CONFERENCIA DE DESARME

CD/998
CD/CW/WP.294
12 de junio de 1990

ESPAÑOL
Original: INGLES

REPUBLICA DEMOCRATICA ALEMANA

Aplicación del análisis de trazas para aprovechar los efectos de memorización en las inspecciones por denuncia

Introducción

Para que las inspecciones por denuncia sean eficaces, es esencial aplicar conceptos y métodos analíticos y utilizar instrumentos apropiados. Estos deberán combinar una alta especificidad y sensibilidad con la menor intromisión posible. Además, los métodos utilizados han de ser en cierto modo susceptibles de proporcionar información sobre las actividades realizadas anteriormente en el lugar inspeccionado. Otras características importantes serían la transportabilidad y el costo razonable de esos sistemas.

En el presente documento de trabajo se describe brevemente un método elaborado en el curso de la inspección de prueba por denuncia realizada en una instalación de la industria química de la República Democrática Alemana (véase también el informe correspondiente, que ha sido presentado separadamente como documento de trabajo). En el curso de esa prueba se intentó elaborar métodos de muestreo y análisis para efectuar verificaciones *in situ* rápidas con ayuda de un espectrómetro basado en el principio de la movilidad del ion, de carácter portátil, a fin de aprovechar los efectos de memorización de una instalación química. Continúan las investigaciones con miras a la ulterior mejora del concepto.

1. Elaboración de métodos mediante experimentos de laboratorio previos a la inspección

1.1. Generalidades

Instrumento utilizado: prototipo de espectrómetro de movilidad del ion (IMS), portátil, reforzado con papirocromatografía, desarrollado en el Instituto Central de Investigación de Isótopos y Radiaciones, Academia de Ciencias de la RDA, Leipzig

GE.90-61565/0231f

Calibración de los instrumentos

Para predecir la posición de los agentes neurotóxicos en el eje flujo-tiempo, se determinó la dependencia de la masa iónica -movilidad del ion- con ayuda de de varios simuladores de agentes neurotóxicos. Las concentraciones oscilaron entre 5 y 50 partes por mil millones (ppb) en una cámara de permeación del gas. Por lo general se registraron máximos de dimerización tratándose de concentraciones de 5 a 35 ppb, y se seleccionaron normalmente para fines de identificación los máximos correspondientes a los iones del tipo M_2H^+ (M = molécula de la sustancia que se desea determinar), que son los iones generados energéticamente más estables. También, se utilizaron con tal fin los máximos correspondientes a los iones del tipo $M(H_2O)_6H^+$. Las relaciones correspondientes fueron las siguientes:

- para los iones del tipo M_2H^+:

$$\lg m = -0{,}544 \times K_0^+ + 3{,}176 \quad (r = 0{,}998)$$

- para los iones del tipo $M(H_2O)_6H^+$ y los del tipo M_2H^+:

$$\lg m = -0{,}510 \times K_0^+ + 3{,}137 \quad (r = 0{,}995)$$

Estas correlaciones son compatibles con los datos aparecidos en las publicaciones sobre la materia.

En todos los experimentos siguientes se utilizó el DIMP (metilfosfanato diisopropílico) como sustancia tipo para simular las sustancias químicas de la Lista 1.

1.2. Experimentos de laboratorio previos a la inspección

Antes de la inspección de prueba se realizaron varios experimentos a fin de elaborar métodos que permitieran:

- validar los puntos de muestreo seleccionados en una instalación;
- identificar las trazas de sustancias organofosforadas de la Lista 1 entre las sustancias químicas presentes;
- detectar las trazas de sustancias químicas depositadas en la zona de la instalación como consecuencia de las actividades de producción realizadas antes de iniciarse la inspección.

1.2.1. Detección del DIMP en mezclas que contienen una concentración excesiva de pesticidas organofosforados

En los experimentos se utilizaron los siguientes pesticidas organofosforados (en forma de compuestos complejos de compuestos puros):

- Bi-58 EC (fórmula del pesticida que contiene dimetoato)
- Wofatox (fórmula del pesticida que contiene metilparationa)

- Fekama Tribuphon EC 50 (fórmula de pesticida que contiene butonato)

- DDVP (sustancia química pura)

- Methamidophos (sustancia química pura).

La detección e identificación del DIMP se realizó a partir de las muestras de gas, así como también a partir de la nata de mezclas líquidas (colocadas dentro de una cámara de difusión). Se llegó a las conclusiones siguientes:

Tratándose de una concentración de DIMP, en fase gaseosa, de aproximadamente 0,04 mg/m^3 y una relación DIMP/pesticida de 1 : (13.500 a 22.000) para compuestos a base de pesticida -lo que corresponde a una relación de 1 : (1.000 a 10.000) para el propio pesticida-, se pudieron determinar claramente en todos los casos los máximos de $(DIMP)_2$. Estos datos fueron nuevamente confirmados por experimentos en que se utilizaron pesticidas puros.

- Para soluciones líquidas del DIMP en fórmulas que contienen pesticidas (exceso de concentración de pesticidas igual o superior a mil veces), fue posible identificar claramente la presencia del DIMP a partir de las muestras tomadas de la capa superior de esas mezclas varias horas después de su preparación.

En los gráficos 1 a 4 se presentan ejemplos de los espectros generados en esos experimentos realizados con el espectrómetro de movilidad del ion.

1.2.2. Identificación del DIMP a partir del caucho

Con objeto de investigar el efecto de memorización que cabe esperar de la absorción de sustancias químicas por la materia orgánica utilizada en las guarniciones de las juntas, etc., se introdujo, durante 16 horas, un pedazo de tubo de caucho en una solución de metilparationa que contenía aproximadamente un 0,1% de DIMP. La muestra fue enjugada y depositada bajo una campana de laboratorio. Para efectuar la medición, se introdujo la muestra en la cámara de difusión conectada al espectrómetro, y se volvió a colocarla bajo la campana una vez efectuada la medición. Se efectuaron registros de las señales a intervalos de 120 horas, 240 horas, 410 horas y 580 horas después de preparada la muestra inicial.

Como puede verse en el gráfico 5, aun 580 horas después de la preparación de la muestra inicial pudo identificarse con suficiente fiabilidad la presencia del DIMP.

1.2.3. Desarrollo de las pruebas de frotamiento

A fin de evaluar los límites de detección para las pruebas de frotamiento en superficies metálicas potencialmente contaminadas con sustancias químicas de la Lista 1, se transfirió entre 10 y 100 microlitros de una solución que contenía 10 microgramos por mililitro de DIMP en forma de hexano normal a un papel filtro de aerosol (de 2 cm de diámetro). Las muestras fueron secadas al aire durante 2 minutos y colocadas en la cámara de muestreo del espectrómetro

para su análisis posterior. Así pues, se estableció que el límite de detección era de 1 microgramo de DIMP aproximadamente. Luego se repitió la prueba con una mezcla de DIMP-pesticida (fórmula a base de metilparationa), la cual confirmó el límite de detección.

En un experimento posterior, se contaminó una superficie de acero con la mezcla de DIMP-pesticida (aplicándose 1 microgramo de DIMP a una superficie de aproximadamente 5 centímetros cuadrados). Después de transcurridos 2 minutos se enjugó la superficie de acero con un papel de filtro, que se colocó después en la cámara de admisión del espectrómetro. Las señales registradas confirmaron el límite de detección estimado en el primer experimento.

En los gráficos 6 y 7 se presentan, a modo de ilustración, los espectros registrados.

2. Resultados analíticos de la inspección de prueba

Los pormenores de la inspección de prueba realizada y del método básico aplicado se exponen en otros dos documentos de trabajo, por lo que no se mencionarán en el presente documento. En la sección siguiente sólo se exponen los datos analíticos.

2.1. Selección de los puntos de medición

Los puntos de medición seleccionados después de examinarse el diseño de la instalación y de su inspección ocular se indican, en forma simplificada, en el gráfico 80. Se seleccionaron los puntos siguientes:

1. Se tomaron muestras del aire ambiente fuera del edificio de la fábrica mediante un sistema de filtración de aire conectado al instrumento.

   Justificación: Análisis ambiental rápido; establecimiento de la referencia analítica para otras pruebas.

2. Como se indica supra, pero sin filtración de aire.

   Justificación: Análisis ambiental rápido; detección de sustancias químicas prohibidas y de su producción efectiva.

3. Muestras de aire tomadas dentro del edificio de la fábrica.

   Justificación: Detección de sustancias químicas prohibidas, así como de pesticidas producidos en la instalación; indicación de la impermeabilidad al aire del equipo instalado.

4. Muestras de aire tomadas muy cerca de la superficie del muro interior del edificio.

   Justificación: Aprovechamiento de los efectos de memorización para la detección de actividades anteriores.

5. Prueba de estanqueidad de las juntas conectadas con los recipientes de reacción.

   Justificación: La misma que en el párrafo 4 supra.

