



**ORDEN DE 10 DE AGOSTO DE 1976 , SOBRE NORMAS TÉCNICAS
PARA ANÁLISIS Y VALORACIÓN DE CONTAMINANTES
ATMOSFÉRICOS DE NATURALEZA QUÍMICA
BOE 266, DE 05-11-76;
C.E. BOE 8, DE 10-01-77**

1. La determinación de los niveles de inmisión, a los que se refiere el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, se ajustará a las normas técnicas que se establecen en los anexos adjuntos a esta orden.

Los aspectos meteorológicos que estas normas técnicas comportan se atenderán a las prescripciones que al respecto corresponde señalar a la Comisión Nacional de Meteorología y Metrotecnica

2. De acuerdo con la experiencia que se vaya adquiriendo y según lo aconsejan las circunstancias, la Dirección General de Sanidad podrá, mediante Resolución motivada en cada caso, introducir las modificaciones necesarias en los anexos adjuntos, dando conocimiento de las mismas a la Comisión Interministerial del Medio Ambiente.

3. La presente Orden entrará en vigor en el mismo día de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

**ANEXO I
DEFINICIONES**

1. *Métodos de análisis.*-Son los procedimientos analíticos que permiten determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia en el aire de uno o más contaminantes.

2. *Métodos de medición.*-Son aquellos procedimientos que permiten evaluar la concentración de un determinado contaminante atmosférico.

3. *Sistemas de medición.*-Es el conjunto de elementos técnicos que utilizan de forma coordinada los procedimientos descritos en los «métodos de medición» con el fin de evaluar la contaminación existente en un área determinada.

4. *Equipos de medición.*-El conjunto de dispositivos instrumentales necesarios para medir la concentración de un contaminante en una determinada localización.

5. *Técnica patrón.*-Método de análisis y medición concreto para cada contaminante, y sirve de referencia y contraste para otras técnicas aplicables.

6. *Sistemas para la captación y posterior determinación en el laboratorio.*-Son aquellos procedimientos que sirven para obtener muestras representativas de cada contaminante, y de forma tal que su composición no experimente variación significativa en ningún instante anterior a su análisis.

7. *Reducción a condiciones normales.*-El volumen de una muestra de aire, a los efectos de esta Orden, queda establecido como el resultado de aplicar la siguiente expresión:

(Expresión omitida)

ANEXO II

PROCEDIMIENTO DE TOMA DE MUESTRAS GASEOSAS

(NOTA: Las figuras del Anexo II han sido omitidas)

1. Captador de pequeño volumen

1.1. Descripción de los elementos.-El sistema de toma de muestras que se describe a continuación se utilizará tanto para la recogida de partículas suspendidas en el aire como para las muestras de gases, pudiéndose emplear al mismo tiempo para ambos.

Consiste en un equipo formado por los siguientes elementos:

- a) Filtro para la retención de partículas.
- b) Barboteador para recoger la muestra de gases.
- c) Contador de gas.
- d) Bomba aspirante.

Las características de cada uno de estos elementos son las siguientes:

Filtro para la retención de partículas.-Como superficie filtrante se podrán utilizar diferentes clases de filtros -de papel, fibra de vidrio, etc.-, según se detalla en la descripción de cada técnica patrón o método de medición. Estas superficies filtrantes se colocan en un soporte especial a la entrada del aire captado.

El soporte estará constituido por dos valvas metálicas o de material plástico, con un conducto para la entrada de aire aspirado, en medio de las cuales se coloca el filtro que después se cierra herméticamente por cualquier sistema de fijación.

El diámetro de la superficie útil del filtro debe ser normalizado cuando se trate del método reflectométrico del «humo standar internacional», no siendo necesario este requisito en aquellos métodos en que se interpone para una simple retención de partículas.

Barboteador.-Como recipiente para la recogida de contaminantes gaseosos se utilizará un frasco lavador de gases tipo Dreschsel, de vidrio resistente, incoloro (borosilicato), cuya capacidad dependerá del contaminante que se desee determinar y del método que se vaya a utilizar para el análisis.

Contador de gas.-Para conocer el volumen de aire muestreado y referir al mismo los resultados obtenidos en los análisis se utilizará un pequeño contador seco que pueda medir un flujo de aire de uno y medio a tres litros por minuto, con un error de ± 3 por 100, la escala de lectura será tal

que permita leer con facilidad volúmenes de un litro de aire como mínimo.

Bomba aspirante.-Se utilizará una bomba de membrana, movida por un motor eléctrico de potencia adecuada capaz de aspirar de dos a cuatro metros cúbicos en veinticuatro horas. El equipo eléctrico se ajustará a lo dispuesto en el Reglamento Electrónico de Baja Tensión.

1.2. Descripción de la instalación.-Los distintos elementos del equipo deben conectarse mediante tubos de vidrio o de material plástico inerte y preferiblemente de ocho milímetros de diámetro interior, en el mismo orden en que se han descrito anteriormente.

Para comunicar el conjunto con el exterior deberá conectarse un tubo de material plástico en la entrada del portafiltras. En el extremo opuesto se colocará un embudo de un diámetro comprendido entre tres y cinco centímetros. La longitud total de este tubo no será mayor de seis metros ni tendrá curvaturas con un radio inferior a cinco centímetros.

En todo caso, la captación de aire para la toma de muestras deberá reunir las siguientes condiciones:

- a) El eje del embudo de toma de aire deberá ocupar posición vertical con el vástago hacia arriba.
- b) Desde el suelo a la entrada del aire debe haber una distancia vertical mínima de tres metros.
- c) La distancia horizontal entre cualquier parámetro vertical y la entrada de aire no será menor de 0,50 metros.

1.3. Procedimiento de utilización.-Para cada contaminante específico se introducirá en el portafiltras la superficie filtrante que le corresponda, y en el barboteador la solución captadora adecuada. En ese momento se anotará la lectura del contador y a continuación se pondrá en funcionamiento la bomba. Una vez transcurrido el período de toma de muestra se parará la bomba procediendo a una nueva lectura del contador. La diferencia de lecturas determinará el volumen del aire captado, el cual será reducido a condiciones normales.

A continuación se desmontarán el filtro y el barboteador para su traslado al laboratorio de análisis.

2. Captador de alto volumen, dotado de gasómetro

2.1. Descripción de los elementos.-El siguiente sistema de toma de muestras se utilizará para la determinación gravimétrica de partículas en suspensión de tamaño superior a 0,1 micras.

Consiste en un equipo formado por tres partes diferenciadas, conectadas entre sí, y por este orden:

- a) Soporte para filtro.
- b) Conjunto de aspiración.
- c) Gasómetro o contador, con sus accesorios.

Las características de cada uno de estos elementos son las siguientes:

Soporte para el filtro.-Consiste en un cuerpo con forma troncocónica, en cuya base mayor se sitúa una fina rejilla metálica sobre otras dos para tener suficiente resistencia mecánica a la depresión que ha de soportar. El elemento filtrante se deposita sobre las rejillas, fijándose mediante una corona circular que queda unida al cuerpo del soporte. El ángulo de abertura de la forma troncocónica ha de ser tal que se asegure un régimen laminar y uniforme en el flujo del aire a través de la superficie filtrante, la cual tendrá un diámetro libre de 120 milímetros.

