

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-038-SEMARNAT-1993 QUE ESTABLECE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE BIÓXIDO DE AZUFRE EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN.

CON BASE EN EL ACUERDO POR EL CUAL SE REFORMA LA NOMENCLATURA DE LAS NORMAS OFICIALES MEXICANAS EXPEDIDAS POR LA SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, ASÍ COMO LA RATIFICACIÓN DE LAS MISMAS PREVIA A SU REVISIÓN QUINQUENAL, PUBLICADO EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN EL 23 DE ABRIL DE 2003.

SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL

NORMA OFICIAL MEXICANA

NOM-038-ECOL-1993

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-038-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS METODOS DE MEDICION PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE BIOXIDO DE AZUFRE EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICION.

SERGIO REYES LUJAN, Presidente del Instituto Nacional de Ecología, con fundamento en los artículos 32 fracción XXV de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o. fracción VIII, 8o. fracciones II y VII, 9o. apartado A) fracción V, 36, 43, 111 fracción III, 112 fracción VI, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7o. fracciones II y VI, 42 y 43 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracción X, 41, 43, 46, 47, 52, 62, 63 y 64 de la Ley Federal Sobre Metrología y Normalización; Primero y Segundo del Acuerdo por el que se delega en el Subsecretario de Vivienda y Bienes Inmuebles y en el Presidente del Instituto Nacional de Ecología, la facultad de expedir las normas oficiales mexicanas en materia de vivienda y ecología, respectivamente, y

C O N S I D E R A N D O

Que la evaluación de la calidad del aire en los asentamientos humanos para efectos de difusión o información al público o cuando los resultados tengan validez oficial, requiere que los equipos de las estaciones y los sistemas de monitoreo, apliquen métodos homogéneos y confiables de medición para cada contaminante.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de proyectos de normas oficiales mexicanas, el C. Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental ordenó la publicación del proyecto de norma oficial mexicana NOM-PA-CCAM-005/93, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 1993 con el objeto de que los interesados presentaran sus comentarios al citado Comité Consultivo.

Que la Comisión Nacional de Normalización determinó en sesión de fecha 1º de julio de 1993, la sustitución de la clave **NOM-PA-CCAM-005/93**, con que fue publicado el proyecto de la presente norma oficial mexicana, por la clave **NOM-038-ECOL-1993**, que en lo subsecuente la identificará.

Que durante el plazo de noventa días naturales contados a partir de la fecha de la publicación de dicho proyecto de norma oficial mexicana, los análisis a que se refiere el artículo 45 del citado ordenamiento jurídico, estuvieron a disposición del público para su consulta.

Que dentro del mismo plazo, los interesados presentaron sus comentarios al proyecto de norma, los cuales fueron analizados en el citado Comité Consultivo Nacional de Normalización, realizándose las modificaciones procedentes. La Secretaría de Desarrollo Social, por conducto del Instituto Nacional de

Ecología, ordenó la publicación de las respuestas a los comentarios recibidos en la Gaceta Ecológica, Volumen V, número especial de octubre de 1993.

Que previa aprobación del Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 23 de septiembre del año en curso, he tenido a bien expedir la siguiente

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-038-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS METODOS DE MEDICION PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE BIOXIDO DE AZUFRE EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICION.

P R E F A C I O

En la elaboración de esta norma oficial mexicana participaron:

- **SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL**
 - . Instituto Nacional de Ecología.

- **SECRETARIA DE ENERGIA, MINAS E INDUSTRIA PARAESTATAL**
 - . Subsecretaría de Minas e Industria Básica
 - . Comisión Nacional para el Ahorro de Energía

- **DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL.**
 - . Dirección General de Proyectos Ambientales.

- **GOBIERNO DEL ESTADO DE MEXICO.**
 - . Secretaría de Ecología.

- **PETROLEOS MEXICANOS.**
 - . Auditoría de Seguridad Industrial, Protección Ambiental y Ahorro de Energía.
 - . Gerencia de Protección Ambiental y Ahorro de Energía.
 - . Pemex-Gas y Petroquímica Básica.
 - . Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental.
 - . Gerencia de Protección Ambiental.

- **INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL.**

- **CONFEDERACION PATRONAL DE LA REPUBLICA MEXICANA (COPARMEX).**

- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACION (CANACINTRA).**

- **ENVASES ZACATECAS, S.A. DE C.V.**

- **TAPAS Y TAPONES DE ZACATECAS, S.A. DE C.V.**

- **PINTURAS DE LARAPLAS, S.A.**
- **PROCTER & GAMBLE DE MEXICO, S.A. DE C.V.**
- **SERVICIOS PROFESIONALES EN CONTROL DE CONTAMINANTES, S.A.**

1. OBJETO

Esta norma oficial mexicana establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

2. CAMPO DE APLICACION

Esta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria en la operación de los equipos, estaciones o sistemas de monitoreo de la calidad del aire con fines de difusión o información al público o cuando los resultados tengan validez oficial.

3. REFERENCIAS

NMX-AA-23 Terminología

4. DEFINICIONES

4.1 Aire ambiente

Atmósfera en espacio abierto.

4.2 Aire cero

El aire sometido a un proceso de depuración por métodos artificiales.

4.3 Condiciones de referencia

La temperatura y presión barométrica a que se deben corregir los resultados de los muestreos y análisis de un contaminante en el aire. Estas condiciones son: temperatura 298 K (25°C) y presión barométrica 101 kPa (760 mm de Hg).

4.4 Equipo de calibración

El dispositivo o conjunto de dispositivos que permiten establecer el patrón de referencia contra el que se compara la operación del equipo de medición.

4.5 Equipo de medición

El conjunto de dispositivos instrumentales necesarios para medir la concentración de un contaminante.

4.6 Estación de monitoreo

El conjunto de elementos técnicos diseñados para medir la concentración de contaminantes en el aire en forma simultánea, con el fin de evaluar la calidad del aire en una área determinada.

4.7 Método de referencia

El procedimiento de análisis y medición descrito en una norma oficial mexicana, que debe aplicarse para determinar la concentración de un contaminante en el aire ambiente y que sirve también, en su caso, para contrastar el método equivalente, cuando éste se haya establecido por la Secretaría.

4.8 Método equivalente

El procedimiento de análisis y medición para determinar la concentración de un contaminante en el aire ambiente, señalado como tal en una norma oficial mexicana por producir resultados similares a los que se obtienen con el método de referencia, susceptible de aplicarse en sustitución de éste.

4.9 Sistema de monitoreo

El conjunto de estaciones de monitoreo.

5. SIMBOLOS

5.1 Notación

Símbolo	Concepto
A	Absorbancia.

A_1	Volumen de tiosulfato para el blanco en ml.
A_0	Absorbancia corregida del reactivo blanco.
B	Volumen de tiosulfato para la muestra en ml.
B_x	Factor de calibración igual a B_s , B_g o B_t dependiendo del procedimiento de calibración empleado, es el recíproco de la pendiente de la ecuación de calibración.
b	Intersección de y, unidad de absorbancia.
C_a	Concentración de SO_2 a condiciones patrón en $\mu g/m^3$.
C_q	μg SO_2 analizados en cada patrón de control.
C_{TCM/SO_2}	Concentración de SO_2 en la solución de sulfito-TCM en μg SO_2/ml .
D	Factor de dilución ($D= 1$ para la solución de sulfito-TCM; $D= 0.1$ para la solución diluida de sulfito-TCM).
HR	Fracción de la humedad relativa del aire que está siendo medido.
K	21.3 para espectrofotómetro con una banda espectral menor a 15 nm y una longitud de trayecto de 1 cm.
M	Volumen de tiosulfato empleado en ml.
m	Pendiente en unidades de absorbancia/ μg SO_2 .
N_s	Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.
N_t	Normalidad de la solución de tiosulfato para titular a partir de la ecuación 2.
n	Número de puntos de calibración.
P	Peso en gramos del indicador de PRA, usado en el procedimiento para la solución concentrada de 50 ml (0.100 g de PRA fue usado para preparar 50 ml de la solución en el proceso de purificación).
P_b	Presión barométrica en el sitio de monitoreo kPa o en mm Hg.
P_{H_2O}	Presión de vapor del agua a la temperatura del aire en el

flujo o volumen patrón en kPa o mm Hg (para patrones de volúmenes húmedos, por ejemplo medidores de flujo de burbujas o probadores húmedos; y para patrones secos, por ejemplo probadores secos, $P_{H_2O} = 0$).