6. Muestras tomadas por frotamiento de la superficie del recipiente de reacción.

   Justificación: Detección de concentraciones residuales de sustancias químicas a los niveles previstos tras la limpieza o la descontaminación de las superficies; detección de residuos de descontaminantes.

7. Muestras de polvo tomadas del suelo dentro del edificio de la fábrica.

   Justificación: La misma que en el párrafo 4 supra.

8. Muestras tomadas del interior de los recipientes de reacción

   Justificación: Detección de trazas de la producción anterior en caso de que se haya hecho una limpieza reciente y se haya reanudado la producción de sustancias inofensivas.

2.2. Resultados obtenidos en los puntos de medición 1 a 4

Estos resultados se resumen en el gráfico 9.

Mientras que en la atmósfera exterior del edificio de la instalación sólo se pudo detectar la presencia de clorobenceno, en la atmósfera interior de la instalación se identificó claramente la presencia de metilparationa. Las concentraciones de pesticida detectadas inmediatamente por encima de la superficie de los muros eran mucho más elevadas que las registradas a un metro aproximadamente de los recipientes de reacción.

Conclusiones:

1. El equipo instalado en el complejo era evidentemente inadecuado para la producción de gas neurotóxico en términos de su impermeabilidad al aire. El aire del interior de la fábrica estaba contaminado con el producto de la instalación y con las sustancias químicas utilizadas como materia prima.

2. La concentración más elevada de metilparationa en los muros se atribuyó al efecto de memorización. Las sustancias químicas presentes en el complejo permanecerán largo tiempo en esas estructuras y seguirán siendo detectables gracias al empleo de métodos de análisis de trazas.

2.3. Mediciones en el punto 5

Los resultados de las mediciones de las muestras tomadas de las guarniciones de las juntas se exponen en el gráfico 10. Se succionó el aire a través de una hendidura de la junta. En un experimento de validación se

añadieron unos 45 ppb de DIMP insertando un tubo de difusión en la corriente de gas. El DIMP era claramente identificable frente a una elevadísima concentración excesiva de sustancias químicas absorbidas por el material y liberadas durante el muestreo. Esta concentración de metilparationa demostró a su vez la viabilidad de aprovechar los efectos de memorización en estructuras de esta índole.

En respaldo de estos resultados, se realizaron investigaciones de laboratorio con los tipos de material de embalaje efectivamente utilizados en la instalación. Las condiciones en que se realizó la prueba se describen en el párrafo 1.2.2. Los resultados se presentan en los gráficos 11 y 12. El simulador pudo seguir detectándose durante más de 235 horas en ambas materias analizadas. Los resultados preliminares de laboratorio permiten suponer que el tiempo de permanencia es mucho mayor en el caso de las sustancias químicas adsorbidas o absorbidas por los materiales de embalaje. Aún se están haciendo otras pruebas.

Según los datos experimentales de que se dispone hasta la fecha, parece posible combinar los métodos de análisis de trazas para la identificación de ciertas sustancias químicas con inspecciones visuales para detectar cualesquiera indicios de sustituciones de las guarniciones de las juntas. Ese enfoque tendría una importante capacidad retrospectiva al paso que permitiría identificar las sustancias químicas que se hubieran utilizado o producido anteriormente en la instalación, aun sin necesidad de extraer muestras del interior de los recipientes, etc. (es decir, en forma no intrusiva que no obstaculice las operaciones normales de la instalación).

2.4. Resultados de la prueba de frotamiento (punto de medición 6)

Se roció una solución de DIMP en forma de hexano normal sobre la superficie de un recipiente de reacción 2,5 horas antes de iniciarse la prueba. La cantidad así aplicada a la superficie de acero fue de unos 10 microgramos por centímetro cuadrado. El dispositivo de toma de muestras fue un papel filtro de aerosol (de 2 cm de diámetro). Una vez efectuado el muestreo, se introdujo el papel de filtro en el cabezal de entrada del espectrómetro. Los resultados obtenidos figuran en el gráfico 13. El DIMP pudo identificarse claramente en la muestra.

Aún se están haciendo otras pruebas para determinar la capacidad de cobertura cronológica retrospectiva de esa prueba.

2.5. Resultados de la muestra de polvo

Se analizaron unas muestras de polvo tomadas del suelo de la fábrica. En un experimento de validación se transfirieron esas muestras de polvo al laboratorio y se rociaron con diferentes concentraciones de DIMP. Varias horas después de la preparación, las muestras fueron colocadas en un sistema de entrada especial del espectrómetro, registrándose posteriormente los espectros. Los resultados se presentan en el gráfico 14. Pueden detectarse claramente concentraciones de 10 y 100 microgramos de DIMP en una muestra de polvo de 7 gramos. Aún se están realizando otras pruebas.

2.6. Identificación del DIMP en la propia solución de metilparationa (punto de muestreo 8)

Se extrajo una muestra de un recipiente de reacción que contenía la solución del producto final, y se llevó al laboratorio. Se añadió DIMP a una concentración del 0,04% (en relación con la metilparationa). Se supuso que esta concentración representaría una concentración residual de una producción anterior después de haberse realizado la limpieza de la instalación y reiniciado la síntesis del primer lote de un nuevo producto.

En el gráfico 15 se presenta la dependencia cronológica de la señal registrada. Esta cronodependencia puede atribuirse a las alteraciones de la muestra con el tiempo, a una separación parcial de las fases y a la evaporación. Sin embargo, los resultados muestran claramente que aún siguen detectándose trazas del simulador en la concentración elegida..

3. Resultados y conclusiones

1. Quedó demostrado que la combinación de técnicas de muestreo y de instrumentación analítica utilizadas en la inspección de prueba por denuncia realizada en la RDA era aplicable, en principio, a:

- la identificación y/o validación de los puntos de muestreo pertinentes, en particular en los que se han observado concentraciones importantes de sustancias químicas depositadas anteriormente en las estructuras de la instalación, y

- la identificación de un simulador de gases neurotóxicos en concentraciones excesivas de sustancias químicamente muy afines (en particular, pesticidas organofosforados).

2. En el curso de las investigaciones preliminares se elaboraron y ensayaron con éxito conceptos analíticos que permiten aprovechar los efectos de memorización para la detección e identificación retrospectivas de la producción en una instalación química. Prosiguen las investigaciones, y en una etapa ulterior se presentará un informe complementario.