En la base menor del soporte se dispondrá el artificio de unión al siguiente elemento del equipo.

El eje del soporte ocupará la posición vertical, de manera que la base mayor quede situada hacia arriba y en un plano horizontal.

Conjunto de aspiración.-Consiste en una canalización que partiendo de la base inferior del filtro pone a éste en comunicación con la aspiración de un equipo motobomba de vacío. Entre ambos ha de intercalarse un calderín de suficiente capacidad a fin de regularizar el flujo pulsante provocado por la acción de la bomba volumétrica. Igualmente se procederá a la impulsión de ésta. Como elementos de regulación, control y seguridad figurarán una llave de corte y un vacuómetro en la aspiración, un dispositivo automático de by-pass entre la aspiración e impulsión de la bomba, y un vacuómetro en el circuito de by-pass. El equipo eléctrico se ajustará a lo dispuesto en el Reglamento Electrónico de Baja Tensión (citado).

Las partes móviles del equipo motobomba serán autolubricantes. Su caudal estará comprendido entre 40 y 50 metros cúbicos cuando genere un incremento de presión capaz de vencer la resistencia del circuito de aspiración y de impulsión, en régimen permanente, bajo la condición de filtro totalmente limpio.

Gasómetro contador y sus accesorios.-A la salida del calderín amortiguador del flujo pulsante generado por la bomba se instalará una válvula antirretroceso. Se recomienda dividir tal calderín en dos cuerpos e intercalar esta válvula entre ambos, a fin de que uno de ellos actúe como silenciador.

El aire impulsado se canalizará hacia el equipo de regulación y medición de impulsión, consistente en: una válvula de compuerta de apertura continua, un rotámetro con graduación entre 10 y 60 m³/hora, un

contador en seco de gas, y por último, el conducto de escape del aire medido, dotado de un difusor de salida, suficientemente alejado de la aspiración para evitar interferencias.

El contador tendrá capacidad para medir hasta 60 m³/hora, con un error máximo de ± 3 por 100, y contará con un visor de lectura digital acumulable, o con dispositivo de puesta a cero.

2.2. Acoplamiento del conjunto.-El conjunto quedará montado sobre un bastidor, con todos sus elementos accesibles. Todo él será protegido por una envolvente protectora de la intemperie. En circunstancias climáticas extremas deberá preverse un sistema de ventilación o calefacción, de forma que la temperatura interior quede comprendida entre los límites extremos de -2° C y +50° C.

La situación del filtro de aspiración será tal que quede protegido de la intemperie y el abrigo de turbulencias de aire.

2.3. Procedimiento de utilización.-El aparato se pondrá en estación en un lugar tal que entre el plano del filtro y el del terreno exista una distancia de dos metros. En horizontal no existirá ningún obstáculo en un radio inferior a un metro.

Su puesta en funcionamiento consistirá en: colocar el filtro que corresponda; conectar el interruptor de marcha del grupo motobomba; regular las llaves y válvulas hasta que el rotámetro indique el caudal deseado, y anotar el día y la hora y la lectura del contador. Una vez transcurrido el período de muestra se parará la bomba procediendo a una nueva anotación del día, la hora y la lectura del contador. Por diferencia de lecturas se determinará el intervalo de tiempo transcurrido y el volumen de aire desplazado.

3. Captador de alto volumen, en medición por caudalímetro

Serán válidas para la red nacional las determinaciones realizadas por el sistema de medición que se describe seguidamente, así como las ejecutadas por aquellos otros que, una vez hechas las oportunas correcciones, sea posible obtener mediciones cuyas diferencias con las obtenidas por el sistema anterior queden comprendidas en el intervalo del 10 por 100, en más o menos, de estas últimas.

3.1. Descripción de los elementos.-Es válida la descripción general hecha en el apartado 2 de este anexo, aunque con las siguientes modificaciones:

- El filtro podrá tener tamaño variable, pero su superficie útil no será inferior a 60 centímetros cuadrados.
- La superficie del filtro, expresada en centímetros cuadrados, y el volumen de aire que la atraviesa, expresado en m³/hora, estarán en una relación comprendida entre tres y seis unidades.
- El volumen de aire aspirado no será inferior a 20 m³/hora.
- La medida del flujo de aire desplazado aproximadamente constante, se efectuará mediante un rotámetro o un manómetro de precisión,

calibrados para las condiciones de trabajo, y susceptibles de una regulación fina.

3.2. Procedimiento de utilización.-Se seguirán las mismas condiciones y secuencias del sistema anterior, salvo lo relativo al contador.

Con un mínimo de periodicidad de tres meses se procederá a la comprobación de la calibración del manómetro o rotámetro.

4. Equipo captador del polvo sedimentable

4.1. Descripción del equipo.-Equipo colector cuyo conjunto está dibujado en la figura número 1 y formado por:

- a) Soporte.
- b) Depósito colector.
- c) Frascos colectores.
- d) Conexión.

Soporte.-Es un trípode con una plataforma inferior para sostener el frasco y un ensanchamiento superior para alojamiento del embudo colector. Las dimensiones están indicadas en las figuras adjuntas. Este soporte está fabricado de acero inoxidable o un material resistente a la corrosión.

Protegiendo el embudo lleva un enrejado metálico o de plástico de 25 milímetros de malla para evitar que penetren en él hojas y materiales extraños a los que se desea determinar.

Depósito colector.-De vidrio o de un material inatacable (acero inoxidable, plástico sin acumulación electrostática) cuyas dimensiones se expresan en la figura 2.

El depósito llevará un número de identificación y a la vez un factor que multiplicado por el peso total del residuo obtenido en miligramos, representa directamente el valor de la materia sedimentable expresada en miligramos por metro cuadrado.

El factor se calcula mediante la siguiente fórmula:

(NOTA: Fórmula omitida)

Frascos colectores (figura 4).- Son frascos de vidrio neutro de una materia plástica idónea: de 10 a 20 litros de capacidad según la pluviometría, y dimensiones captadas al conjunto del soporte y capacidad del frasco.

Conexión del embudo al frasco que está formada por un tubo de goma o plástico de diámetro apropiado, que en su extremo inferior inserta una tapa de material inatacable a modo de pequeño embudo invertido para impedir la penetración del polvo líquido que no proceda de la captación del aparato.

La tubuladura de esta capa se prolongará de modo que penetre en el cuello del frasco, como se indica en la figura.

4.2. Emplazamiento.-Este equipo colector se colocará en un espacio abierto alejado de muros verticales, edificios, árboles, etc., que puedan interferir la determinación. Como criterio de alejamiento se puede considerar la distancia doble de la altura del objeto que interfiere.

El equipo colector deberá sujetarse al suelo por un medio asequible que evite su caída por el viento. También deberá estar alejado, dentro de lo posible, del alcance de personas o medios que puedan dañar el aparato.