P_I	Peso de yoduro de potasio en g.
P_r	Velocidad de permeación en $\mu\text{g}/\text{min}$.
P_{ptn}	Presión patrón 101 kPa ó 760 mm Hg.
r	Coefficiente de correlación.
Q_{act}	Velocidad de flujo en el sitio de monitoreo en l/min.
Q_d	Velocidad de flujo del aire de dilución en $l_{\text{ptn}}/\text{min}$.
Q_f	Velocidad de flujo al término del muestreo en $l_{\text{ptn}}/\text{min}$.
Q_i	Velocidad de flujo patrón al inicio del muestreo en $l_{\text{ptn}}/\text{min}$.
Q_p	Velocidad de flujo del gas de acarreo a través del sistema de permeación, en $l_{\text{ptm}}/\text{min}$.
Q_{ptn}	Velocidad de flujo en condiciones de referencia expresado en litros patrón por minuto ($l_{\text{ptn}}/\text{min}$) a 298 k y 101 kPa (25°C y 760 mm Hg).
T	Transmitancia ($0 < T < 1$).
T_{act}	Temperatura del aire en el flujo o volumen patrón en K (medidores de burbujas).
t	Tiempo transcurrido en min.
V_a	Volumen de la solución absorbente analizada en ml.
V_b	Volumen total de la solución en el absorbedor en ml.
V_{ptn}	Volumen patrón en m^3_{ptn} .
V	Volumen muestreado en l.
$V_{\text{TCM}/\text{SO}_2}$	Volumen de la solución utilizada de sulfito-TCM en ml.
x	Microgramos de SO_2 .
y	Absorbancia corregida.

5.2 Unidades

Símbolo	Unidad
atm	Atmósfera
°C	Grados Celsius
g	Gramo
K	Grados Kelvin
l	Litro
m	Metro
m ³	Metro cúbico
mg	Miligramo
min	Minuto
mm de Hg	Milímetros de mercurio
nm	Nanómetros
Pa	Pascales
ppm	Partes por millón
µg	Microgramo
µm	Micrómetro

6. METODO DE REFERENCIA

6.1 El método de referencia para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente, es el de la pararrosanilina.

6.2 Principio y descripción del método de referencia

6.2.1 El método de referencia permite determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente, por medio de la técnica analítica por vía húmeda de la pararrosanilina.

6.2.2 En este método se hace pasar la muestra a través de una solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) con una concentración 0.04 molar (M). El bióxido de azufre reacciona con la solución de TCM formándose un complejo estable de monoclorosulfonatomercurato. Una vez formado, este complejo resiste la oxidación del aire y es estable en presencia de fuertes oxidantes como el ozono (O_3) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Posteriormente, el complejo reacciona con la pararrosanilina y el formaldehído, formando ácido metilsulfónico de pararrosanilina, el cual tiene una coloración intensa. La densidad óptica de este compuesto se determina espectrofotométricamente a 548 nanómetros (nm) y es directamente referida a la cantidad de bióxido de azufre (SO_2) colectado. El volumen total de la muestra de aire corregido a condiciones de referencia se determina a partir de la velocidad de flujo y el tiempo de muestreo. La concentración de SO_2 en el aire ambiente se expresa en microgramos por metro cúbico patrón ($\mu g/m^3_{ptn}$).

7. PROCEDIMIENTO DE MEDICION

7.1 Para determinar la concentración de bióxido de azufre en la muestra conforme al método de referencia, se seguirán los siguientes lineamientos:

7.1.1 Intervalo de detección

7.1.1.1 El límite mínimo de detección de SO_2 en 10 mililitros (ml) de TCM es de 0.75 microgramos (μg), que equivale a una concentración de $25 \mu g$ de SO_2/m^3 [0.01 partes por millón (ppm)] en una muestra de aire de 30 litros patrón (muestra para períodos cortos) y una concentración de $13 mg$ SO_2/m^3 (0.005 ppm) en una muestra de aire de 288 litros patrón (muestreo para períodos largos). Pueden determinarse concentraciones menores de $25 \mu g$ SO_2/m^3 muestreando mayores volúmenes de aire; sin embargo, la eficiencia desciende rápidamente a bajas concentraciones. La Ley de Beer se aplica hasta $34 \mu g$ SO_2 en 25 ml de la solución final. Este límite máximo del intervalo corresponde a una concentración de $1,130 \mu g$ SO_2/m^3 (0.43 ppm) en una muestra de 30 litros patrón y una concentración de $590 \mu g$ SO_2/m^3 (0.23 ppm) en una muestra de aire de 288 litros patrón.

7.1.1.2 Concentraciones mayores pueden medirse colectando un volumen menor de aire, aumentando el volumen de la solución absorbente o diluyendo una porción adecuada de la muestra con una solución absorbente antes del análisis.

7.1.2 Estabilidad

7.1.2.1 Muestreando a una temperatura controlada de $15 \pm 10^\circ C$, más de 98.9% del complejo SO_2 -TCM es retenido al término del muestreo. La muestra debe conservarse a una temperatura de $5^\circ C$ después del muestreo. En estas condiciones puede ser estable hasta por 30 días. La presencia de ácido etilen diamino-tetra acético (EDTA) mejora la estabilidad del SO_2 en la solución de TCM y la velocidad de descomposición es independiente de la concentración de SO_2 .

7.2 Equipo de medición

7.2.1 Para la aplicación del método de referencia se requiere el siguiente equipo de medición:

7.2.1.1 Muestreador

El muestreador debe ser de teflón o vidrio. El tiempo de residencia para transportar la muestra de aire ambiente hacia el equipo de muestreo debe ser menor a 20 segundos.

El extremo del muestreador debe estar orientado o diseñado para evitar la entrada de la lluvia o partículas grandes. Una instalación adecuada puede ser construída con un tubo de teflón conectado a un embudo invertido.

7.2.1.2 Burbujeador para muestreos breves

Para períodos de 30 minutos y una hora (o para períodos considerablemente menores de 24 horas) se utiliza un burbujeador pequeño de vidrio con una capacidad de 30 ml y un espacio libre entre el fondo del recipiente y el extremo del burbujeador de 4 ± 1 mm (anexo 1).

7.2.1.3 Burbujeador para muestreos de 24 horas

Se utiliza un tubo de polipropileno de 32 mm de diámetro y 164 mm de largo. La tapa del absorbedor debe ser de polipropileno de dos entradas (no se deben usar tapas de hule para evitar que los reactivos puedan reaccionar con ella provocando lecturas erróneas de SO_2). Un burbujeador de 6 mm de diámetro y de 158 mm de largo se inserta en una de las dos entradas de la tapa. La punta del burbujeador disminuye de diámetro progresivamente hasta terminar en un orificio de diámetro pequeño (0.4 ± 0.1 mm). El espacio libre entre el fondo del recipiente y el extremo del burbujeador debe ser marcado permanentemente a un volumen de 50 ml (anexo 2).

7.2.1.4 Trampa de humedad

Se utiliza una trampa de humedad de vidrio como la mostrada en el anexo 1 o un tubo de polipropileno como se muestra en el anexo 2. Esta trampa se coloca entre el tubo de absorción y el dispositivo de control de flujo para evitar la entrada del líquido hacia ese dispositivo. El tubo se empaca con sílica gel o con fibra de vidrio para muestreos por períodos cortos de 1 hora o menos (anexo 1) o para muestreos por períodos largos de 24 horas (anexo 2), cuando no se observen cambios drásticos de flujo.

7.2.1.5 Sellos de las trampas

Las tapas del absorbedor y de la trampa de humedad deben sellarse para evitar fugas. Pueden utilizarse como sellos materiales que se encogen mediante calor (anexo 2), en caso de riesgo de que las tapas se aflojen durante el muestreo, transporte o almacenamiento.

7.2.1.6 Controladores de flujo

Para muestreos por períodos cortos es suficiente un rotámetro calibrado y una válvula de aguja que sean capaces de mantener y medir el flujo de aire ambiente dentro de un $\pm 2\%$. Para muestreos por períodos largos es necesario utilizar un orificio crítico.

Para períodos de muestreo de 30 min puede utilizarse una aguja hipodérmica graduada del número 22 y con una longitud de 25 mm de largo como orificio crítico para permitir una velocidad de flujo de aproximadamente 1 litro por minuto (l/min). Cuando se muestrea por una hora, una aguja graduada del número 23 y con una longitud de 16 mm de largo permitirá una velocidad de flujo aproximado de 0.5 l/min. El control de flujo para un período de muestreo de 24 horas puede lograrse con una aguja

hipodérmica del número 27 y una longitud de 9.5 mm, la velocidad de flujo debe encontrarse entre 0.18 y 0.22 l/min.