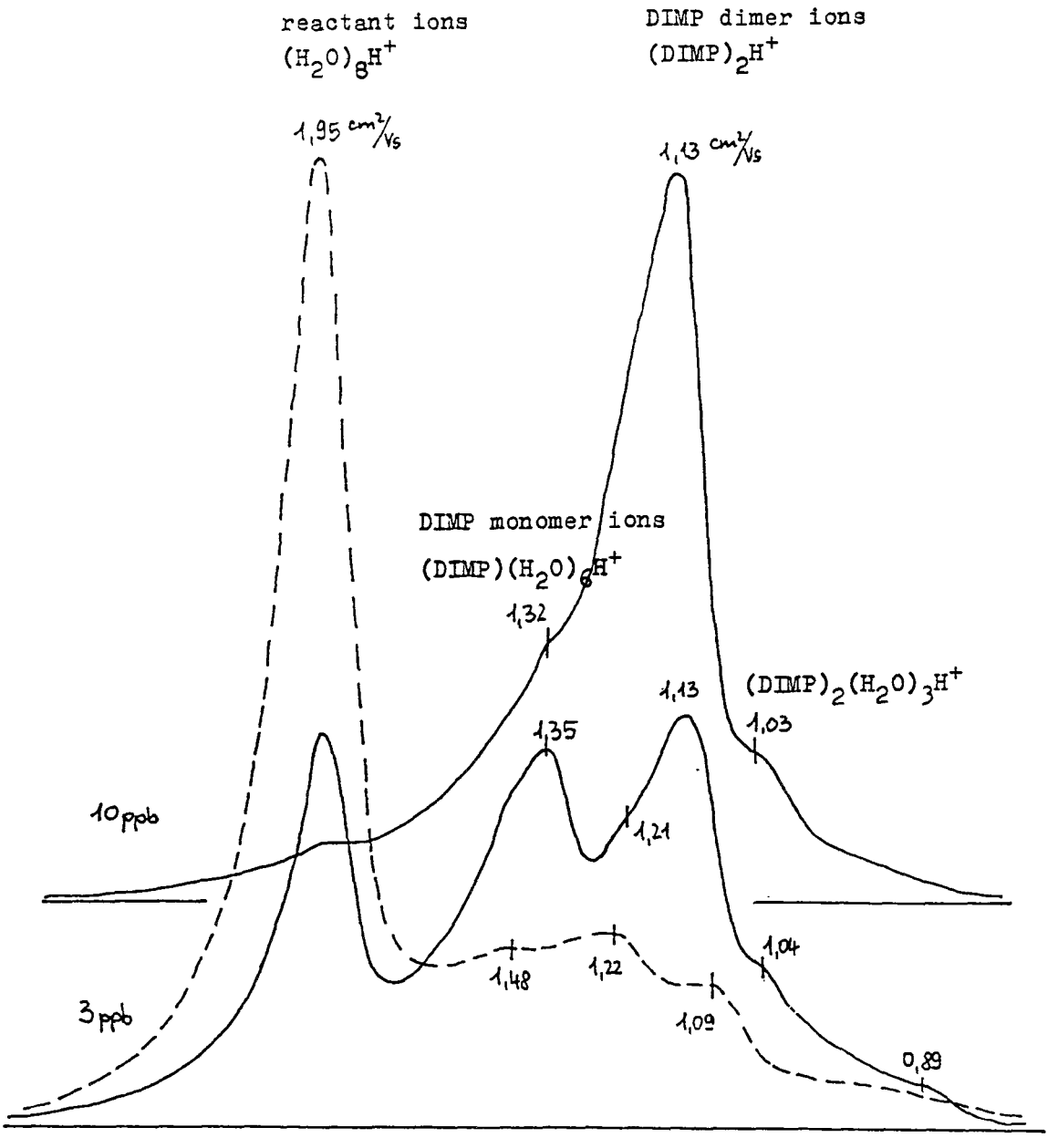


Fig. 1: IMS spectra recorded for 3 and 10 ppb DIMP in air

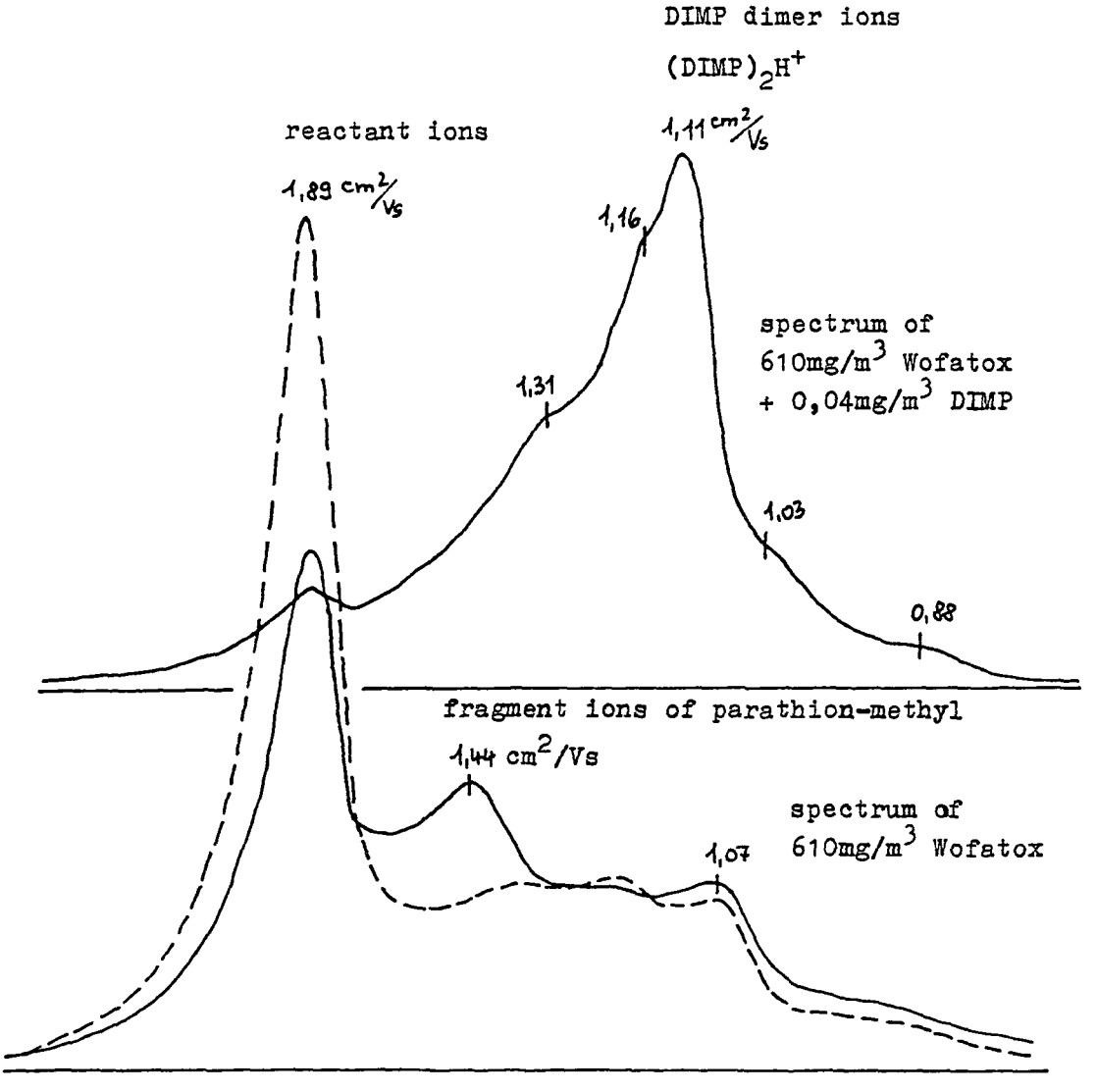


Fig. 2: Influence of 610mg/m^3 Wofatox on the shape of the spectrum of 0,04mg/m^3 DIMP