4.3. Período de toma de muestra.-El período de tiempo de recogida de la muestra es habitualmente de un mes natural, debiéndose hacer la sustitución del frasco colector el día primero de cada mes. Si existiese algún cambio deberá hacerse constar indicando la variación de la fecha.

ANEXO III
PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NIVEL DE INMISIÓN DE LOS
ÓXIDOS DE AZUFRE

1. Técnica patrón.

Se establece como tal la denominación de la «Thorina» que responde a la siguiente descripción:

1.1. Principio del método.-El anhídrido sulfuroso del aire contaminado se absorbe barboteando a través de una solución de peróxido de hidrógeno, previamente acidificado, en donde se oxida y se transforma en ácido sulfúrico.

Se añade una cantidad conocida de perclorato bórico para formar sulfato bórico y el exceso de ión bario se determina espectrofotométricamente a una longitud de onda de 520 n. m. previa reacción con Thorina.

1.2. Toma de muestra.-La toma de muestra se realiza siguiendo las normas descritas en el método general (anexo número 2), apartado 1).

Como filtro se utilizará papel Whatman número 1.

El barboteador tendrá 150 mililitros de capacidad y un diámetro aproximado de cinco centímetros.

En él se pondrán 100 mililitros de la solución captadora que se describe más adelante.

El período de toma de muestra será de veinticuatro horas. En los estudios continuos se cambiará el barboteador todos los días a la misma hora.

Las muestras no se conservarán más de una semana en los barboteadores y se evitará la acción solar directa sobre las mismas. Si fuera necesario guardarlas más tiempo deberá hacerse en recipiente de polietileno y en frigorífico. Debe tenerse en cuenta que si las muestras se conservan más de tres meses, los valores que se obtienen en la determinación son ligeramente altos y, por tanto, no tendrán validez oficial.

1.3. Instrumentos y material de laboratorio.-Un espectrofotómetro que abarque un intervalo de longitudes de onda entre 400 y 700 n. m.

Cubetas de vidrio para el espectrofotómetro, de dos centímetros de paso de luz.

Una placa calefactora o aparato similar graduables a 60° C para evaporaciones.

Una micropipeta de 250 microlitros o, en su lugar, una pipeta de un mililitro graduada en centésimas.

Pipetas aforadas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mililitros.

Vasos de polietileno de 250 mililitros (para las evaporaciones).

Tubos de ensayo o probetas de 30 mililitros y tapón esmerilado.

Matraces aforados de 50, 100 y 1.000 mililitros.

Todo el material de vidrio será de borosilicato (Pyrex) y se lavará cuidadosamente con agua destilada antes de usarlo.

1.4. Reactivos químicos.-Ácido sulfúrico.

Agua oxigenada al 30 por 100.

Ácido perclórico al 70 por 100.

Perclorato bórico anhidro [Ba (ClO₄)₂].

Dioxano.

Thorina [1-(0-arsenofenil-azo)-2 naftol-3-6 disulfonato sódico].

Todos los reactivos serán de pureza para análisis.

1.5. Soluciones de reactivos.

1) Ácido perclórico 0,1 M.

2) Ácido perclórico 0,01 M.

3) Solución captadora del anhídrido sulfuroso (debe renovarse mensualmente) 10 mililitros de la solución de agua oxigenada al 30 por 100 se diluyen a 1.000 mililitros con agua. Se lleva a la solución a pH 4,0 4,5 con ácido perclórico 0,01 M. Esta solución deberá conservarse en frigorífico. Su pH se comprobará semanalmente.

4) Solución concentrada en perclorato bórico.

210,0 miligramos de perclorato bórico anhidro se disuelven en ácido perclórico, 0,1 M, hasta un volumen de 100 mililitros en un matraz aforado.

5) Solución reactivo de perclorato bórico.

10,0 mililitros de la solución concentrada (4) se diluye a 1.000 mililitros con dioxano.

6) Solución reactivo de Thorina (debe renovarse semanalmente). Ciento veinticinco miligramos de Thorina se disuelven en cinco miligramos de ácido perclórico 0,01 M y se diluyen a 50 mililitros con agua desionizada y destilada en un matraz aforado.

7) Soluciones patrón de sulfato.

a) Solución concentrada: 31,5 mililitros de ácido sulfúrico 0,1 N, se diluye a 1.000 en un matraz aforado; un mililitro de esta solución es equivalente a 100 microgramos de anhídrido sulfuroso.

b) Soluciones patrón para la determinación espectrofotométrica equivalente a 0, 1, 2... 10 microgramos de anhídrido sulfuroso por mililitro.

Se prepara tomando 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mililitros de solución a) y diluyendo a 100 mililitros en matraz aforado con solución de agua oxigenada al 3 por 1.000.

Las soluciones se conservan en frascos de polietileno, a 5° C y el período de utilización no será superior a tres semanas.

1.6. Procedimiento para la determinación espectrofotométrica.-Trasvasar la muestra del frasco captador a un matraz aforado de 100 mililitros.

Lavar el frasco captador con porciones de la solución número 3 y añadir el matraz hasta el enrase.

Se miden con pipeta cuatro mililitros de la muestra y se llevan a un tubo de ensayo, con tapón esmerilado. Se añaden 10 mililitros de la solución reactiva con perclorato bórico (5) y 0,250 mililitros de la solución de Thorina (6) exactamente medidas.

Para la prueba en blanco se toman cuatro mililitros de la solución captadora y se añaden los mismos reactivos que a la muestra.

Se mezclan bien (sin usar tapones de goma) y se efectúa la lectura espectrofotométrica a 520 n. m.; frente a un dioxano ajustando el espectrofotómetro de la manera conveniente para que la lectura del blanco (cero microgramos de anhídrido sulfuroso) corresponda, aproximadamente, a 0,8 unidades de extinción.

Las lecturas deben hacerse dentro de los diez minutos siguientes a la adición de la solución de Thorina.

La cantidad de anhídrido sulfuroso contenido en las muestras se determina a partir de las lecturas de extinción mediante la línea de calibración obtenida a partir de las soluciones patrón de sulfato (apartado 1,5), tratadas de la misma manera que se hace con la muestra.

La línea de calibración es válida solamente dentro del intervalo de uno a ocho microgramos de anhídrido sulfuroso por mililitro.

Las muestras que contienen una menor concentración deberán evaporarse en recipientes de polietileno, a 60° C y en atmósfera libre de polvo, hasta un pequeño volumen y diluir en matraz aforado con la solución número 2 hasta conseguir una concentración conveniente.

Las muestras más concentradas que el límite, se deben diluir en las mismas condiciones anteriores.

1.7. Interferencias.-En las medidas habituales de inmisión, no es normalmente necesario tener en cuenta la interferencia posible de otros gases, que sí podrían producirse en determinadas zonas industrializadas.

Será necesario utilizar para todo el procedimiento un agua de reconocida pureza que tenga una conductividad de menos de 10 exp. (-6) ohm. exp. (-1) cm. exp. (-1), a 25° C.

Sin perjuicio de que se empleen otros, se recomiendan los sucesivos tratamientos de agua: 1.o, cambio iónico, y 2.o, destilación en aparato de vidrio y juntas de esmeril.

