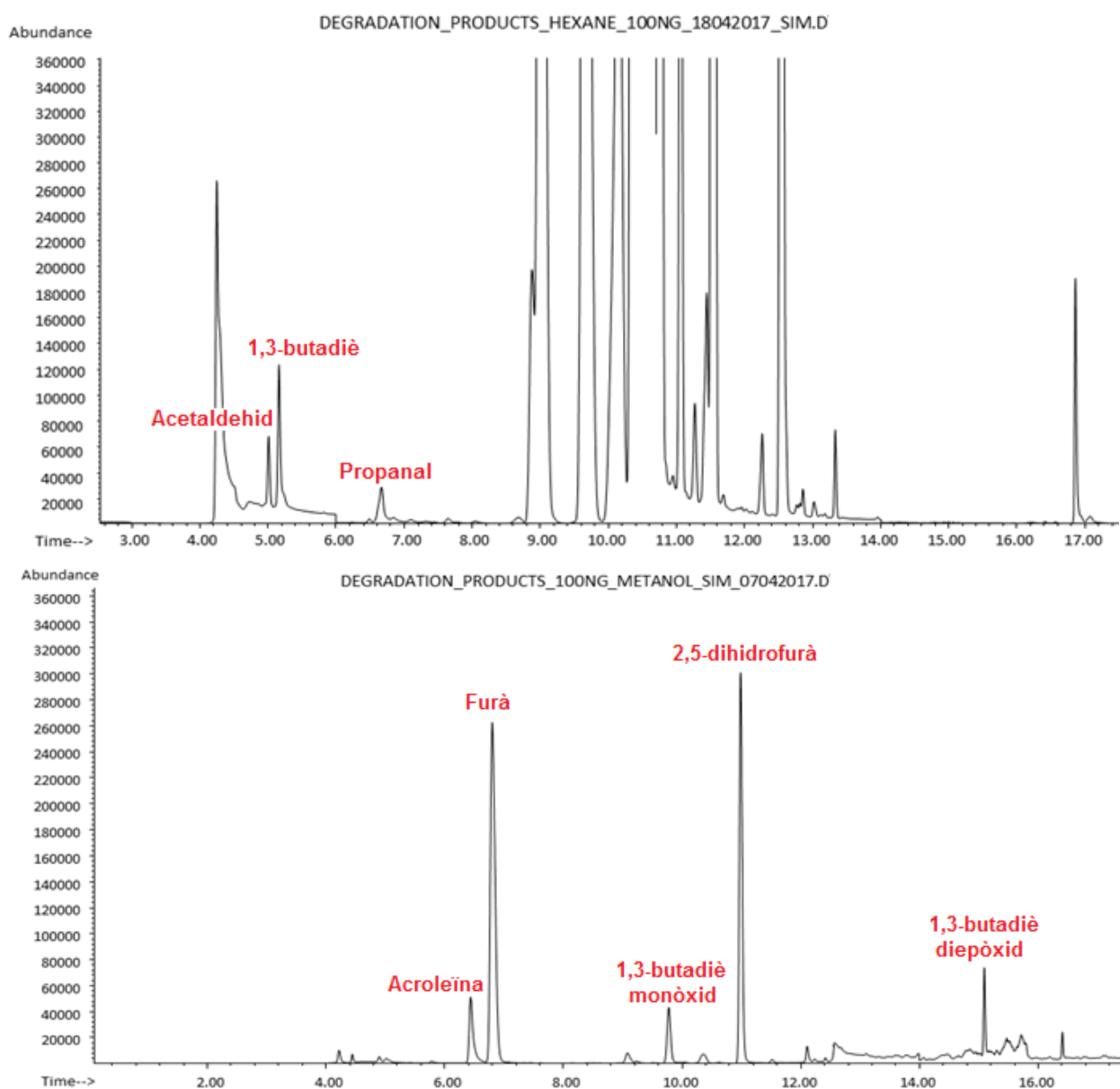


Figura A.1. A dalt, cromatograma resultant en analitzar un tub enriquit amb 100 ng dels anàlits dissolts en n-hexà. A baix, cromatograma obtingut en analitzar un tub fortificat amb 100ng dels anàlits dissolts en metanol. Ambdós cromatogrames enregistrats en mode SIM. Destacar la impossibilitat de realitzar els patrons emprant com a dissolvent n-hexà.