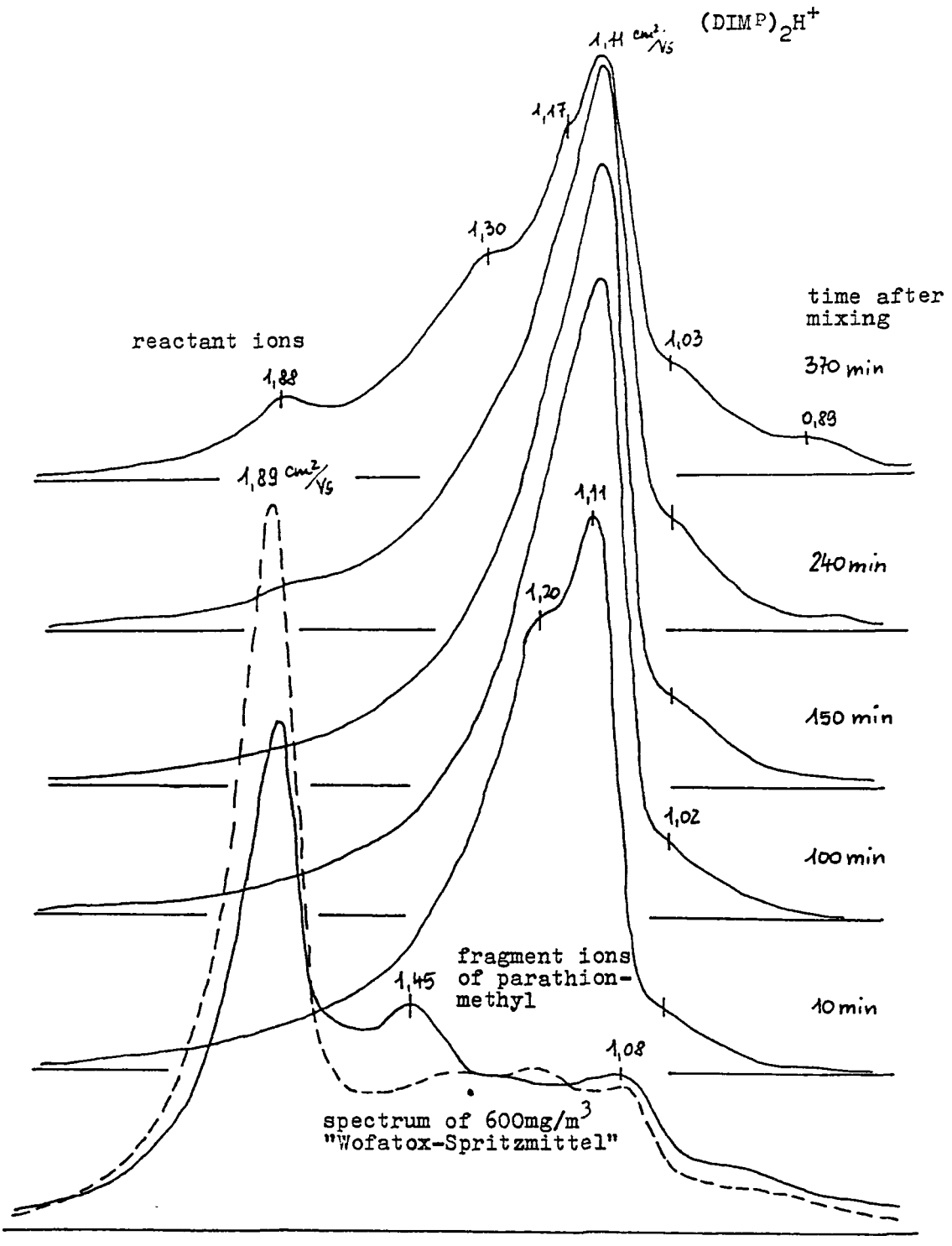


Fig. 3: Spectrum of a mixture of "Wofatox-Spritzmittel" and $1\,^{o}/_{oo}$ DIMP

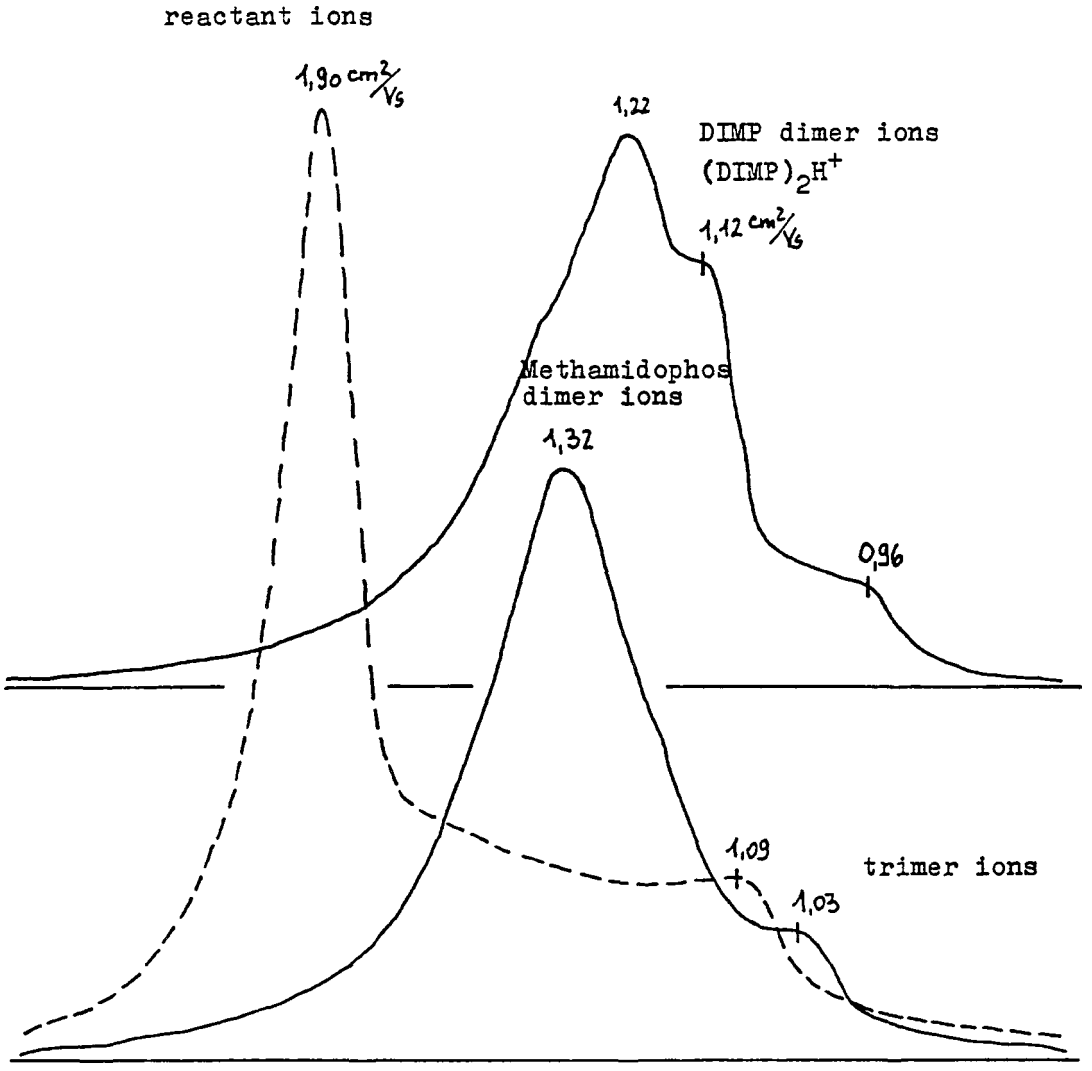


Fig. 4: Spectrum of a gasphase mixture of
10 ... 20 ppm "Methamidophos" and 5 ppb DIMP

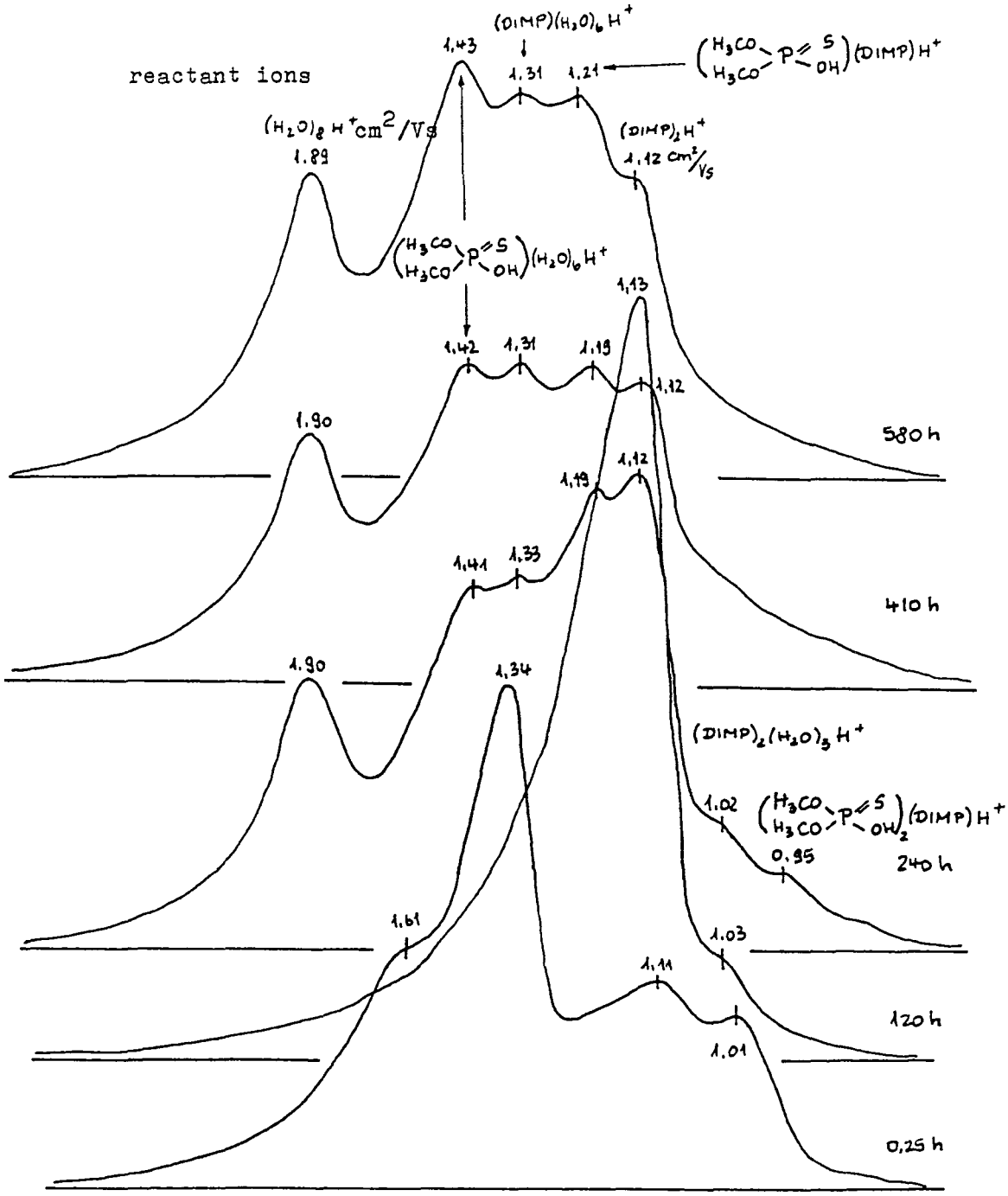


Fig. 5: Spectra recorded from a rubber sample contaminated with Wofatox + $1^{o}/_{oo}$ DIMP mixture, with increasing storage time