1.8. Cálculos.-La concentración de SO₂ en el aire, expresada en microgramos de anhídrido sulfuroso por metro cúbico, se calcula por la fórmula siguiente:

(NOTA: Fórmula omitida)

2. Método de medición.

Se admite como representativo de la concentración de óxidos de azufre el método denominado de la «acidez gaseoso total», que responde a la siguiente descripción:

2.1. Principio del método.-El anhídrido sulfuroso del aire contaminado se absorbe barboteando a través de una solución de peróxido de hidrógeno, donde, al oxidarse, queda retenido como ácido sulfúrico. Este origina un aumento de la acidez que se determina por volumetría, y del valor obtenido se calcula la concentración del anhídrido sulfuroso.

2.2. Toma de muestra.-Se realiza según se describe en el método general (anexo número 2, apartado número 1).

Se utilizan barboteadores de 125 mililitros de capacidad y cinco centímetros de diámetro interior.

Como filtro se utiliza papel Whatman número 1.

Se ponen 50 mililitros de la solución captadora (2) en cada uno de los dos barboteadores, utilizando uno de ellos para la toma de muestra y reservando el otro como testigo para el análisis posterior.

El período de toma de muestra será de veinticuatro horas. En los estudios continuos se cambiará el barboteador todos los días a la misma hora.

2.3. Material de laboratorio.-Dos semimicroburetas de 10 mililitros.

Una pipeta de 20 mililitros.

Probetas de 1.000, de 100 y de 50 mililitros.

Matraces aforados y material necesario para preparar las soluciones valoradas.

2.4. Reactivos químicos.

1) Solución concentrada de agua oxigenada que contiene 30 por 100 de peróxido de hidrógeno, equivalente a 100 volúmenes de oxígeno.

2) Solución captadora. (Debe renovarse cada quince días.) Tomar 20 mililitros de la solución a) y llevar a dos litros con agua destilada.

Esta solución deberá corresponder a un pH = 4,5. Añadiendo gotas del indicador (5) a una parte alícuota de la misma, deberá dar una coloración gris.

De no ser así, habría que ajustar el pH. Para ello se toman 100 mililitros de solución, se añaden gotas del indicador (5) y según el viraje, se lleva al pH = 4,5 por adición de la solución (3) o de la (4). Se calcula la cantidad de solución 0.01 N ácida o alcalina que es necesario añadir al resto de la solución preparada, para que ésta quede corregida al pH adecuado.

Debe conservarse en lugar fresco y oscuro y en frasco de tapón esmerilado de borosilicato o polietileno.

3) Solución de carbonato sódico 0.01 N. (Se puede sustituir por tetraborato sódico.)

4) Ácido clorhídrico 0,01 N. (Se puede sustituir por ácido sulfúrico.)

5) Indicador.-Utilizar un indicador que vire a pH = 4,5, según el siguiente esquema:

(Equivalente comercial es el indicado B. D. H. a 4,5.)

Procedimiento para la determinación:

Se destapa el frasco testigo y se añade el indicador que debe dar color gris a la solución. En caso contrario, ajustar hasta alcanzar esta coloración con los reactivos según sea necesario. Se mide en la bureta el volumen del reactivo gastado y se añade igual volumen del reactivo al frasco que contiene la muestra.

Seguidamente se valora ésta como el reactivo en presencia del indicador hasta el punto del viraje.

Cuando la muestra disminuya de volumen por la evaporación, debe añadirse agua destilada hasta alcanzar el volumen primitivo, antes de la determinación.

2.5. Cálculos.-Llamando L a los litros de volumen de la muestra de aire en condiciones normales y M a los mililitros del reactivo gastados, la concentración de la acidez gaseosa total, expresada en anhídrido sulfuroso, viene dada por la fórmula siguiente:

(NOTA: Fórmula omitida)

La precisión del método es de ± 10 por 100 para concentraciones superiores a 100 microgramos por metro cúbico. A más bajas concentraciones disminuye.

2.6. Interferencias.-La interferencia más frecuente es la presencia de amoníaco, recomendándose en este caso sustituir este método por el de la Thorina.

También puede resolverse este inconveniente, haciendo una valoración paralela del amoníaco por los métodos descritos (anexo número 6), siempre que el contenido de

amoníaco en la atmósfera no sea superior al de anhídrido sulfuroso, de tal manera que neutralice todo el ácido formado, llegándose a quedar la muestra alcalina frente al indicador.

Para hacer la corrección, el contenido de amoníaco, en microgramos por metro cúbico, se multiplica por el factor = 1,88 y el resultado se suma al valor obtenido de anhídrido sulfuroso.

3. Los resultados del método de medición por «la acidez gaseosa total» serán válidos para la Red Nacional, siempre que no existan agentes gaseosos que interfieran, perturben o incidan en el método.

Sin embargo, serán aceptables cuando, a pesar de la presencia de tales agentes, la diferencia entre los valores obtenidos por la técnica patrón y por el método de medición, queden comprendidos en el intervalo del 10 por 100, en más o menos, de los correspondientes al primero.

4. Asimismo, serán válidas las determinaciones realizadas por otros sistemas de medición cuando, hechas las oportunas correcciones, sea posible obtener mediciones comprendidas en el intervalo del 10 por 100 señalado en el apartado anterior.

(NOTA: Tabla omitida)

ANEXO IV
PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NIVEL DE INMISIÓN DE
PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

1. Técnica patrón

Se establece como tal la denominada «muestreo de alto volumen», que responde al siguiente detalle:

1.1. Principio del método.-Las partículas suspendidas en el aire, es decir, aquellas que no se precipitan fácilmente por la acción gravitatoria, encontrándose animadas de un movimiento browniano, se recogen haciendo pasar un volumen conocido de aire a través de un filtro de fibra de vidrio de superficie conocida, que retiene todas las partículas de tamaño mayor de 0,1 micrómetros. La determinación se realiza por diferencia de peso del filtro antes y después de la toma de muestra.

1.2. Aparatos y material.-1) Un equipo de aspiración de aire según se describe en el anexo número 2, apartados 2 y 3.

2) Una balanza analítica de sensibilidad de décima de miligramo alojada en un recinto acondicionado para mantener temperatura y humedad constante ($22^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ}$) y humedad relativa constante y por debajo del 45 por 100.

3) Filtro, de fibra de vidrio tipo G.F./Whatman o similar.

1.3. Preparación de los filtros.-Deben ser desechados los filtros con imperfecciones visibles por exposición frente a la luz. Deben estar expuestos a las condiciones ambientales del recinto acondicionado en que se encuentra la balanza, por lo menos 24 horas antes de pesarse, comprobando que se mantiene una pesada constante.

Se pesan los filtros con aproximación al miligramo, cuidando de no doblar el filtro antes de utilizarse.

1.4. Recogida de la muestra.-El filtro se coloca en un soporte en el aparato de toma de muestra, y se hace pesar el aire según se describe en el anexo número 2, apartados números 2 y 3.

La muestra se realiza durante 24 horas, al cabo de las cuales se cambia el filtro para efectuar su determinación.