8.2. Annex II

Mapa de la zona de mostreig escollida.



Figura A.2. En vermell, els punts urbans on s'ha mostrejat. El rectangle verd indica, orientativament, el perímetre de la planta de Repsol Química. Els hexàgons verds indiquen: (1) Planta de producció d'1,3-butadiè, (2) punt de mostreig a 50 m cap a l'oest de (1) i (3) punt de mostreig a 150 m cap a l'oest de (1).

8.3. Annex III

Fitxes de seguretat de l'acroleïna, l'1,3-butadiè, el furà i els dissolvents emprats, n-hexà i metanol.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ACROLEÍNA			ICSC : 0090
			Marzo 2001
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	107-02-8 AS1050000 1092 605-008-00-3 203-453-4	2-Propenal Acril aldehído 2-Propen-1-al CH ₂ =CHCHO Masa molecular: 56.06	  
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Ver Peligros Químicos.	Espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono,
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas. Riesgo de incendio y explosión en mezcla con bases, ácidos u oxidantes fuertes.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN		¡HIGIENE ESTRICTA!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Sensación de quemazón. Tos. Dificultad respiratoria. J adeo. Dolor de garganta. Náuseas. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Dolor. Ampollas. Quemaduras cutáneas.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Sensación de quemazón. Convulsiones. Náuseas.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Eliminar toda fuente de ignición. Consultar a un experto. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes tapados. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. contaminante marino. Clasificación UE Símbolo: F, T+, N R: 11-24/25-26-34-50 S: 23-26-28-36/37/39-45-61 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 6.1 Riesgos Subsidiarios de las NU: 3 Grupo de Envasado NU: I	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61S1092 Código NFPA: H 3; F 3; R 3;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, bases fuertes, ácidos fuertes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo. Almacenar solamente si está estabilizado.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
IPCS International Programme on Chemical Safety 			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ACROLEÍNA		ICSC : 0090
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro a amarillo, de olor acre.		VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión.
PELIGROS FÍSICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.		RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
PELIGROS QUÍMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos. La sustancia puede polimerizar con peligro de incendio y explosión. Por calentamiento intenso se producen humos tóxicos. Reacciona con ácidos fuertes, bases fuertes y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.		EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN Lacrimógeno. La sustancia irrita fuertemente los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación a altas concentraciones puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 0.1 ppm (Valor techo); (piel); A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004). MAK: Cancerígeno: categoría 3B (DFG 2004).		
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: 53°C Punto de fusión: -88°C Densidad relativa (agua = 1): 0,8 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 20 Presión de vapor, kPa a 20°C: 29 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,9		Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,2 Punto de inflamación: -26 °C c.c. Temperatura de autoignición: 234°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2,8-31 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0,9
DATOS AMBIENTALES		
La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.		
NOTAS		
Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Estabilizadores o inhibidores añadidos pueden influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. La alerta por el olor es insuficiente. El valor límite de exposición laboral aplicable no debe ser superado en ningún momento por la exposición en el trabajo. Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo eliminarlos. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-EC: 0,1 ppm; 0,23 mg/m ³ Notas: vía dérmica.		
NOTA LEGAL		Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
© IPCS, CE 2005		

Figura A.4. Fitxa de seguretat de l'acroleína.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

BUTA-1,3-DIENO			ICSC: 0017 Abril 2000
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	106-99-0 E19275000 1010 (estabilizado) 601-013-00-X 203-450-8	Divinilo Viniletileno $C_4H_6 / CH_2=(CH)_2=CH_2$ Masa molecular: 54.1	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo, o dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO! ¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES (EMBARAZADAS)! ¡	
Inhalación	Tos. Dolor de garganta. Vértigo. Dolor de cabeza. Somnolencia. Sudoración. Visión borrosa. Náuseas. Pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACION.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Véase Piel.	Gafas ajustadas de seguridad,	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. Eliminar toda fuente de ignición. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: F+, T R: 45-46-12 S: 53-45 Nota: D Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.1	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-2051010 Código NFPA: H 2; F 4; R 2;		A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco. Separado de alimentos y piensos.	
IPCS International Programme on Chemical Safety Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005 WHO ILO UNEP MINISTERIO DE TRABAJO E INMIGRACIÓN INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