7.2.1.7 Filtro de membrana para partículas

Se utiliza para proteger el controlador de flujo durante un período prolongado de muestreo y debe tener una porosidad de 0.8 a 2 micrómetros (μm).

7.2.1.8 Bomba de vacío

Se requiere una bomba de vacío con indicador capaz de mantener por lo menos una presión diferencial de 70 kPa (0.7 atm), a la velocidad del flujo requerido para el muestreo.

7.2.1.9 Dispositivo para el control de temperatura

El dispositivo para el control de temperatura debe mantener la solución absorbente durante el muestreo a $15 \pm 10^\circ\text{C}$. Tan pronto como sea posible después del muestreo y hasta el momento del análisis la temperatura de la muestra debe mantenerse a $5 \pm 5^\circ\text{C}$. En caso de que transcurra un período prolongado antes de que la muestra colectada pueda depositarse a la temperatura de almacenamiento, debe utilizarse una temperatura de recolección cercana al límite inferior de $15 \pm 10^\circ\text{C}$, para minimizar las pérdidas durante ese período.

Enfriadores termoeléctricos específicamente diseñados para mantener esta temperatura están disponibles comercialmente y normalmente operan entre 5 y 15°C . También pueden usarse refrigeradores pequeños modificados, aislando las líneas de entrada de temperatura más bajas para evitar condensaciones cuando se muestree a bajas temperaturas ($< 7^\circ\text{C}$), para evitar que la solución absorbente se congele.

7.2.1.10 Depósito del tren de muestreo

La solución absorbente no debe entrar en contacto con la luz durante y después del muestreo. La mayoría de los trenes de muestreo comerciales disponen de una caja a prueba de luz.

7.2.1.11 Reloj

Se debe medir el tiempo al inicio y fin del muestreo para períodos de 24 horas.

7.2.1.12 Envase de transporte de la muestra

Se debe utilizar un recipiente que pueda transportar la muestra del sitio de muestreo al laboratorio de análisis, a una temperatura de $5 \pm 5^\circ\text{C}$. Las hieleras pueden ser útiles para este propósito.

7.2.1.13 Dispositivo de control de flujo

El dispositivo calibrado y usado para medir la velocidad de flujo de la muestra en el sitio de monitoreo.

7.3 Reactivos

7.3.1 Agua destilada. La pureza del agua puede verificarse según el siguiente procedimiento:

7.3.1.1 Mezclar 0.20 ml de una solución de permanganato de potasio (0.316 g/l), 500 ml de agua destilada y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado en una botella de vidrio resistente químicamente, tapar la botella y dejar.

7.3.1.2 Si el color rosa del permanganato no desaparece completamente después de una hora a temperatura ambiente, el agua puede usarse.

7.3.1.3 Si el color del permanganato desaparece, el agua debe purificarse redestilándola con un cristal de hidróxido de bario y permanganato de potasio en un destilador de vidrio.

7.3.2 Reactivo absorbente. Tetracloromercurato de potasio (TCM) 0.04 M: disolver 10.86 g de cloruro mercúrico, 0.066 g de EDTA y 6.0 g de cloruro de potasio en agua destilada, mezclar y aforar a un litro.

El potencial de hidrógeno (pH) de este reactivo debe estar entre 3.0 y 5.0. Si el pH de la solución no está en este intervalo, deséchese como se indica en el punto 10.7. El reactivo absorbente es estable normalmente hasta por un período de 6 meses si se guarda en refrigeración. Si se nota la formación de un precipitado, dicha solución debe desecharse.

7.3.3 Acido sulfámico (0.6%). Disolver 0.06 g de ácido sulfámico en 100 ml de agua destilada. Este reactivo se debe preparar diariamente.

7.3.4 Formaldehído (0.2%). Diluir 5 ml de una solución de formaldehído (36-38%) en 1,000 ml con agua destilada. Preparar diariamente.

7.3.5 Solución concentrada de iodo [0.1 Normal (N)]. Pesar 12.7 g de iodo resublimado y colocarlo en un vaso de 250 ml; agregar 40 g de yoduro de potasio y 25 ml de agua destilada. Agitar hasta que se disuelva completamente, pasarlo a un matraz de 1,000 ml y aforar a ese volumen con agua destilada.

7.3.6 Solución de iodo (0.01 N). Preparar una solución de iodo 0.01 N, diluyendo 50 ml de la solución anterior (concentrada) en agua destilada, hasta un volumen de 500 ml.

7.3.7 Solución indicadora de almidón. Mezclar 0.4 g de almidón soluble y 0.002 g de yoduro de mercurio (conservador) con suficiente agua destilada hasta formar una pasta. Agregarla lentamente a 200 ml de agua destilada hirviendo, continuar hirviendo hasta que la solución se aclare. Enfriar y guardar la solución en un frasco tapado.

7.3.8 Acido clorhídrico 1 N. Lentamente y mientras se agita, añadir 86 ml de ácido clorhídrico concentrado a 500 ml de agua destilada, dejar enfriar y diluir hasta 1,000 ml con agua destilada.

7.3.9 Solución de yodato de potasio. Pesar cuidadosamente, hasta el 0.1 mg más próximo, 1.5 g (peso registrado) de yodato de potasio de grado reactivo analítico, el cual previamente se debe secar

a 180°C por lo menos durante 3 horas y enfriar en un secador. Disolver y después diluir con agua destilada en un matraz aforado de 500 ml.

7.3.10 Solución concentrada de tiosulfato de sodio (0.1 N). Disolver 25 g de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) en 1,000 ml de agua destilada recientemente hervida y enfriada. Agregar 0.1 g de carbonato de sodio a la solución. Dejarla reposar durante 24 horas antes de titularla.

7.3.10.1 Para la titulación tomar con la pipeta cuidadosamente 50 ml de la solución de yodato de potasio. En un matraz de yodometría de 500 ml agregar 2 g de yoduro de potasio y 10 ml de ácido clorhídrico 1 N. Tapar el matraz y dejarlo reaccionar durante 5 minutos en la oscuridad. Titular con la solución de tiosulfato de sodio hasta un color amarillo pálido. Agregar 5 ml de la solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca. Calcular la normalidad de la solución en la forma siguiente:

$$N_s = \frac{P_I}{M} \times 2.80 \quad \dots(1)$$

Donde:

N_s = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

P_I = Peso de yoduro de potasio en g.

M = Volumen de tiosulfato empleado en ml.

$$2.80 = \frac{10^3 [\text{conversión de g a mg} \times 0.1(\text{fracc. yodato})]}{35.67(\text{peso equivalente del yodato de potasio})}$$

7.3.11 Solución de tiosulfato de sodio (0.01 N), de trabajo. Tomar con la pipeta cuidadosamente 100 ml de solución concentrada de tiosulfato de sodio en un matraz aforado de 1,000 ml, diluir a ese volumen con agua destilada recientemente hervida y enfriada.

Calcular la normalidad de la solución (N_t) como sigue:

$$N_t = N_s \times 0.100 \quad \dots(2)$$

7.3.12 Solución patrón de sulfito para la preparación de la solución TCM - sulfito. Disolver 0.30 g de metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ó 0.40 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) en 500 ml de agua destilada recién hervida y enfriada. La solución de sulfito es inestable, por eso es importante emplear agua de la más alta pureza para minimizar esta inestabilidad.

7.3.12.1 Esta solución contiene el equivalente de 320-400 $\mu\text{g/ml}$ de SO_2 . La concentración actual de la solución se determina agregando un exceso de iodo y titulando de nuevo con solución patrón de

tiosulfato de sodio. Para esta titulación, tomar 2 muestras de 50 ml de la solución de iodo (0.01 N) con una pipeta volumétrica y colocarlos en dos matraces de yodometría de 500 ml cada uno (A y B).

7.3.12.2 Agregar con una pipeta volumétrica 25 ml de agua destilada al matraz A (blanco) y al matraz B 25 ml de la solución de sulfito. Tapar los matraces y dejarlos reposar durante 5 minutos en la oscuridad. Preparar la solución de trabajo de sulfito - TCM inmediatamente antes de agregar la solución de iodo a los matraces. Titular con una bureta el contenido de los matraces A y B con solución de tiosulfato de sodio (0.01 N) hasta obtener una coloración amarillo pálido. Agregar 5 ml de solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que desaparezca el color azul.

7.3.13 Solución de trabajo de sulfito - TCM. Utilizar una pipeta volumétrica, medir exactamente 5 ml de la solución patrón de sulfito, depositarlos en un matraz aforado de 250 ml y diluir hasta la marca con la solución de TCM 0.04 M. La concentración de bióxido de azufre en esta solución se calcula en la forma siguiente:

$$C_{\text{TCM}/\text{SO}_2}(\text{gSO}_2/\text{ml}) = \frac{(A - B)(N_t)(32,000)}{25} \times 20 \quad \dots(3)$$

Donde:

A = Volumen de tiosulfato para el blanco en ml.