El manejo de los filtros se realizará con pinzas o guantes de cirugía, verificando el traslado con el mayor cuidado, doblándolo hacia dentro, para evitar toda pérdida de residuo recogido.

1.5. Valoración.-Una vez las muestras en el laboratorio se conservan en el recinto acondicionado durante 24 horas al menos, antes de pesarlas, comprobando igualmente que se obtiene una pesada constante.

Por diferencia entre las dos determinaciones gravimétricas obtendremos la masa de partículas suspendidas contenidas en el volumen de aire que ha pasado durante las 24

horas. El peso de las partículas recogidas expresado en microgramos, dividido por el volumen en metros cúbicos de aire captado, representa el resultado final en microgramos por metro cúbico.

2. Serán válidas para la Red Nacional las determinaciones realizadas por otros sistemas de medición cuando hechas las oportunas correcciones, sea posible lograr mediciones cuyas diferencias con las obtenidas por la técnica patrón queden comprendidas en el intervalo del 10 por 100, en más o menos, de esta última.

3. Método de referencia para el muestreo y análisis del humo normalizado ()*

Por definición, se entiende por humo normalizado, las partículas finas, de origen carbonoso, suspendidas en el medio ambiente atmosférico, que absorben la luz y pueden ser medidas por reflectometría después de haber sido recogidas sobre un filtro.

La concentración de humo normalizado en el medio ambiente atmosférico, no debe ser interpretada como una concentración real de partículas en suspensión en él, puesto que se limita a la medida de lo que queda definido como humo normalizado.

3.1. Principio del método.-El aire aspirado del exterior se hace pasar a través de un filtro de papel, donde se depositan las partículas, dando lugar a una mancha grisácea.

La intensidad de la mancha se examina por reflectometría. A partir de la medida del índice de reflexión de la mancha se determina la concentración de humo normalizado por unidad de superficie, expresada en μg por cm^2 , mediante una curva patrón. La curva patrón empleada es que la figura en el cuadro.

La concentración de humo normalizado en el medio atmosférico, expresado en μg por m^3 , se obtiene a partir de la masa de humo normalizado por unidad de superficie, la superficie de la mancha, y el volumen de aire que ha pasado a través del filtro.

3.2. Equipo de muestreo.-El muestreo de humo normalizado se realiza mediante el equipo descrito en el método general de toma de muestras (Orden de 10 de agosto de 1976 (citada), anexo II, apartado 1), cumpliendo las exigencias siguientes:

- 1) El portafiltros deberá ser de un material inerte, no debiendo acumular cargas electrostáticas, por ejemplo, cobre, latón o acero.
- 2) El portafiltros será de sección circular, de modo que la abertura circular, o superficie de la mancha, tenga un área de $5 \text{ cm}^2 \pm 5$ por 100.
- 3) El filtro a utilizar será Whatman número 1, debiendo recogerse la muestra por el lado liso del papel de filtro.
- 4) La velocidad de muestreo de aire será de $4,6 \text{ cm por seg-1}$, que corresponde a un caudal de aire de 2 m^3 por día-1.

El flujo másico debe mantenerse constante durante el período de muestreo, con una precisión del ± 10 por 100.

5) El período de muestreo será de veinticuatro horas.

6) Los tubos de conexión en el muestreo de humo normalizado han de ser de PVC (cloruro de polivinilo).

3.3 Reflectómetro.-El reflectómetro debe estar equipado con una célula fotoeléctrica de capa barrera, con una fuente de luz blanca y una escala lineal de cero a 100 por 100 de índice de reflexión.

El reflectómetro debe proporcionar una respuesta a la carta de 24 pasos, Kodak Reflection Density Guide (24-Step), Kodak Publication Q-16, en el rango de 0,00 a 0,80, de modo que, para cada densidad de reflexión de dicha carta, se verifique la relación:

$$I. R. M. = I. R. C. \pm 1$$

donde:

I. R. M. es la lectura reflectométrica o índice de reflexión medido.

I. R. C. es el índice de reflexión calculado, el cual se obtiene a partir de la correspondiente densidad de reflexión (D. R.) mediante la fórmula:

$$I. R. C. = 100 \text{ por } e^{-2} \text{ por } D. R.$$

3.4. Procedimientos.

1) Calibración del reflectómetro.-Para la calibración del reflectómetro, éste debe disponer de una baldosa con dos secciones, una blanca y otra gris, esta última con indicación del índice de reflexión que le corresponde, $\pm 1/2$. La utilización de baldosas con sección blanca y negra, induce a error en la calibración.

Los pasos a seguir para la realización de una correcta calibración son:

- a) Verificar el cero mecánico de reflectómetro y ajustarlo en caso de que fuera necesario.
- b) Poner en marcha el aparato y esperar el tiempo de estabilización indicado por el fabricante.
- c) Colocar el cabezal de lectura centrado en la sección blanca de la baldosa y ajustar la lectura del reflectómetro a 100 utilizando el potenciómetro de ajuste.
- d) Colocar el cabezal de lectura centrado en la sección gris de la baldosa. La lectura del reflectómetro deberá coincidir con la lectura marcada en dicha sección $\pm 1/2$.

Este calibrado debe verificarse cada vez que se utilice el reflectómetro.

2) Medición del índice de reflexión de las manchas de humo.-Para la determinación del índice de reflexión sobre un filtro expuesto se realizan los siguientes pasos:

- a) Comprobar el reflectómetro según el método descrito en el apartado 4.1.
- b) Colocar centrado un papel de filtro Whatman número 1 limpio, sobre la sección blanca de la baldosa tipo, de modo que la lectura reflectométrica se realice sobre su lado liso.
- c) Colocar centrado el cabezal de lectura sobre el papel de filtro limpio.
- d) Ajustar la lectura del reflectómetro a 100, mediante el potenciómetro de ajuste.
- e) Sustituir el papel de filtro limpio por un papel de filtro expuesto.
- f) Colocar el cabezal de lectura sobre el centro de la mancha del papel de filtro expuesto y anotar la lectura del reflectómetro.

Todas las lecturas deben hacerse sobre la sección blanca de la baldosa, con exclusión del marco circundante.

El reflectómetro deberá verificarse a intervalos consecutivos, para cada grupo de 5 a 10 filtros, realizándose los pasos b) c) y d) de este apartado.

- g) Deducir la masa de humo normalizado por unidad de superficie, a partir de la curva patrón establecida en el cuadro.

Otro modo de determinar la concentración superficial de humo normalizado, una vez conocido el índice de reflexión, es mediante la siguiente fórmula:

(NOTA: Fórmula omitida)

Observación:

Tanto el cuadro correspondiente a la curva patrón establecida por la OCDE, como la fórmula anterior, sólo son aplicables a las mediciones efectuadas con un reflectómetro de las características anteriormente descritas, sobre un papel de filtro Whatman número 1 que tengan una superficie de mancha de $5 \text{ cm}^2 \pm 5$ por 100.

Se recomienda considerar únicamente válidas las lecturas de índice de reflexión comprendidas entre el 30 por 100 y el 95 por 100.