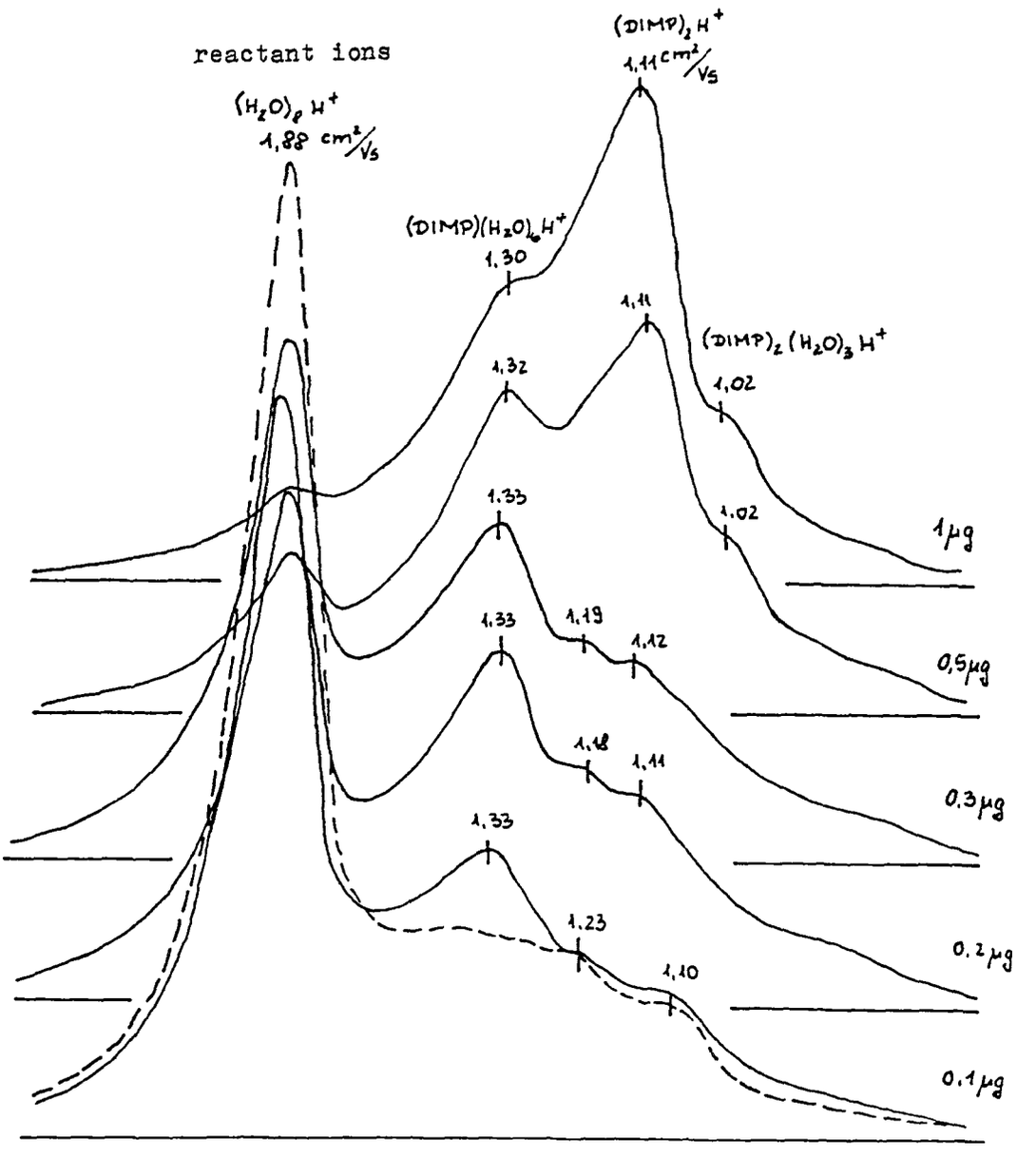


Fig. 6: Spectra of DIMP applied on aerosol filter paper, for different contents of DIMP

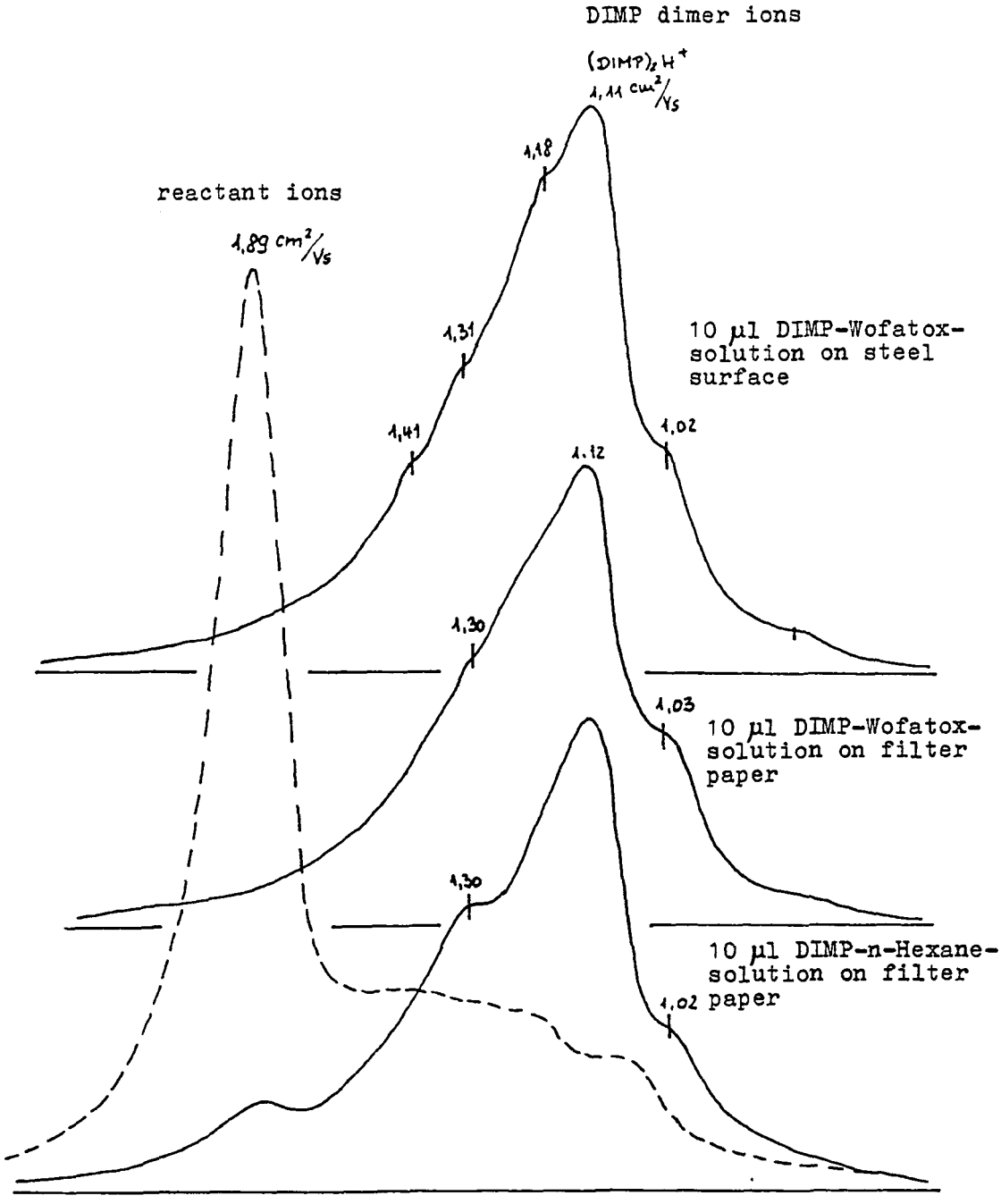
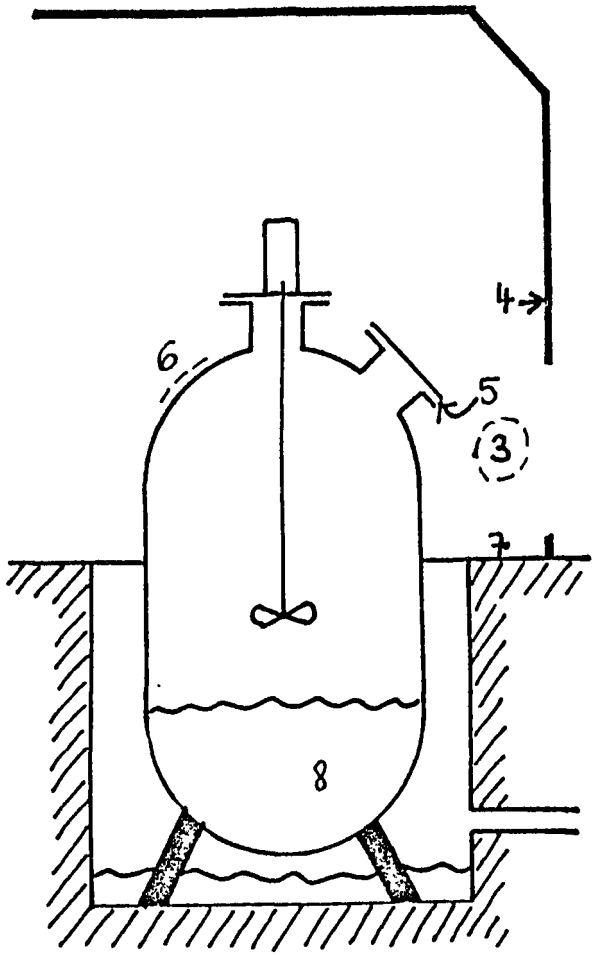


Fig. 7: Simulation of wipe-tests on a steel surface contaminated with Wofatox-DIMP-solution of a concentration of 0,1 µg DIMP / ml solution, the DIMP content was about 1 µg in all tests