B = Volumen de tiosulfato para la muestra en ml.

N_t = Normalidad de la solución de tiosulfato para titular a partir de la ecuación 2.

32000 = Miliequivalente en peso de SO_2 en μg .

25 = Volumen de la solución patrón de sulfito en ml.

0.02 = Factor de dilución.

Esta solución debe mantenerse estable por 30 días en refrigeración a 5°C, de lo contrario debe prepararse diariamente.

7.3.14 Especificaciones para el indicador de pararrosanilina

7.3.14.1 La pararrosanilina debe tener una absorbancia máxima a una longitud de onda de 540 nm, cuando es probada en una solución amortiguadora de ácido acético- acetato de sodio 0.1 M.

7.3.14.2 La absorbancia del reactivo blanco sensible a la temperatura (0.015 unidades de absorbancia/°C) no debe exceder de 0.170 unidades de absorbancia a 22°C, con una longitud de trayecto óptico de 1 cm, cuando el blanco es preparado de acuerdo al procedimiento especificado.

7.3.14.3 La curva de calibración debe tener una pendiente igual a 0.030 ± 0.002 unidades de absorbancia por μg de SO_2 con una longitud de trayecto óptico de 1 cm, cuando el indicador es puro y la solución de sulfito es titulada adecuadamente.

7.3.15 Solución concentrada de pararrosanilina purificada (0.2% Nominal). Utilizar una solución de pararrosanilina altamente purificada (99-100% de pureza) que cumpla con las especificaciones mencionadas en el punto anterior, a una concentración de 0.20%. Si esto no es posible, el indicador puede ser purificado. La solución debe prepararse y después probarse según el procedimiento que se describe en el punto 7.3.16.

7.3.16 Procedimiento de purificación de pararrosanilina (PRA):

7.3.16.1 Colocar 100 ml de una solución de HCl 1N y 100 ml de 1-butanol en un embudo de separación de 250 ml y permitir que se equilibren. Considerar que algunos lotes de butanol contienen oxidantes que producen una demanda de SO₂.

Antes de usar el 1-butanol, revisarlo colocando 20 ml de 1-butanol y 5 ml de yoduro de potasio al 20% en un embudo de separación de 50 ml y agitarlo perfectamente. Si aparece un color amarillo en la fase del alcohol, destilar nuevamente el 1-butanol a partir del óxido de plata y colectar la fracción media, o bien utilizar un nuevo lote de 1-butanol.

7.3.16.2 Pesar 100 mg del indicador de pararrosanilina-ácido clorhídrico en un vaso pequeño de precipitados, añadir 50 ml de la fase ácida equilibrada contenida en el fondo del embudo de separación (parte 7.3.16.1) y dejarlo reposar por algunos minutos. Desechar la fase ácida restante del embudo de separación.

7.3.16.3 Añadir a un embudo de separación de 125 ml, 50 ml de 1-butanol equilibrado tomándolo de la porción superior del embudo de separación (parte 7.3.16.1). Transferir la solución ácida (parte 7.3.16.2) que contiene el indicador al embudo y agitarlo cuidadosamente para su extracción. La impureza violeta será transferida a la fase orgánica.

7.3.16.4 Transferir la fase acuosa a otro embudo de separación, añadir 20 ml de 1-butanol equilibrado y extraer nuevamente.

7.3.16.5 Repetir el procedimiento de extracción con tres porciones más de 10 ml de 1-butanol equilibrado.

7.3.16.6 Después de la extracción final filtrar la fase ácida a través de un tapón de algodón en un matraz aforado de 50 ml y aforar con una solución de HCl 1N. Este reactivo concentrado será rojo amarillento.

7.3.16.7 Para constatar la pureza de la PRA realizar el procedimiento de prueba y el ajuste de la concentración que se indica en el punto 6.3.17. Preparar un reactivo blanco, según se especifica más adelante; la absorbancia de este reactivo blanco a 540 nm debe ser menor de 0.170 a 22°C. Si la absorbancia es mayor de 0.170 bajo estas condiciones, se deben realizar extracciones adicionales.

7.3.17 Procedimiento de prueba de PRA. La concentración de PRA debe ser determinada sólo una vez después de la purificación. Se recomienda que cualquier solución comercial de este indicador también sea probada. El procedimiento de prueba es el siguiente:

7.3.17.1 Preparar una solución amortiguadora concentrada de ácido acético-acetato de sodio 1M, con un pH de 4.79, disolver en un matraz aforado de 100 ml 13.61 g de acetato de sodio trihidratado con agua destilada, añadir 5.70 ml de ácido acético glacial y aforar con agua destilada.

7.3.17.2 Agregar con la pipeta, 1 ml de solución de PRA purificada o comercial en un matraz de 100 ml y aforar con agua destilada.

7.3.17.3 Transferir una alícuota de 5 ml de la solución diluida de PRA del paso anterior a un matraz aforado de 50 ml.

Agregar 5 ml de la solución amortiguadora de ácido acético-acetato de sodio 1M y diluir la mezcla aforando con agua destilada. Dejar reposar por 1 hora.

7.3.17.4 Medir la absorbancia de la solución del paso anterior a 540 nm con un espectrofotómetro, tomando como punto de referencia agua destilada. Calcular el por ciento de la concentración nominal de PRA de la siguiente manera:

$$\% \text{PRA} = \frac{A \times K}{P} \quad \dots(4)$$

Donde:

A = Absorbancia de la solución final en unidades de absorbancia.

P = Peso en gramos del indicador de PRA, usado en el procedimiento para la solución concentrada de 50 ml (0.100 g de PRA fue usado para preparar 50 ml de la solución en el proceso de purificación).

K = 21.3 para espectrofotómetro con una banda espectral menor a 15 nm y una longitud de trayecto de 1 cm.

7.3.17.5. Reactivo de pararrosanilina. En un matraz aforado de 250 ml adicionar 20 ml de solución purificada de pararrosanilina; agregar 0.2 ml adicionales por cada punto porcentual que la solución purificada haya dado abajo de 100%; agregar 25 ml de ácido fosfórico 3M, y aforar a 250 ml con agua destilada. Este reactivo es estable por un mínimo de 9 meses. La solución debe guardarse en un frasco color ámbar, lejos del calor y la luz.

8. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DEL METODO DE REFERENCIA

8.1 Los muestreos pueden efectuarse por períodos cortos (30 minutos-1 hora) y por períodos largos (24 horas). Se pueden seleccionar diferentes combinaciones del volumen de reactivo absorbente y tiempos y velocidades de muestreo para cubrir necesidades específicas. Otras condiciones que no sean las especificadas deben ajustarse de manera que se mantenga una linealidad entre la absorbancia y la concentración sobre el intervalo dinámico.

No deben utilizarse volúmenes de reactivos absorbentes menores de 10 ml. La eficiencia de captación es de 98% para las condiciones antes descritas; sin embargo, la eficiencia disminuye sustancialmente a concentraciones menores de $25 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

8.2 Muestreo para 30 minutos y 1 hora

8.2.1 Colocar 10 ml de reactivo absorbente TCM en un burbujeador pequeño y sellado con una película fina de grasa de silicón alrededor del punto de unión. Insertar el burbujeador sellado en el tren de muestreo según se muestra en el anexo 1, verificando que todas las conexiones entre los componentes no tengan fugas.

8.2.2 Pueden utilizarse juntas de teflón para evitar fugas en las partes del tren de muestreo que entran en contacto con la muestra del aire que contiene el SO_2 .

8.2.3 Proteger el reactivo absorbente de la luz solar directa cubriendo un burbujeador con papel aluminio o resguardando el tren de muestreo en una caja a prueba de luz. Determinar la velocidad de flujo según se indica más adelante. Colectar la muestra a 1 ± 0.10 l/min para muestreos de 30 minutos ó 0.500 ± 0.5 l/min para muestreos de 1 hora. Registrar el tiempo exacto de muestreo en minutos así como la presión y temperatura atmosféricas.

8.3 Muestreo para 24 horas

8.3.1 Colocar 50 ml de solución absorbente TCM en un absorbedor grande, cerrar la tapa y en caso necesario, sellarlo con el material que se ha indicado.