3) Expresión de los resultados.-La concentración de humo normalizado (C), expresada en μg por m^3 , se calcula mediante fórmula:

$$C = S \cdot A \cdot V^{-1}$$

siendo:

S, la concentración superficial de humo normalizado, en μg por cm^2 .

A, la superficie de la mancha sobre el filtro (teóricamente 5 cm^2).

V, el volumen de aire muestreado en m^3 (teóricamente 2 m^3 por día-1).

Las concentraciones se expresan sin decimales, redondeando a la unidad más próxima.

4. Concentraciones superficiales de humos negros.

Serán válidas para la Red Nacional las determinaciones de humos realizadas por otros Sistemas de Medición, cuando hechas las oportunas correcciones, sea posible lograr mediciones cuyas diferencias con las obtenidas por la técnica patrón, quedan comprendidas en el intervalo del 10 por 100, en más o menos, de esta última.

(NOTA: Tabla omitida)

ANEXO V
PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NIVEL DE INMISIÓN DE
PARTÍCULAS SEDIMENTABLES

1. Técnica patrón

Se establece como tal, la que utiliza un equipo colector, de forma y dimensiones concretas, para la normalización de las medidas, como queda descrito en el anexo número 2, apartado número 4.

1.1. Fundamento del método.-El método consiste en recoger y determinar gravimétricamente las partículas existentes en el aire que son depositadas por gravedad o arrastradas por la lluvia.

1.2. Recogida de la muestra.-Para la recogida de la muestra deben arrastrarse las partículas adheridas en el depósito hacia el frasco colector, mediante una varilla u otro objeto apropiado, auxiliándose por el lavado con agua destilada (aproximadamente 500 mililitros).

A continuación se retira el frasco colector con el líquido y se sustituye por otro.

El frasco con el líquido recogido se traslada al laboratorio.

Nota.-Antes de colocar el frasco limpio para la recogida de partículas, se le añaden 10 mililitros de solución 0,02 N de sulfato de cobre (2,5 gramos de sulfato de cobre cristalizado por litro) para prevenir la proliferación de algas y hongos que afectarían a la determinación.

1.3. Valoración.-Una vez el frasco en el laboratorio, se deben separar las partículas groseras por una tela metálica y después filtrar. Ambas operaciones pueden simultanearse en una sola, utilizando un tamiz de 20 mallas y filtrando por un papel un filtro de cenizas conocidas, previamente tarado. Las partículas que existan en el frasco se arrastrarán lavando con agua destilada.

Se homogeneiza el líquido filtrando y se mide el volumen total.

El filtro seca a 100° C con estufa y se pesa. La diferencia de peso indica el residuo insoluble total. Una parte alícuota del líquido filtrado se evapora a sequedad en baño maría en cápsula previamente tarada. El residuo seco a 100° C se pesa y se refiere al volumen total del líquido, con lo que se obtiene el residuo soluble total.

La suma de los resultados anteriores representa el residuo total (descontando el peso del sulfato de cobre añadido).

1.4. Cálculos.-Conocidos el peso del residuo total P, expresado en miligramos, el factor F del embudo colector, y el número de día d, que el aparato ha estado tomando la muestra, se obtiene el valor ponderal de las partículas sedimentables PS, expresado en miligramos por metro cuadrado y día, mediante la siguiente fórmula:

(NOTA: Fórmula omitida)

2. Serán válidas para la Red Nacional las determinaciones realizadas por otros sistemas de medición, cuando hechas las oportunas correcciones sea posible lograr mediciones cuya diferencia con las obtenidas por la técnica patrón queden comprendidas en el intervalo del 10 por 100, en más o menos, de esta última.

ANEXO VI

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NIVEL DE INMISIÓN DE LOS VALORES AMONIACALES

1. Técnica patrón:

Se establece como tal la denominación del «fenolato sódico», que responde a la siguiente descripción:

1.1. Fundamento del método.-Se hace pasar el aire a través de una solución de ácido sulfúrico, donde queda retenido el amoníaco en forma de sulfato amónico. Esta solución se valora por reacción del ión amónico con fenolato sódico e hipoclorito sódico, dando una coloración azul que se mide por colorimetría.

1.2. Toma de muestra.-La toma de muestra se realiza siguiendo las normas descritas en el método general (anexo número 2, apartado número 1).

Como filtro se utilizará papel Whatman número 1.

El barboteador tendrá 150 mililitros de capacidad y un diámetro aproximado de cinco centímetros. En él se pondrán 100 mililitros de la solución captadora que se describe más adelante.

El período de toma de muestra será de 24 horas, procurando cambiar el barboteador todos los días a la misma hora, si se desea un estudio continuo.

1.3. Instrumentos y material de laboratorio.

1) Un espectrofotómetro para medir longitudes de onda de 626 n. m. (puede sustituirse por un fotocolorímetro de suficiente sensibilidad).

2) Un baño de agua regulable entre 50 y 60° C.

3) Cubetas de vidrio para el espectrofotómetro, de veinte milímetros de paso de luz.

4) Matraces erlenmeyer o tubos de ensayo con tapón esmerilado de 25 mililitros de capacidad.

5) Pipetas aforadas de 10 mililitros.

6) Pipetas aforadas de 5 mililitros, graduadas en décimas.

7) Matraces aforados de 1.000 mililitros y 100 mililitros.

8) Material de vidrio de uso habitual en el laboratorio.

1.4. Reactivos químicos.-Ácido sulfúrico de P. e. = 1,84 (R. A.).

Sulfato amónico (R. A.).

Hidróxido sódico (R. A.).

Fenol cristalizado (R. A.).

Hipoclorito sódico, riqueza aproximada del 5 al 10 por 100 del cloro activo (R. A.).

1.5. Soluciones de reactivos.

1) Solución captadora. Se toman 1,4 mililitros de ácido sulfúrico de P.e. = 1,84, y se diluyen con agua destilada hasta 1.000 mililitros en matraz aforado.

2) Solución patrón (concentrada). Se disuelven 3,8793 gramos de sulfato amónico anhidro en agua destilada en un matraz aforado de 1.000 mililitros y se completa hasta el enrase, (Esta solución contiene un miligramo de amoníaco por mililitro.)

3) Solución patrón (solución de trabajo). Se toman 10 mililitros de la solución patrón concertada (solución 2) y se diluye a 1.000 mililitros con agua destilada en matraz aforado. (Esta solución contiene diez microgramos de amoníaco por mililitro).

4) Solución de hidróxido sódico al 20 por 100. Disolver 80 gramos de hidróxido sódico en 400 mililitros de agua destilada y dejar enfriar.

5) Solución de fenolato sódico. Se pesan 83 gramos de fenol cristalizado y se disuelven en 100 mililitros de agua destilada. A esta disolución se añaden 180 mililitros de la solución de hidróxido sódico al 20 por 100 (4) y se completa hasta 1.000 mililitros en matraz aforado con agua destilada.

6) Solución de hipoclorito sódico. La solución de hipoclorito sódico (R. A.) adquirida en el comercio se filtra por lana de vidrio y se valora por yodometría. Según la riqueza en cloro activo se diluye lo necesario para preparar una solución que contenga 1,5 por 100 de cloro activo.