BUTA-1,3-DIENO		ICSC: 0017
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro, o de olor característico.		VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.
PELIGROS FÍSICOS El gas es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas. Los vapores están no estabilizados y pueden formar polímeros en válvulas o cortallamas de tanques de almacenamiento, bloqueando las válvulas.		RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.
PELIGROS QUÍMICOS La sustancia puede formar peróxidos en circunstancias específicas, (contacto con el aire) iniciando una polimerización explosiva. La sustancia puede polimerizar debido al calentamiento suave con peligro de incendio o explosión. Se forman compuestos inestables frente al choque con cobre y sus aleaciones (véanse notas). La sustancia se descompone de forma explosiva al calentarla rápidamente bajo presión. Reacciona violentamente con oxidantes y muchas otras sustancias, originando peligro de incendio y explosión.		EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, dando lugar a disminución del estado de alerta.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: (como TWA) 2 ppm; A2 (ACGIH 2004). MAK: Cancerígeno: categoría 1, Mutágeno: categoría 2 (DFG 2004).		EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar a la médula ósea, dando lugar a leucemia. Esta sustancia es probablemente carcinógena para los seres humanos. Puede originar lesión genética de carácter hereditario en los seres humanos. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: -4°C Punto de fusión: -109°C Densidad relativa (agua = 1): 0.6 Solubilidad en agua: ninguna (0.1 g/100 ml) Presión de vapor, kPa a 20°C: 245 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.9		Punto de inflamación: -76°C Temperatura de autoignición: 414°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.1-16.3 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.99
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
El material de conducción de este gas no debe contener más del 63% de cobre. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. La alerta por el olor es insuficiente. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición y Clasificación UE.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 2 ppm; 4,5 mg/m ³ C1A (Sustancia carcinogénica de categoría 1A). M1B (Sustancia mutagénica de categoría 1B). Notas: Esta sustancia tiene establecidas restricciones a la fabricación, comercialización o al uso especificadas en el Reglamento REACH. VLB: 2,5 mg/L en orina de ácido 1,2-dihidroxibutílmecaptúrico; notas S, F. 2,5 pmol/g Hb en sangre de mezcla de 1-N y 2-N-(hidroxibutenil) valina aductos de hemoglobina; nota S.		
NOTA LEGAL Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.		
© IPCS, CE 2005		

Figura A.5. Fitxa de seguretat de l'1,3-butadiè.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

FURANO

ICSC: 1257

					
FURANO Oxido de divinileno Furfurano C_4H_4O Masa molecular: 68.1					
Nº CAS 110-00-9 Nº RTECS LT8524000 Nº ICSC 1257 Nº NU 2389					
					
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS		
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono.		
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.		
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO!			
• INHALACION	Tos, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.		
• PIEL	Enrojecimiento.		Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse.		
• OJOS		Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.		
• INGESTION		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.			
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO			
Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, ácidos. Mantener en lugar fresco y bien cerrado. Almacenar solamente si está estabilizado.	Hermético. Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: I			
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE					
ICSC: 1257		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994			

Fichas Internacionales de Seguridad Química

FURANO

ICSC: 1257

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, vira a marrón con el tiempo, de olor característico.		VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor o aerosol, y a través de la piel.		
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.		RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.		
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos en contacto con el aire. Reacciona violentamente con oxidantes y ácidos, originando peligro de incendio y explosión. En contacto con llamas o fuentes de calor origina peligro de incendio.		EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION El vapor irrita el tracto respiratorio. La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar (véanse Notas).		
	LIMITES DE EXPOSICION TLV no establecido.		EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA		
	PROPIEDADES FISICAS				
DATOS AMBIENTALES					
NOTAS					
Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Estabilizadores o inhibidores añadidos pueden influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo eliminarlos.					
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30G30 Código NFPA: H 1; F 4; R 1;					
INFORMACION ADICIONAL					
FISQ: 2-095 FURANO					
ICSC: 1257		FURANO			
© CCE, IPCS, 1994					
NOTA LEGAL IMPORTANTE:		Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).			