Measurement points selected

1 Air sample taken outdoors, filtered through activated carbon
2 Air sample taken outdoors, not filtered
3 Ambient air sample taken indoors
4 Air sample taken from a wall surface
5 Sniff-test from joint packing
6 Wipe test on reactor surface
7 Dust sample from ground or wall
8 Reactor fill sample

Fig. 8: Measurement points selected for trace analysis at the Wofatox - plant (schematic)

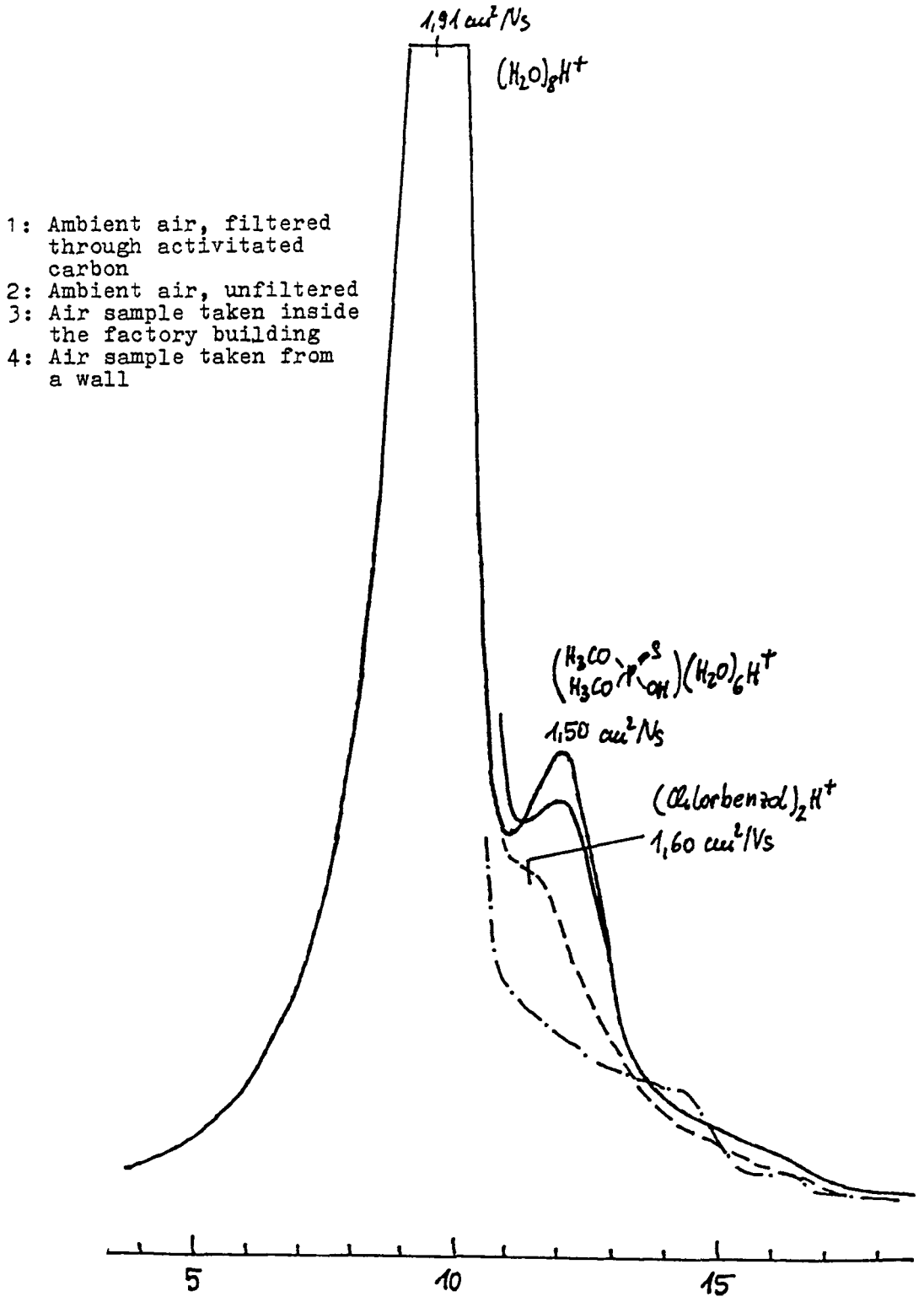


Fig. 9: IMS signals recorded at measurement points 1 to 4

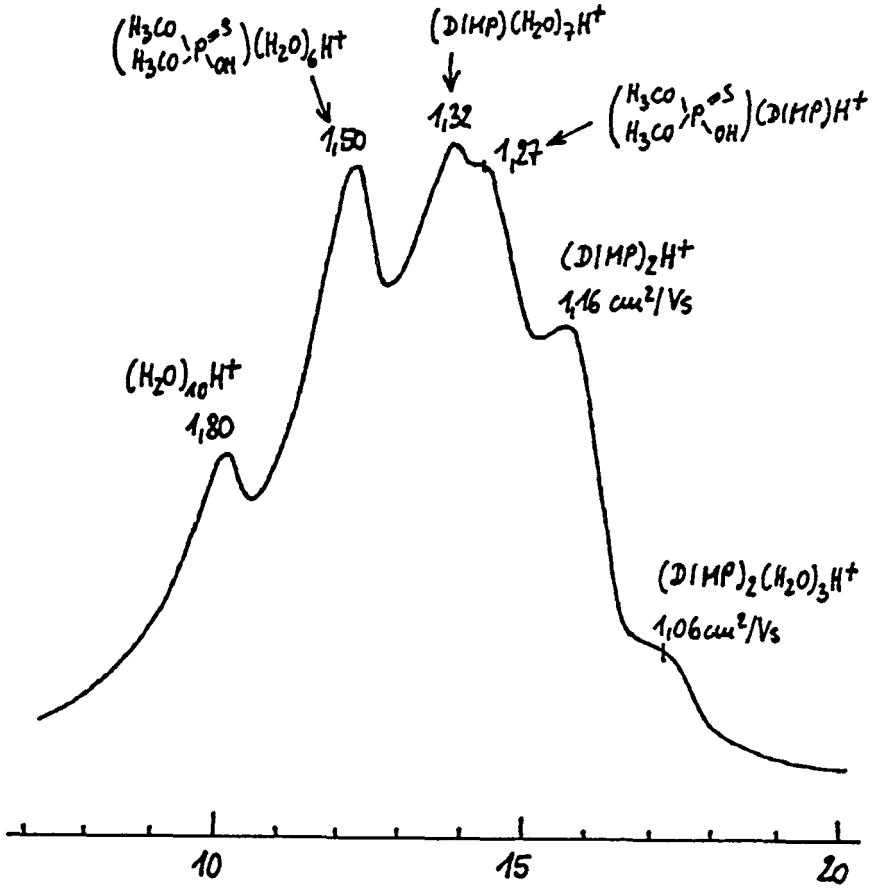


Fig. 10: IMS spectrum recorded at measurement point 5, approx. 45 ppb DIMP were added into the gas stream sampled from the joint

Fig. 11: IMS spectra recorded from fitting material (Kautasit), which was submerged into a parathion-methyl DIMP - mixture ($1\,^{o}/_{oo}$) for 16 hours, time dependence