1.6. Procedimiento para la determinación.-Trasvasar la muestra a un matraz aforado de 100 mililitros, lavando el barboteador dos veces con poca agua destilada y enrasar a 100 mililitros.

Se toman 10 mililitros de la muestra y se ponen en el matraz o tubo de ensayo de 25 mililitros, se añaden 3,5 mililitros de la solución de fenolato sódico (5) y 2,4 de la solución de hipoclorito sódico (6). Mezclar y calentar en baño de agua a 52° C durante media hora.

Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar y se mantiene durante media hora a la temperatura ambiente.

Al mismo tiempo se prepara una prueba en blanco que contiene 10 mililitros de solución captadora. Juntamente al blanco se preparan las soluciones patrones según la siguiente pauta:

Se toman 5, 10, 20 y 30 mililitros de la solución patrón de trabajo (3) y se diluyen en solución captadora (1) hasta 100 mililitros en matraces aforados. (Cada uno de ellos

corresponde a concentraciones de 0,5; 1,0; 2,0 y 3,0 microgramos de amoníaco por mililitro, respectivamente.)

De cada una de estas soluciones patrones se toman 10 mililitros y se sigue el mismo método operatorio que con la muestra.

Las muestras, prueba en blanco y soluciones patrón deben estar a igual temperatura antes de hacer la lectura espectrofotométrica, como ya se dijo anteriormente.

Se hace la lectura espectrofotométrica de cada una de las pruebas en cubetas de 20 ml. a 626 n. m. de longitud de onda frente a agua destilada.

Mediante la línea de calibración se determina la cantidad de amoníaco expresado en microgramos por mililitro que contiene la muestra.

1.7. Interferencias.-Algunos iones metálicos pueden producir interferencias en el método, pero en este caso no hay que tenerlo en cuenta porque quedan retenidos en el filtro.

Nota.-Toda el agua destilada que se utilice en el método deberá comprobarse que está exenta de amoníaco.

Los reactivos químicos fenol e hipoclorito sódico deben conservarse en cámara frigorífica entre + 3 y + 6o C. Igualmente debe de hacerse con las soluciones reactivas números 2, 3, 5 y 6.

1.8. Cálculos.-El contenido en amoníaco, expresado en microgramos por metro cúbico, se calcula mediante la siguiente fórmula:

(NOTA: Fórmula omitida)

2. Método de medición

Se admite como representativo de la concentración de vapores amoniacaes, el método denominado de «Nessler», según la siguiente descripción:

2.1. Principio del método.-Se hace pasar el aire a través de una solución de ácido sulfúrico, donde queda retenido el amoníaco en forma de sulfato amónico.

Esta solución se valora por colorimetría mediante el reactivo de Nessler.

2.2. Toma de muestra.-La toma de muestra se realiza siguiendo las normas descritas en el método general (anexo número 2, apartado número 1).

Como filtro se utiliza el papel Whatman número 1.

El barboteador tendrá 150 mililitros de capacidad y un diámetro aproximado de 5 centímetros. En él se pondrán 100 mililitros de la solución captadora que se describe más adelante.

El período de toma de muestra será de 24 horas, procurando cambiar el barboteador todos los días a la misma hora, si se desea un estudio continuo.

2.3. Instrumentos y material.-Un espectrofotómetro para medir longitudes de onda de 410 n. m. (Puede sustituirse por un fotocolorímetro de suficiente sensibilidad.)

Cubetas de vidrio para el espectrofotómetro, de 10 mililitros de paso de luz.

Tubos aforados o probetas de 10 mililitros, con tapón esmerilado.

Pipetas aforadas de 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 y 10 mililitros.

Matraces aforados de 1.000 mililitros (dos unidades).

2.4. Reactivos químicos.-Acido sulfúrico de P. e. = 1,84.

Sulfato amónico (R. A.)

2.5. Soluciones de reactivos.-1) Solución captadora.-Se toman 1,4 mililitros de ácido sulfúrico de P. e. = 1,84 y se diluyen con agua destilada en 1.000 mililitros en matraz aforado.

2) Solución patrón (concentrada).-Disolver 3,8793 gramos de sulfato amónico anhidro en agua destilada en un matraz aforado de 1.000 mililitros y completar hasta el enrase. (Esta solución contiene un miligramo de amoníaco por mililitro.)

3) Solución patrón (de trabajo).-Se toman 10 mililitros de la solución patrón concentrada (solución 2) y se diluyen a 1.000 mililitros con agua destilada en un matraz aforado. (Esta solución contiene 10 microgramos de amoníaco por mililitro.)

4) Reactivo Nessler.-Mezclar volúmenes iguales de las soluciones A y B de este reactivo. Estas soluciones se pueden adquirir en el comercio, siempre que sean de garantía (una marca asequible es la Merck).

También pueden prepararse en el laboratorio por el método habitual.

2.6. Procedimiento para la determinación.-Trasvasar la muestra a un matraz aforado de 100 mililitros, lavar el barboteador y enrasar con agua destilada.

Se toman 5 mililitros de la muestra y se llevan a una probeta o tubo aforado de 10 mililitros, enrasando con agua destilada.

De la misma forma se preparan una serie de patrones conteniendo 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mililitros de la solución patrón de trabajo (número 3) que se completan a un volumen de 10 mililitros con agua destilada.

Se añade 1 mililitro de reactivo Nessler (número 4) tanto a la muestra como a los patrones recién preparados. Se agitan y se mide la intensidad de color de cada uno de ellos a 410 nm.

De los valores obtenidos con las soluciones patrones se deduce el contenido de la muestra.

Cuando por la concentración de amoníaco de la muestra no coincida la intensidad de color dentro del intervalo de los patrones preparados, se preparará otra nueva dilución de la muestra, tomando un volumen mayor o menor de 5 mililitros, según haya sido el resultado obtenido en la primera determinación.

2.7. Interferencias.-Cuando existe en el aire la presencia de aldehídos, se producen interferencias positivas en este método, en cuyo caso debe utilizarse el método de referencia del fenolato sódico (anexo número 6.1.).

Nota.-El agua destilada que se emplea en el método deberá comprobarse que está exenta de amoníaco.

2.8. Cálculos.-El contenido en amoníaco expresado en microgramos por metro cúbico se calcula mediante la siguiente fórmula:

(NOTA: Fórmula omitida)

3. Los resultados del método de medición «Nessler» serán válidos para la Red Nacional, siempre que no existan agentes en el aire que interfieran, perturben o incidan en el método. Sin embargo, serán aceptables cuando a pesar de la presencia de tales agentes, la diferencia obtenida por la técnica patrón y el método de medición queden comprendidos en el intervalo del 10 por 100, en más o en menos, de los correspondientes al primero.

4. Asimismo serán válidas las determinaciones realizadas por otros sistemas de medición cuando hechas las oportunas correcciones sea posible obtener mediciones comprendidas en el intervalo del 10 por 100 señalado en el apartado anterior.