© INSHT

Figura A.6. Fitxa de seguretat del furà.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HEXANO

ICSC: 0279

 HEXANO n-Hexano C_6H_{14} Masa molecular: 86.2			
Nº CAS 110-54-3 Nº RTECS MN9275000 Nº ICSC 0279 Nº NU 1208 Nº CE 601-037-00-0 			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION			
● INHALACION	Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, embotamiento, náuseas, debilidad, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
● PIEL	Piel seca, enrojecimiento, dolor.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica.
● OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
● INGESTION	Dolor abdominal, (para mayor información véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, reposo y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Consultar a un experto. Eliminar toda fuente de ignición. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado, NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Protección personal: filtro respiratorio para gases y vapores orgánicos	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener bien cerrado.	símbolo F símbolo Xn símbolo N R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: (2-)9-16-29-33-36/37-61-62 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE:   	

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

ICSC: 0279

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2006

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HEXANO

ICSC: 0279

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro volátil, de olor característico.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.	RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.
	PELIGROS QUIMICOS Reacciona con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca algunos plásticos, caucho y revestimientos	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita la piel. La ingestión del líquido puede originar aspiración dentro de los pulmones con riesgo de neumonitis química. La exposición a altas concentraciones podría causar disminución del estado de alerta.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 50 ppm; 176 mg/m ³ (piel) BEI (ACGIH 2004). LEP UE: 72 mg/m ³ , 20 ppm como TWA (UE 2006) MAK: Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2004)	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema nervioso periférico, dando lugar a polineuropatías. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 69°C Punto de fusión: -95°C Densidad relativa (agua = 1): 0.7 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20 °C: 0.0013 Presión de vapor, kPa a 20°C: 17 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.0	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.3 Punto de inflamación: -22°C (c.c.) Temperatura de autoignición: 225°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.1-7.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 3.9
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.	
NOTAS		
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición.		
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1208 Código NFPA: H 1; F 3; R 0;		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 3-131 HEXANO	Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es/	
ICSC: 0279	© CCE, IPCS, 2006	
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.	

© INSHT

Figura A.7. Fitxa de seguretat del n-hexà, emprat com a dissolvent.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL			ICSC: 0057	
			Abril 2000	
Alcohol metílico		Carbinol		
CAS:	67-56-1	CH ₄ O / CH ₃ OH	 	
RTECS:	PC1400000	Masa molecular: 32.0		
NU:	1230			
CE Índice Anexo I:	603-001-00-X			
CE / EINECS:	200-659-6			
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS	
INCENDIO	Altamente inflamable. Ver Notas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.	
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.	
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!		
Inhalación	Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Alteraciones de la vista.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.	
Piel	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca. Enrojecimiento.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.	
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.	
Ingestión	Dolor abdominal. Jadeo. Vómitos. Convulsiones. Pérdida del conocimiento (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.	
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO		
Evacuar la zona de peligro. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Eliminar el residuo con agua abundante. Eliminar vapor con agua pulverizada. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: F, T R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: (1/2-)7-16-36/37-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1; Grupo de Envasado NU: II		
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO		
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1230. Código NFPA: H 1; F 3; R 0;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco.		
IPCS International Programme on Chemical Safety   Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2000				

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL		ICSC: 0057
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.	VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.	
PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.	RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20 °C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.	
PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a pérdida del conocimiento. La exposición puede producir ceguera y muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.	
LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 200 ppm como TWA, 250 ppm como STEL; (piel); BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: Riesgo para el embarazo: grupo (DFG 2004). LEP UE: 200 ppm; 260 mg/m³ como TWA (piel) como TWA (UE 2006).	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.	
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: 65 °C Punto de fusión: -98 °C Densidad relativa (agua = 1): 0.79 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20 °C: 12.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: 12 °C c.c. Temperatura de autoignición: 464 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5.5-44 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.82/-0.66	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Arde con llama azulada. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2006: ver Límites de exposición.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 200 ppm; 266 mg/m³ Notas: vía dérmica. VLB: 15 mg/L en orina. Notas F, I.		
Nota legal	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2000		

Figura A.8. Fitxa de seguretat del metanol, emprat com a dissolvent.