8.3.2 Insertar el absorbedor sellado y colocarlo en el tren de muestreo según se señala en el anexo 3. En ese momento verificar que la temperatura del absorbedor se encuentre entre $15 \pm 10^\circ\text{C}$. Debe controlarse la temperatura durante el muestreo para evitar la descomposición del complejo colectado. Desde el inicio hasta su análisis, la solución absorbente debe protegerse de la luz directa del sol.

8.3.3 Determinar la velocidad de flujo de la muestra, según los procedimientos que más adelante se indican. Recolectar la muestra durante 24 horas, de media noche a media noche, a una velocidad de flujo de 0.200 ± 0.020 l/min. Es de gran ayuda un cronómetro para marcar el inicio y el fin del muestreo, así como para la medición del tiempo transcurrido.

8.4 Medición de flujo

8.4.1 Calibración: Los dispositivos para la medición in situ, de la velocidad de flujo deben calibrarse contra un volumen o flujo patrón, como un medidor de burbujas certificado o un probador húmedo calibrado. Los rotámetros u orificios críticos utilizados en el tren de muestreo pueden ser calibrados si

se desea, como una medida para el control de calidad, pero no reemplaza la calibración in situ que adelante se indica. Los rotámetros en línea se calibran in situ, con el volumen apropiado de solución en el absorbedor.

8.4.2 Determinación in situ de la velocidad de flujo: Para muestras por períodos cortos la velocidad de flujo patrón se determina al inicio y al término de la recolección de la muestra con un dispositivo calibrado de medición conectado a la entrada del absorbedor. Para muestras de 24 horas la velocidad de flujo se determina con un dispositivo calibrado en el momento en que el absorbedor se coloca en el tren de muestreo y nuevamente cuando el absorbedor es retirado del tren para su envío al laboratorio. La determinación de la velocidad de flujo debe efectuarse con todos los componentes del sistema de muestreo en operación. A continuación se presenta la ecuación para determinar la velocidad de flujo patrón, cuando se utiliza un medidor calibrado de desplazamiento positivo como instrumento para la medición de la velocidad de flujo. Se pueden utilizar otros dispositivos calibrados para la medición de velocidad de flujo, siempre que el usuario aplique ajustes adecuados en función de la temperatura y presión.

$$Q_{ptn} = Q_{act} \times \frac{P_b - (1 - HR)P_{H_2O}}{P_{ptn}} \times \frac{298}{T_{act}} \quad \dots(5)$$

Donde:

Q_{ptn} = Velocidad de flujo en condiciones de referencia expresado en litros patrón por minuto (l_{ptn}/min) a 298 k y 101 kPa (25°C y 760 mm Hg).

Q_{act} = Velocidad de flujo en el sitio de monitoreo en l/min.

P_b = Presión barométrica en el sitio de monitoreo kPa ó en mm Hg.

HR = Fracción de la humedad relativa del aire que está siendo medido.

P_{H_2O} = Presión de vapor del agua a la temperatura del aire en el flujo o volumen patrón en kPa ó mm Hg (para patrones de volúmenes húmedos, por ejemplo medidores de flujo de burbujas o probadores húmedos; y para patrones secos, por ejemplo probadores secos, $P_{H_2O} = 0$).

P_{ptn} = Presión barométrica patrón, 101 kPa ó 760 mm Hg.

T_{act} = Temperatura del aire en el flujo o volumen patrón en K (medidores de burbujas).

Si la velocidad de flujo inicial (Q_i) difiere de la velocidad de flujo del orificio crítico o de la velocidad de flujo indicado por el medidor en el tren de muestreo (Q_c) por más del 5% según se determine en la siguiente ecuación, se debe verificar la presencia de fugas y volver a determinar Q_i :

$$\% \text{ dif} = \frac{Q_i - Q_c}{Q_c} \times 100 \quad \dots(6)$$

Si después de sellar las fugas detectadas la diferencia entre la velocidad de flujo inicial (Q_i) y la final (Q_f) calculada con la ecuación siguiente es mayor del 5%, se debe desechar la muestra.

$$\% \text{ dif} = \frac{Q_i - Q_f}{Q_f} \times 100 \quad \dots(7)$$

8.5 Manejo y almacenamiento de las muestras. Retirar el burbujeador o el absorbedor del tren de muestreo y tapar inmediatamente. Verificar que la temperatura del absorbedor no esté por arriba de los 25°C. Marcar el nivel de la solución con una señal provisional. Si la muestra no va a ser analizada dentro de las 12 horas siguientes del muestreo, debe refrigerarse a $5 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta el momento del análisis, el cual no se efectuará después de 30 días. Si la muestra es transportada por períodos mayores de 12 horas, debe hacerse en un sistema de refrigeración por lapsos menores de 48 horas.

Medir la temperatura del absorbedor cuando se reciba el envío. Desechar la muestra si la temperatura es superior a 10°C. Almacenar la muestra a $5 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta que sea analizada.

8.6 Calibración analítica: Si las celdillas espectrofotométricas que se usan no son iguales se debe utilizar un factor de corrección.

8.7 Procedimiento de calibración estática (opción 1).

8.7.1 Preparar una solución diluida de sulfito-TCM (punto 7.3.13) diluyendo 10 ml de la solución de trabajo de sulfito-TCM en 100 ml de reactivo absorbente de TCM. Tomar cuidadosamente los volúmenes de soluciones de sulfito-TCM indicados en la tabla 1, en una serie de matraces volumétricos de 25 ml.

8.7.2 Añadir reactivo absorbente de TCM según se indica, para completar un volumen de 10 ml en cada matraz.

Tabla 1

Volumen de sulfito-TCM

iError! Marcador no definido. Solución	Volumen de la solución de sulfito-TCM	Volumen de TCM ml	Total de SO ₂ µg (aprox.)*
Sulfito-TCM	4.0	6	28.8
Sulfito-TCM	3.0	7	21.6
Sulfito-TCM	2.0	8	14.4
Sulfito-TCM diluida	10.0	0	7.2
Sulfito-TCM diluida	5.0	5	3.6
Sulfito-TCM diluida	0.0	10	0.0

* Basado en una concentración de trabajo de sulfito-TCM de 7.3 µSO₂; los µg SO₂ totales actuales deben ser calculados usando la ecuación.

8.7.3 A cada matraz volumétrico añadir 1 ml de ácido sulfámico al 0.6% por medio de pipeta 2 ml de solución de formaldehído al 0.2% y 5 ml de solución de PRA.

8.7.4 Aforar todos los matraces con agua destilada recientemente hervida y enfriada, mezclando perfectamente. El color debe desarrollarse durante un período de 30 minutos a temperatura ambiente controlada en el intervalo de 20 a 30°C ± 1°C. Para mayor precisión se recomienda un baño a temperatura constante durante el desarrollo del color. Después de 30 minutos determinar la absorbancia corregida para cada patrón a 548 nm contra agua destilada como referencia. Registrar esta absorbancia como (A).

8.7.5 Debe utilizarse agua destilada en la celdilla de referencia en lugar del reactivo blanco, debido a su sensibilidad a la temperatura. Calcular el total de microgramos de SO₂ en cada solución con la siguiente ecuación:

$$\mu\text{g SO}_2 = V_{\text{TCM}/\text{SO}_2} \times C_{\text{TCM}/\text{SO}_2} \times D \quad \dots(8)$$

Donde:

$V_{\text{TCM}/\text{SO}_2}$ = Volumen de la solución utilizada de sulfito-TCM en ml.

$C_{\text{TCM}/\text{SO}_2}$ = Concentración de SO₂ en la solución de sulfito-TCM (punto 7.3.13) en µg SO₂/ml.

D = Factor de dilución (D= 1 para la solución de sulfito-TCM; D= 0.1 para la solución diluida de sulfito-TCM).

8.7.6 La ecuación para la calibración se determina utilizando el método de mínimos cuadrados. El total de microgramos de SO₂ contenido en cada solución es la variable x. La absorbancia corregida asociada a cada solución es la variable y. Para que la calibración sea válida, la pendiente debe estar dentro de un rango de 0.030 ± 0.002 unidades de absorbancia/ μg SO₂, la intercepción se determina por el método de mínimos cuadrados y debe ser igual o menor de 0.170 unidades de absorbancia cuando el color se desarrolla a 22°C (añadir 0.015 a esta especificación de 0.170 por cada °C arriba de 22°C) y el coeficiente de correlación debe ser mayor de 0.998. Si no se cumplen estos criterios puede ser resultado de una impureza o de una estandarización inadecuada de la solución de sulfito-TCM. El factor de calibración (B_s) se determina calculando el recíproco de la pendiente y se utiliza posteriormente para calcular la concentración de la muestra (punto 10.5).