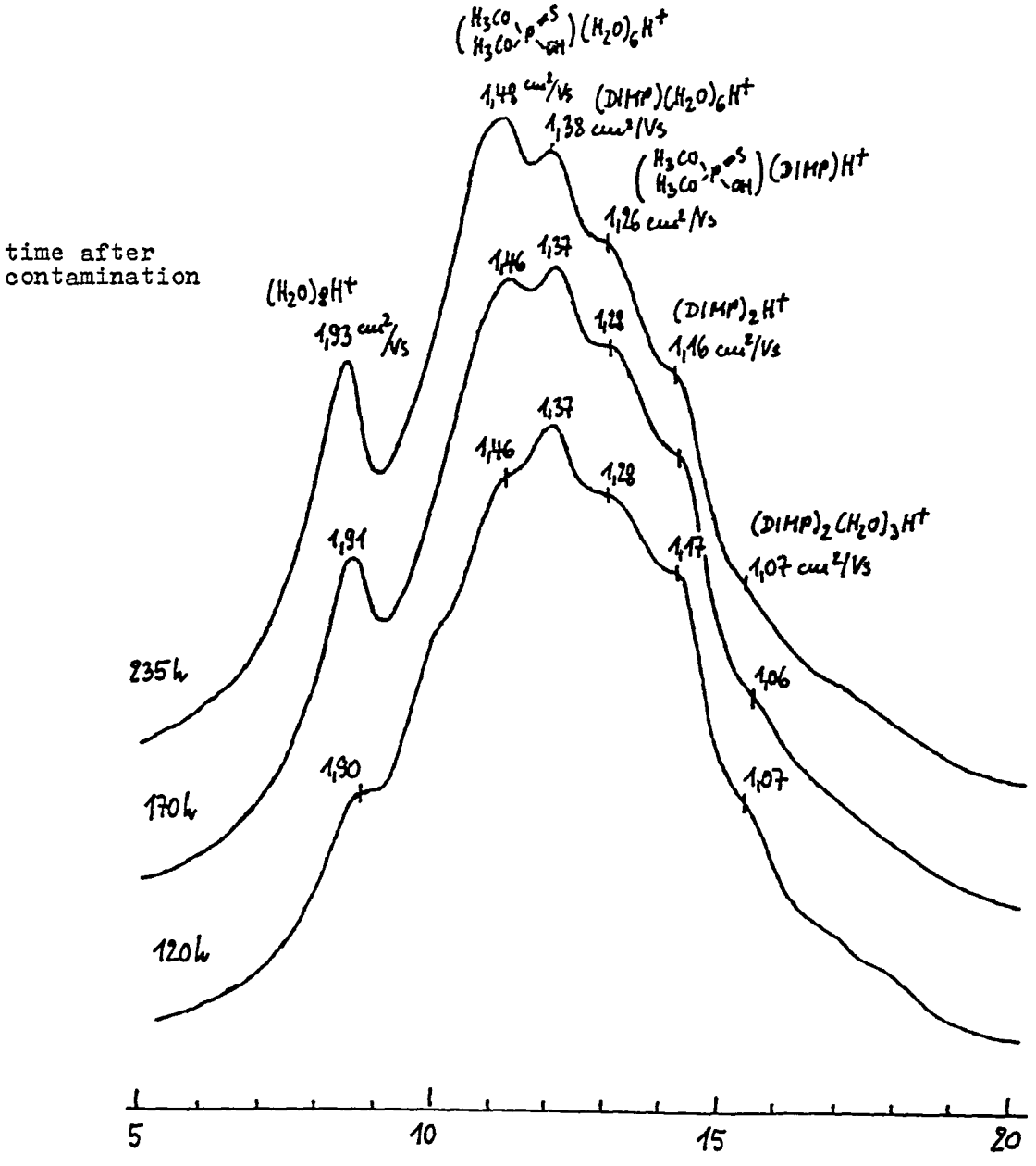
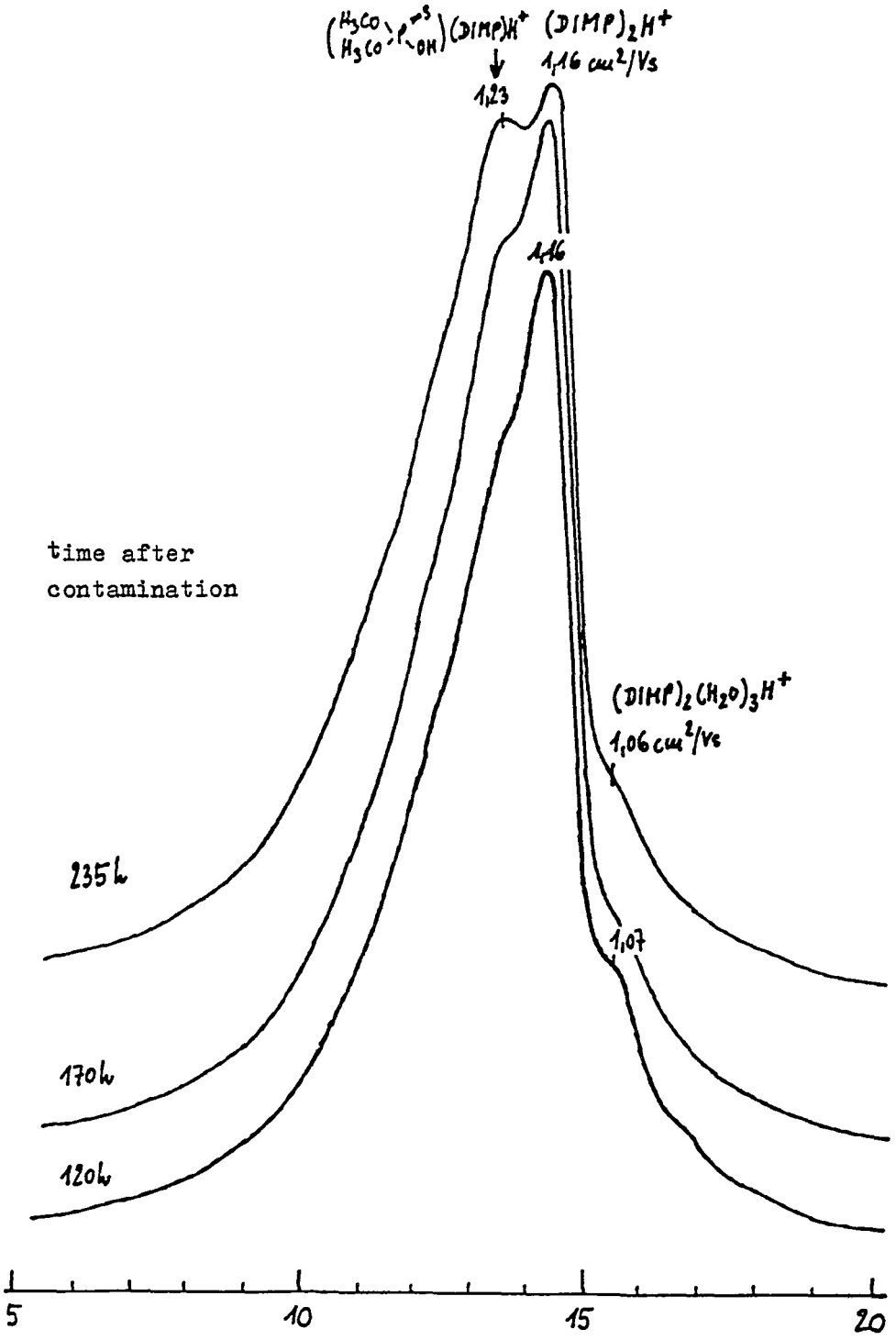


Fig. 12: IMS spectra recorded from packing material (PTFE) which was submerged into a parathion-methyl - DIMP mixture (1 $^{o}/_{oo}$) for 16 hours, time dependence



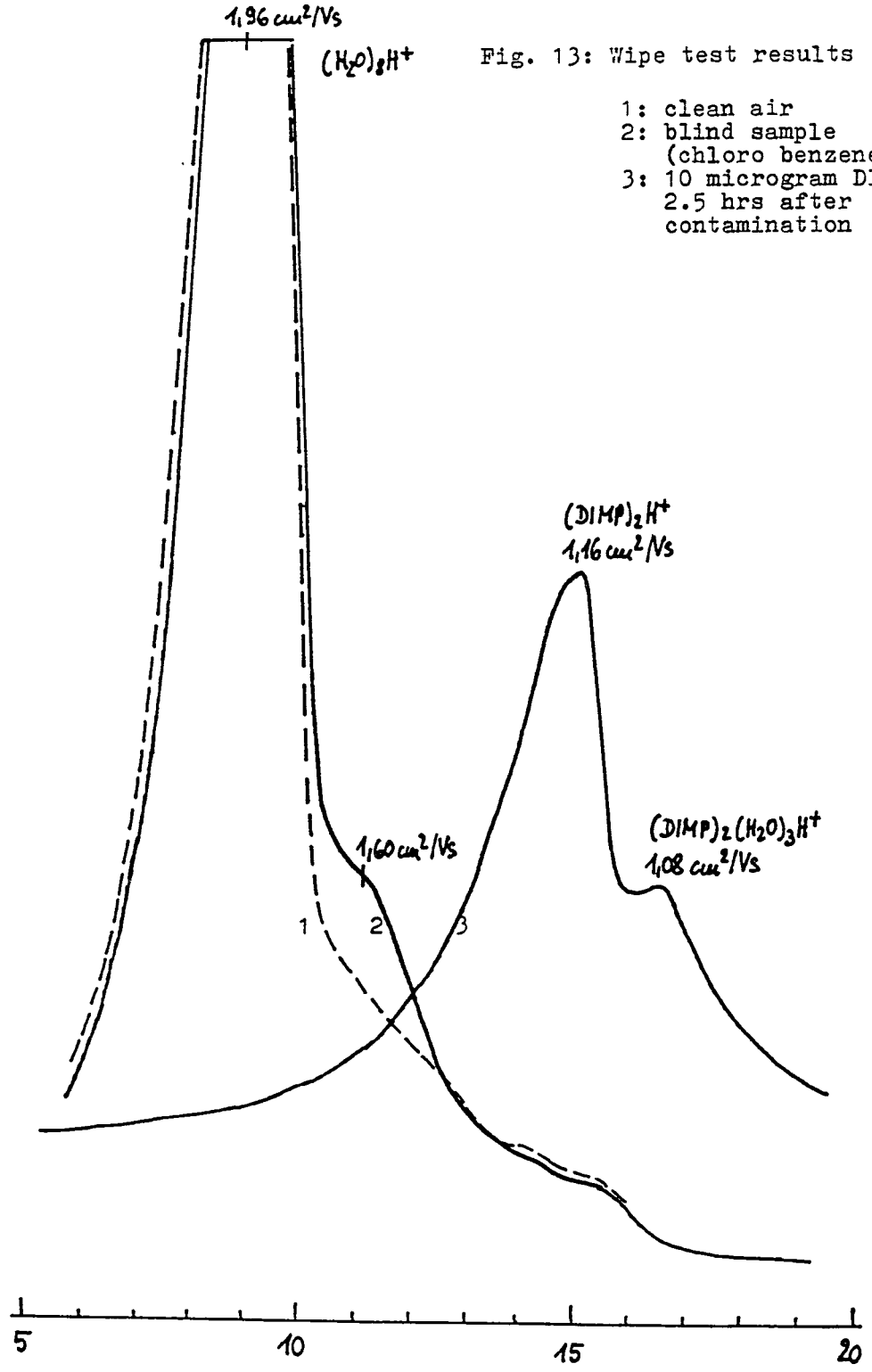


Fig. 13: Wipe test results

1: clean air
2: blind sample (chloro benzene)
3: 10 microgram DIMP 2.5 hrs after contamination