8.8 Procedimiento de calibración dinámica (opción 2):

8.8.1 Preparar mediante dispositivos de permeación, atmósferas que contengan concentraciones conocidas de bióxido de azufre.

8.8.2 En los sistemas de generación de estas atmósferas el tubo de permeación emite gas SO₂ a una velocidad constante, baja y conocida, si el tubo se mantiene a una temperatura estable (± 0.1°C) y ha sido calibrado para la temperatura a la cual se va a utilizar. El gas SO₂ del tubo de permeación es acarreado por un gas inerte hacia una cámara de mezclado, en donde se diluye exactamente con aire libre de SO₂ hasta la concentración deseada y después se toma la muestra. Este sistema está contenido esquemáticamente en el anexo 4. Todos los dispositivos de permeación deben ser referidos a un patrón primario certificado.

8.9 Procedimiento alternativo de calibración (opción 2A):

8.9.1 Procedimiento mediante la generación de seis atmósferas patrón que se acepta como válido para muestras de 30 minutos y una hora, calculándose como sigue:

$$C_a = \frac{P_r \times 10^3}{(Q_d + Q_p)} \quad \dots(9)$$

Donde:

C_a = Concentración de SO₂ a condiciones patrón en □g/m³.

P_r = Velocidad de permeación en μg/min.

Q_d = Velocidad de flujo del aire de dilución en l_{ptn}/min.

Q_p = Velocidad de flujo del gas de acarreo a través del sistema de permeación, en l_{ptm}/min.

9. EQUIPO PARA ANALISIS DE MUESTRAS

El equipo mínimo necesario para el análisis de las muestras es el siguiente:

9.1 Espectrofotómetro

Se debe utilizar un espectrofotómetro capaz de medir absorbancias a 548 nm, con un ancho de banda espectral efectiva de por lo menos 15 nm. Si el espectrofotómetro mide la transmitancia, haga la conversión de la siguiente manera:

$$A = \log (1/T) \quad \dots(10)$$

Donde:

A = Absorbancia.

T = Transmitancia ($0 < T < 1$).

9.2 Filtro de longitud

9.2.1 Debe utilizarse un filtro de longitud de onda certificada con el fin de verificar la calibración de la misma, según el procedimiento correspondiente.

9.2.2 La calibración debe verificarse al momento de la recepción y después de 160 horas de uso o cada 6 meses, lo que ocurra primero.

9.3 Celdillas del espectrofotómetro

Se utiliza un juego de celdillas de 1 cm de longitud para la región visible de la luz.

9.4 Dispositivo de control de temperatura

9.4.1 El desarrollo del color durante el análisis debe efectuarse a un intervalo de temperatura entre 20 - 30°C controlado a $\pm 1^\circ\text{C}$.

9.4.2 La calibración y análisis de las muestras deben efectuarse en condiciones idénticas (dentro de 1°C). Una temperatura adecuada puede lograrse con baños de temperatura constante y baños de agua con control manual de temperatura o en cuartos con temperatura controlada.

9.5 Material común de laboratorio

Debe utilizarse equipo de diversas capacidades para preparar y estandarizar reactivos y patrones, así como para uso de soluciones durante el análisis. Se incluyen pipetas, buretas y matraces.

9.6 Receptáculo para residuos de TCM

Se requiere un receptáculo de vidrio para almacenar la solución de TCM gastada, colocado bajo una campana, tapado todo el tiempo.

10. PREPARACION Y ANALISIS DE LA MUESTRA

10.1 Para la preparación y análisis de la muestra se deben retirar las muestras de la caja de envío. Si el envío excede 12 horas después de terminado el muestreo, verificar que la temperatura sea menor de 10°C, si no se cumple esta condición o bien si hubo una pérdida importante (más de 10 ml) de la muestra durante el envío, desechar la muestra y hacer la anotación respectiva.

10.2 Preparación de la muestra. La muestra para análisis se prepara de la siguiente manera:

10.2.1 Para muestras de 30 minutos o 1 hora, transferir cuantitativamente 10 ml de solución absorbente a un matraz de 25 ml y enjuagar con una pequeña cantidad de agua destilada (< 5 ml).

10.2.2 Para muestras de 24 horas, si el volumen de la muestra es menor que el volumen original de 50 ml (ver la marca permanente en el absorbedor), ajustar este volumen al original con agua destilada para compensar la pérdida de agua por evaporación durante el muestreo y el envío. Si el volumen final es mayor que el volumen original, debe medirse utilizando una probeta. Para analizar, tomar con la pipeta 10 ml de la solución y agregarla a un matraz de 25 ml.

10.3 Análisis de la muestra

Para cada grupo de determinaciones preparar un reactivo blanco, añadiendo 10 ml de solución absorbente TCM a un matraz de 25 ml y dos patrones de control conteniendo aproximadamente 5 y 15 µg de SO₂ respectivamente. Los patrones de control se preparan, según se indica en la parte 7.7 y 7.8. El análisis se desarrolla de la siguiente manera:

10.3.1 Dejar reposar la muestra por 20 minutos después de terminar el muestreo con el fin de permitir que se descomponga cualquier concentración remanente de ozono.

10.3.2 Añadir 1 ml de ácido sulfámico al 0.6% a cada uno de los matraces de 25 ml que contiene el reactivo blanco de la muestra o del patrón de control y dejarla reaccionar durante 10 minutos.

10.3.3 Agregar con pipeta 2 ml exactos de la solución de formaldehído al 0.2% y después 5 ml de solución de pararrosanilina a cada uno de los matraces. Poner el cronómetro por 30 minutos.

10.3.4 Aforar cada matraz con agua destilada recientemente hervida y enfriada y mezclar perfectamente.

10.3.5 Durante los 30 minutos las soluciones deben permanecer en un ambiente con temperatura controlada entre 20 y 30°C ± 1°C. Esta temperatura también debe estar dentro de 1°C de diferencia de la temperatura utilizada durante la calibración.

10.3.6 Después de 30 minutos, pero antes de 60, determinar las absorbancias corregidas de cada solución a 548 nm, utilizando celdillas de 1 cm de longitud de trayecto óptico. Utilizar agua destilada como referencia.

10.3.7 Evitar que la solución coloreada permanezca en las celdillas, ya que puede formarse una película. Limpiar las celdillas con alcohol isopropílico después de usarse.

10.3.8 El reactivo blanco debe estar dentro de 0.003 unidades de absorbancia de la intersección de la ecuación de la calibración determinada en el punto 8.7.

10.3.8.1 Si la absorbancia de la solución de la muestra se encuentra entre 1.0 y 2.0, la muestra puede diluirse 1:1 con un volumen de reactivo blanco, redeterminando la absorbancia a los 5 minutos.

10.3.8.2 Las soluciones con absorbancia mayores pueden diluirse hasta 6 veces con el reactivo blanco, a fin de obtener una escala de lecturas menor a 1.0 unidades de absorbancia. Sin embargo, se recomienda que una pequeña porción (menos de 10 ml) de la muestra original sea reanalizada (de ser posible), si la muestra requiere una dilución mayor de 1:1.

10.3.8.3 Todos los reactivos que contengan compuestos de mercurio deben ser guardados y desechados empleando uno de los procedimientos que se indican adelante. Hasta que sean desechados deben guardarse en depósitos de vidrio y permanecer en campana de extracción.

10.4 Para calcular la pendiente de la calibración, intersección y coeficiente de correlación, se utiliza el método de mínimos cuadrados a través de la siguiente ecuación:

$$y = mx + b \quad \dots(11)$$

Donde:

y = Absorbancia corregida.

m = Pendiente en unidades de absorbancia/□g SO₂.

x = Microgramos de SO₂.

b = Intersección de y, unidad de absorbancia.

La pendiente (m), la intersección (b) y el coeficiente de correlación (r) se calculan de la siguiente manera:

$$m = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad \dots(12)$$

$$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n} \quad \dots(13)$$

$$r = \sqrt{\frac{m(\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n})}{\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}}} \quad \dots(14)$$

Donde n es el número de los puntos de calibración.

En el anexo 5 se muestra una tabla para organizar fácilmente los datos cuando la pendiente, la intersección y el coeficiente de correlación se calculan manualmente.

10.4.1 El volumen total de la muestra en condiciones patrón se determina de la siguiente manera:

$$V_{ptn} = \frac{Q_i + Q_f}{2} \times t \quad \dots(15)$$

Donde:

V_{ptn} = Volumen muestreado en l_{ptn} .

Q_i = Velocidad de flujo patrón al inicio del muestreo en l_{ptn}/min .

Q_f = Velocidad de flujo al término del muestreo en l_{ptn}/min .

t = Tiempo total de muestreo en min.

10.5 Para el cálculo de la concentración de cada muestra de bióxido de azufre se aplica la siguiente ecuación:

$$\mu g \text{ SO}_2/m^3 = \frac{(A - A_o)(B_x)(10^3)}{V_{ptn}} \times \frac{V_b}{V_a} \quad \dots(16)$$

Donde:

A = Absorbancia corregida de la solución de la muestra.

A_o = Absorbancia corregida del reactivo blanco.

B_x = Factor de calibración igual a B_s , B_g o B_t dependiendo del procedimiento de calibración empleado, es el recíproco de la pendiente de la ecuación de calibración.

V_a = Volumen de la solución absorbente analizada en ml.

V_b = Volumen total de la solución en el absorbedor en ml.

V_{ptn} = Volumen de aire patrón muestreado en l_{ptn} .

10.6 La concentración resultante del análisis de los patrones de control se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_q = (A - A_o) \times B_x \quad \dots(17)$$

Donde:

C_q = $\mu\text{g SO}_2$ analizados en cada patrón de control.

A = Absorbancia corregida del patrón de control.

A_o = Absorbancia corregida del reactivo blanco.

B_x = Factor de calibración igual a B_s , B_g o B_t dependiendo del procedimiento de calibración empleado, es el recíproco de la pendiente de la ecuación de calibración.

10.6.1 La diferencia entre los valores reales y los analizados de los patrones de control no deben ser mayores de 1 μg . Si la diferencia es mayor a 1 g, debe identificarse el origen de esta divergencia y corregirse.

10.6.2 Conversión de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a ppm (v/v). Si se desea la concentración de bióxido de azufre a las condiciones de referencia, puede convertirse a ppm SO_2 (v/v) de la siguiente manera:

$$\text{ppm SO}_2 = \left(\frac{\mu\text{g SO}_2}{\text{m}^3} \right) 3.82 \times 10^{-4} \quad \dots(18)$$

10.7 La solución absorbente de TCM y cualquier reactivo que contenga compuestos de mercurio debe ser sometida a tratamiento y desechado por cualquiera de los métodos que se señalan más adelante. Ambos métodos remueven más del 99.99% del mercurio.

10.7.1 Método para la formación de una amalgama.

10.7.1.1 Colocar la solución de desecho en un recipiente destapado dentro de una campana.

10.7.1.2 Añadir aproximadamente 10 g de carbonato de sodio por cada litro de solución de desecho hasta que ocurra la neutralización (puede utilizarse NaOH).

10.7.1.3 Añadir 10 g de zinc granulado o magnesio después de la neutralización.

10.7.1.4 Agitar la solución en una campana por 24 horas. Se debe tener precaución, puesto que se emite gas de hidrógeno durante este proceso de tratamiento.

10.7.1.5 Reposar la solución para que la amalgama de mercurio (material negro sólido) se deposite en el fondo del recipiente de desecho.

10.7.1.6 Decantar y desechar el líquido sobrenadante.

10.7.1.7 Transferir cuantitativamente el material sólido a otro recipiente y dejarlo secar.

10.7.1.8 Enviar el material sólido a una planta de recuperación de mercurio, el que no debe ser desechado.

10.7.2 Método mediante tiras de papel aluminio.

10.7.2.1 Colocar la solución de desecho en un recipiente destapado dentro de una campana.

10.7.2.2 Añadir aproximadamente 10 g de tiras de papel aluminio por cada litro de solución de desecho. Si se consume todo el aluminio y no se emite gas, añadir otros 10 g de papel aluminio. Repetir hasta que no se consuma más papel aluminio y dejar que los gases emanen por 24 horas.

10.7.2.3 Decantar el líquido sobrenadante y desecharlo.

10.7.2.4 Transferir el mercurio elemental que se ha depositado en el fondo a un recipiente que sirva para su depósito.

10.7.2.5 Enviar el material sólido a una planta de recuperación de mercurio, el que no debe ser desechado.

11. METODO EQUIVALENTE

11.1 El método equivalente para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente es el de fluorescencia.

11.2 Este método se basa en la medición de la luz fluorescente emitida por ciertas moléculas cuando son excitadas por una fuente de radiación apropiada.

12. CALCULO DEL REPORTE

12.1 La medición se hará en forma continua mediante el uso de procesos automatizados. Para reportar los valores al público, se calculan las concentraciones en partes por millón, en promedios por minuto, y a partir de éstos, se calculan los promedios horarios, reportándose el promedio de los 24 promedios horarios del día.

13. VIGILANCIA

13.1 La Secretaría de Desarrollo Social por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, es la autoridad competente para vigilar el cumplimiento de la presente norma oficial mexicana.

14. SANCIONES

14.1 El incumplimiento de la presente norma oficial mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, su Reglamento en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

15. BIBLIOGRAFIA

15.1 Code of Federal Regulations 40, Part 50, appendix A, revised July 1990, U.S.A. (Código Federal de Reglamentaciones 40, Parte 50, apéndice A, revisado en julio 1990, Estados Unidos de América).

16. CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

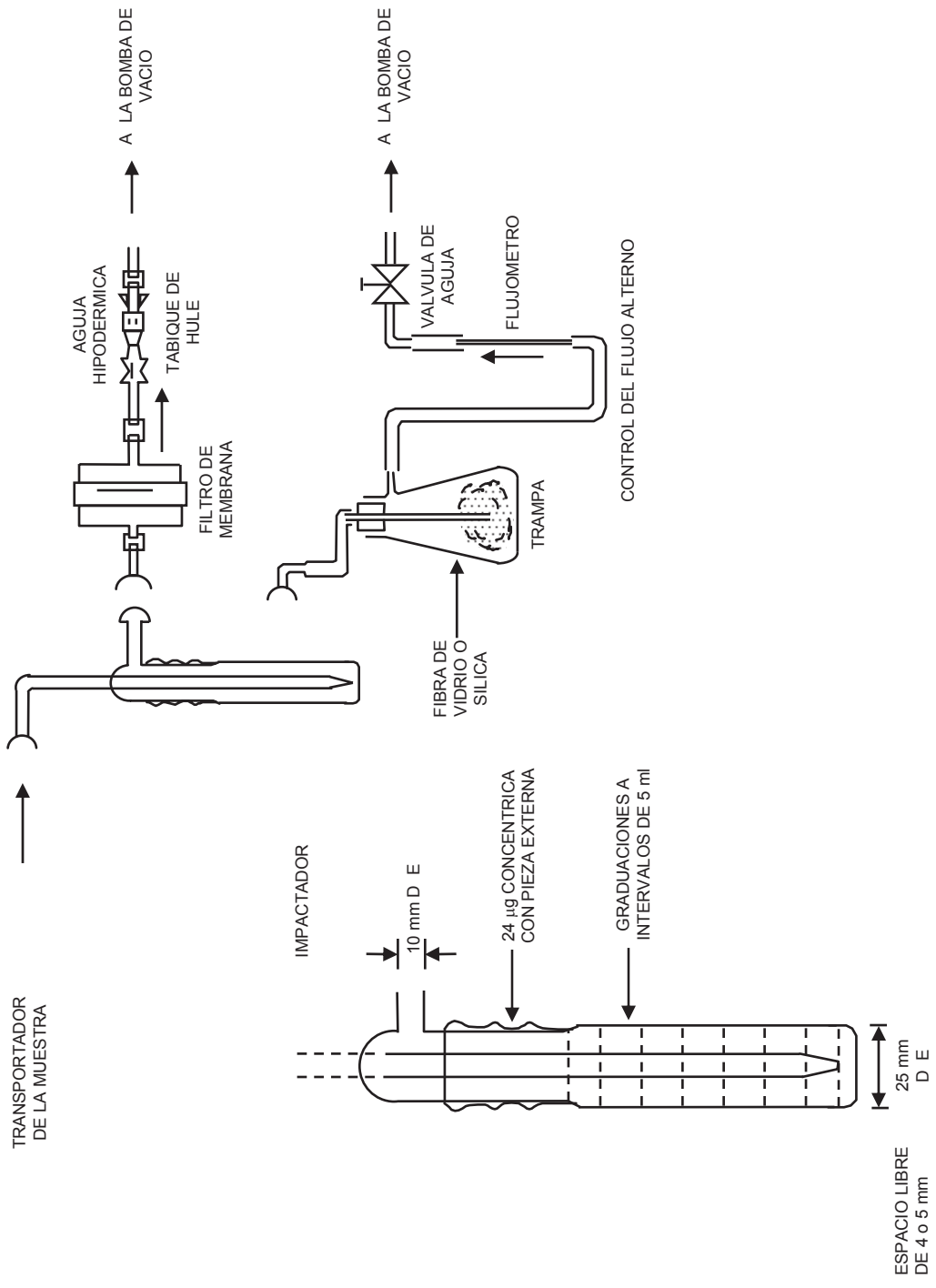
16.1 Esta norma oficial mexicana coincide totalmente con la norma contenida en el Code of Federal Regulations 40, Part 50, appendix A, revised July 1990, U.S.A. (Código Federal de Reglamentaciones 40, Parte 50, apéndice A, revisado en julio 1990, Estados Unidos de América).