Fig. 14: IMS signals recorded from dust samples contaminated with different concentrations of DIMP

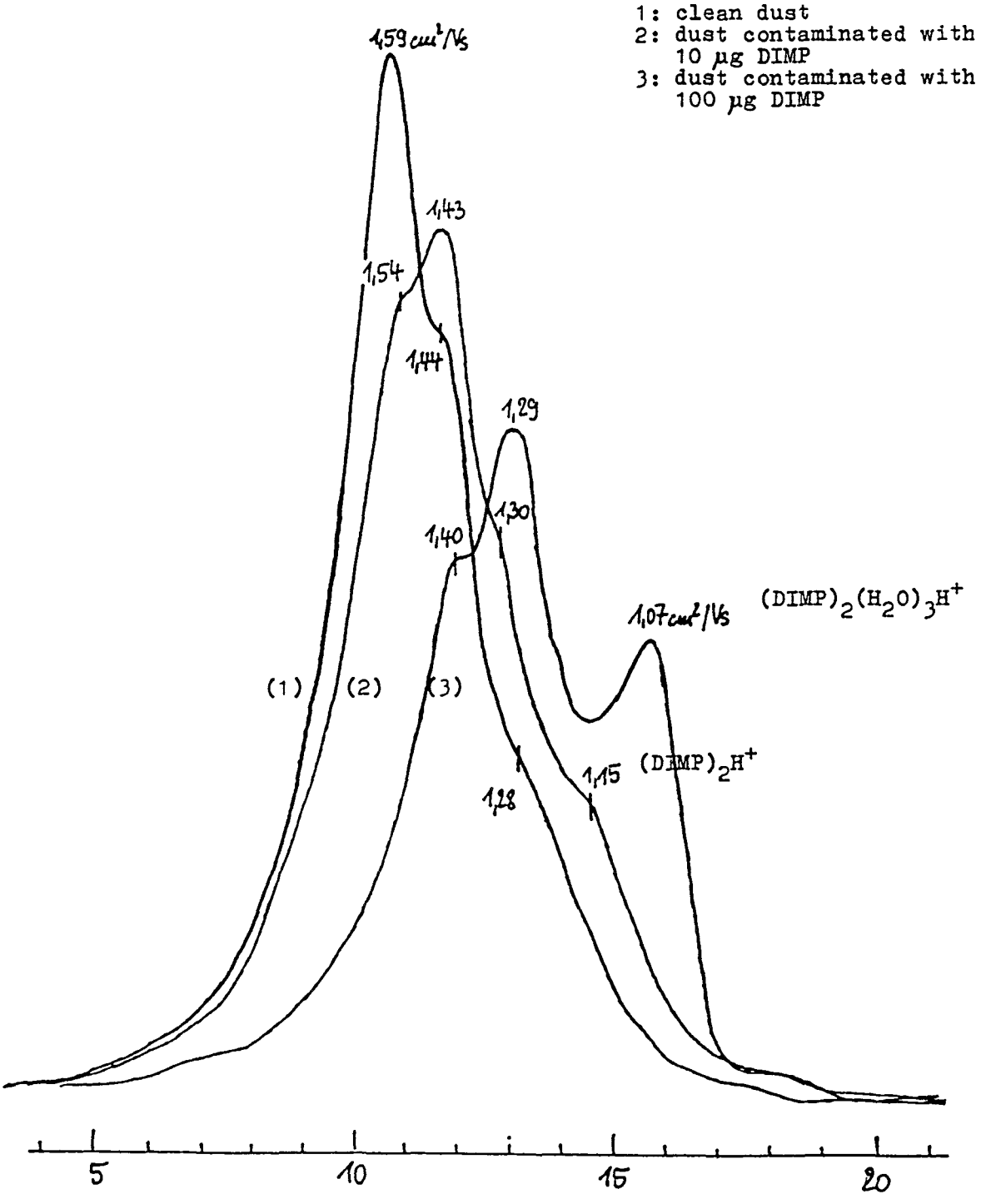
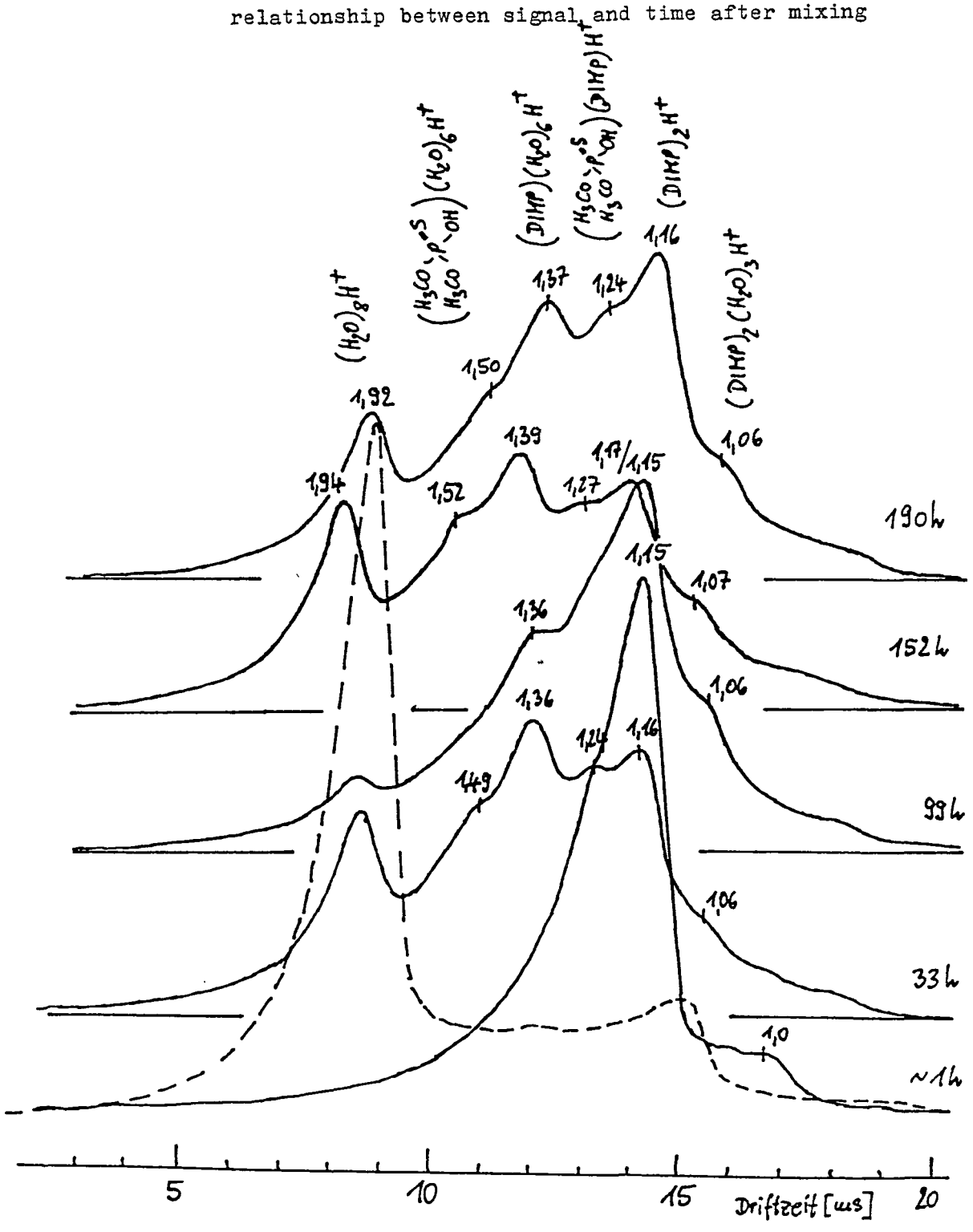



Fig. 15: IMS signals recorded at measurement point 8 (parathion-methyl, DIMP content was 0,4 °/oo), relationship between signal and time after mixing