17. VIGENCIA

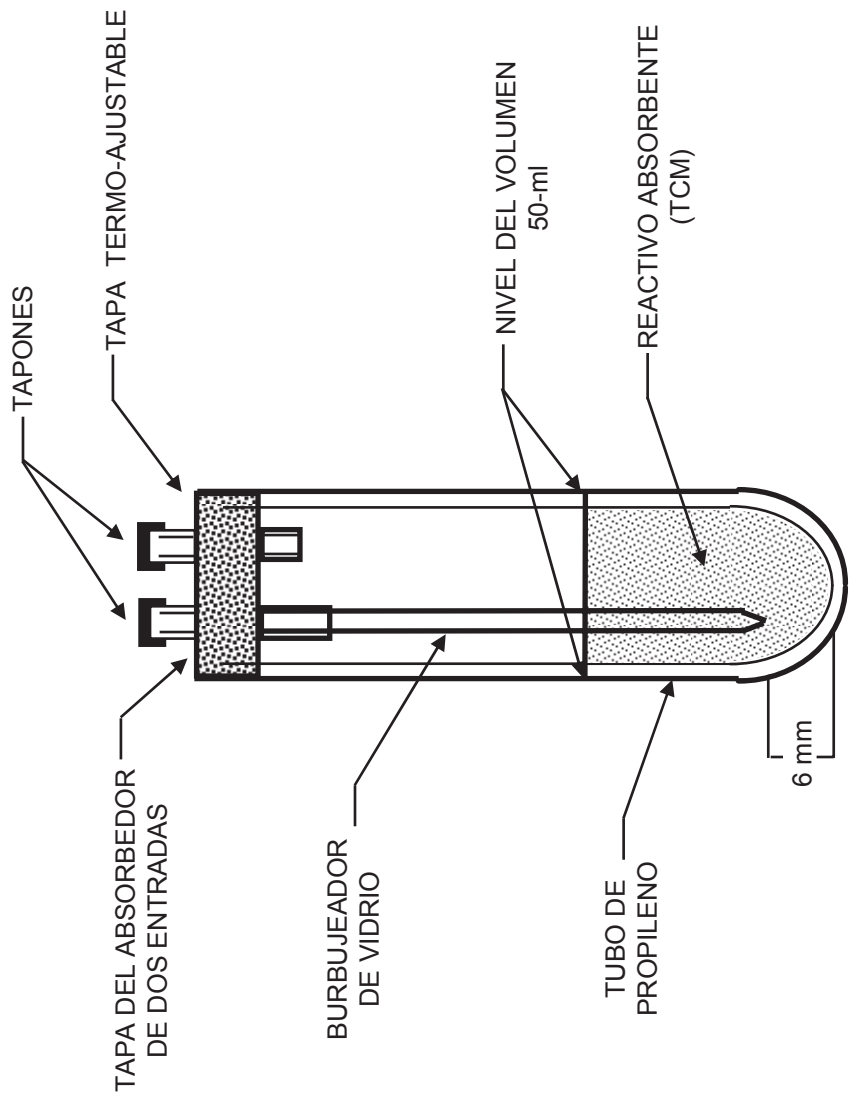
17.1 La presente norma oficial mexicana entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

17.2 Se abroga el Acuerdo por el que se expidió la norma técnica ecológica NTE-CCAM-005/91, publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el 2 de octubre de 1991.

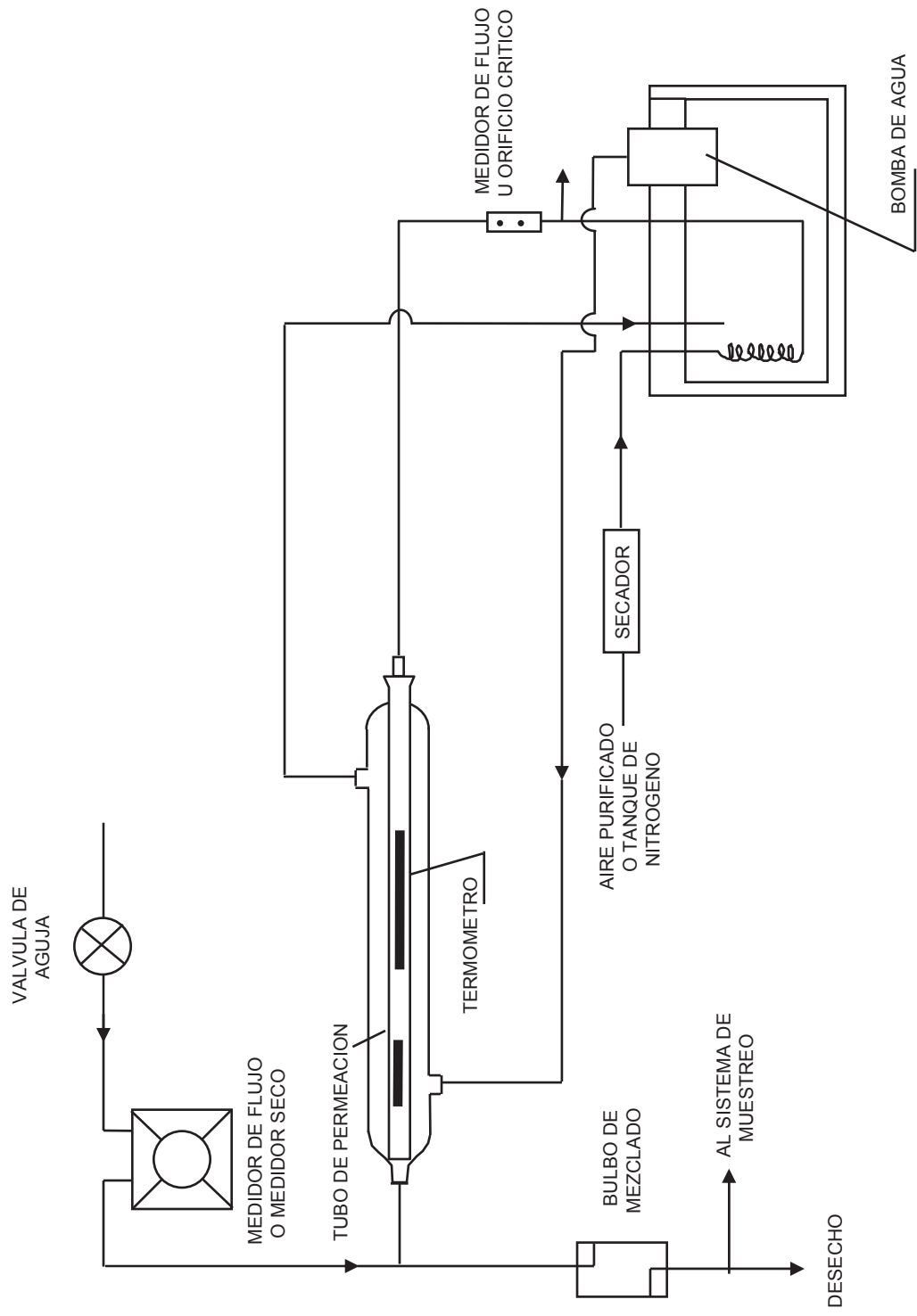
Dada en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los catorce días del mes de octubre de mil novecientos noventa y tres.- El Presidente del Instituto Nacional de Ecología, **Sergio Reyes Luján**.- Rúbrica.



ANEXO 1. TREN DE MUESTREO PARA PERIODOS BREVES



ANEXO 2: BURBUJEADOR PARA MUESTREOS DE 24 hrs.



ANEXO A3. ESQUEMA DEL USO DEL TUBO DE PERMEACION EN EL LABORATORIO

ANEXO 4

FORMATO PARA DATOS

(Cálculos manuales)

Punto de calibración No.	Microgramos de SO ₂ (X)	Unidades de Absorción (Y)	X ²	XY	Y ²
1					
2					
3					
4					
5					
6					
	$\Sigma X =$	$\Sigma Y =$	$\Sigma X^2 =$	$\Sigma XY =$	ΣY^2