ANEXO VII
PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NIVEL DE INMISIÓN DE LOS
ÓXIDOS DE NITRÓGENO

(BOE 246, de 13-10-80)

1. Técnica patrón.

Se establece como tal la denominada Griess-Salzman, que responde a la siguiente descripción:

1.1. Principio del método:

Los óxidos de nitrógeno que contaminan el aire se recogen en la forma de NO₂ sobre una disolución de trietanolamina y se valoran por clorimetría por la reacción de Griess-Salzman frente a patrones de nítrico sódico.

1.2. Toma de muestras:

El aire exterior se aspira con una bomba a través del aparato de toma de muestras esquematizado en la figura 1.

Como el método diferencia de las formas menos oxidadas (NO) de las más oxidadas (NO₂-N₂O₄, etc.) del nitrógeno, el aparato de toma de muestras dispone de dos barboteadores A y D. El primero retiene el NO₂ existente en el aire, mientras que el NO pasa a través del barboteador A y se oxida a NO₂ mediante una lámpara de ozono interpuesta en el circuito. Seguidamente el exceso de ozono se destruye al pasar la corriente de aire ozonizado a través de lana de plata calentada a 130o.

El NO del aire, que ha sido transformado en NO₂ se recoge en el barboteador D.

Transcurrido el tiempo de la toma de muestra, se retiran las muestras A y D y se analizan en el laboratorio.

1.2.1. Condiciones de la toma de muestra:

El caudal de aire aspirado por el aparato debe de ser del orden de unos 35 litros/hora.

Los barboteadores A y D son frascos lavadores de gases con placa difusora de vidrio de unos 100 ml. de capacidad.

El sistema de oxidación del NO (B) es una lámpara de ozono (OZ-4) alojada en un cilindro de aluminio o de acero inoxidable, con entrada y salida para el aire y alimentación de la red eléctrica con un voltímetro regulador, de forma que la lámpara proporcione aproximadamente una concentración de 1,5 p. p. m. de ozono, lo que se consigue estableciendo una diferencia de potencial de unos 165 voltios.

Inmediatamente después de la lámpara de ozono existe un sistema eliminador del exceso de ozono (C) que consiste en un tubo de vidrio, especialmente diseñado para este

objeto, relleno con lana de plata y calentado exteriormente con una manta eléctrica calefactora que dispone de un reostato para regular la temperatura a 130o C.

Al principio del circuito se interpone un filtro de papel Whatman número 1 con objeto de retener las partículas en suspensión que acompañan al aire aspirado.

Al final del circuito se instala un contador de gas y la bomba regulable de aspiración del aire.

1.3. Instrumentos y material de laboratorio:

- a) Un espectrofotómetro que abarque un intervalo de longitudes de onda entre 400 y 700 nm.
- b) Cubetas de vidrio para espectrofotómetro de 1 cm. paso de luz.
- c) Un equipo completo según esquema (figura 1).
- d) Matraces aforados de 50 ml.
- e) Matraces aforados de 100 c.c.
- f) Pipetas aforadas de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 ml.
- g) Diverso material de laboratorio.

1.4. Reactivos químicos:

Trietanolamina.

N. butanol.

Acetona.

Fosfato diamónico.

Ácido o. fosfórico 85 por 100.

Ácido sulfanílico.

Cl. H. N. naftil etilenodiamina.

Nitrito sódico.

Agua destilada y desionizada.

Todos estos reactivos deben ser de pureza analítica garantizada.

1.5. Soluciones de reactivos:

1) Solución captadora de NO₂:

Disolver 15 gramos de trietanolamina en 500 ml. de agua destilada, añadir 3 ml. de N-butanol y completar hasta un litro, con agua.

2) Solución tampón (B):

Fosfato diamónico para análisis: 200 gr.

Ácido ortofosfórico 85 por 100: 250 c.c.

Agua destilada c. s. p.: 1.000 c.c.

3) Solución de diazotación (C):

Ácido sulfanílico: 10 gr.

Acetona: 100 ml.

Agua destilada c. s. p.: 1.000 c. c.

4) Solución de copulación (D):

Diclorhidrato de N (naftil-1) etilenodiamina: 200 mg.

Solución tampón (B): 250 c. c.

Agua destilada c. s. p.: 1.000 c.c.

5) Reactivo colorimétrico (E):

En el momento de su uso, efectuar la mezcla volumen a volumen de las soluciones (C) y (D).

6) Solución patrón (madre):

Disolver 0,15 gramos de nitrito sódico en agua destilada y completar a un litro, valorar por manganimetría. Esta solución contiene 100 ug. NO₂ por ml.

Las soluciones 3, 4 y 6 deben conservarse a 4o C, en frasco de vidrio topacio. La duración aproximada de las soluciones es de un mes a partir de su preparación.

1.6. Procedimientos de la determinación:

Colocar en los barboteadores 50 ml. de la solución absorbente, dejando pasar el aire por espacio de veinticuatro horas, con un flujo aproximado de 35 litros/hora.

Al finalizar la toma de muestra se trasvasa del frasco captador de solución absorbente a un matraz aforado de 50 ml., lavando con porciones de solución captadora número 1 y completando con solución captadora hasta el enrase.

Tomar 10 ml. de la muestra y completar a 100 c. c. (o bien 1 al 10) con la solución de reactivo colorimétrico (E).

Esperar una hora agitando de vez en cuando y leer en el espectrofotómetro frente a agua destilada con una longitud de onda de 550 nm. y cubetas de 1 cm. de paso de luz.

A partir de la línea de calibración, determinar la cantidad de NO₂ en la parte alícuota de 10 ml. empleada.

En el primer barboteador determinamos NO₂ y en el segundo NO₂ procedente del NO previamente oxidado por el ozono.

Curva de calibración:

Se diluye la solución patrón madre de forma que cada ml. contenga 5 mcg. de NO₂.

De esta solución se toman 1, 2, 3 y 5 ml. y se llevan a matraces aforados de 100 ml. Se completan hasta 10 ml. con solución absorbente (número 1) y se efectúan las adiciones indicadas en 1.6 (párrafo tercero). A la vez se prepara una prueba en blanco.

Trazar la línea, $a = f(m')$, donde m' es la masa de iones NO₂ que confiera la solución final la absorbencia a .

Ajustar por el método de los mínimos cuadrados.

Por encima de 60 mcg. de NO₂ no se cumple la Ley de Lambertbeer; por tal motivo, cuando se rebase esta concentración se verifican diluciones hasta alcanzar el intervalo deseado.

Cálculo:

En el cálculo se utiliza un factor de corrección de 0,85 de paso $\mu\text{g}/\text{NO}_2$ (gas) a μg de NO₂ (ión).

$\mu\text{g NO}_2$ (en 10 ml.) _ 5

$\mu\text{g de NO}_2/\text{m}^3 =$

0,85 _ volumen de aire en m^3

Los valores de NO y NO₂ se expresan todos en NO₂.

Interferencias:

La interferencia del SO₂ se elimina con la adición de acetona al reactivo de diazotación 1.5.3.

Nota: El óxido de plata formado por la acción del ozono sobre la plata se descompone en plata y oxígeno calentando el algodón de plata a 300o C durante treinta minutos. De esta forma la lana de plata puede utilizarse nuevamente.

2. Asimismo serán válidas las determinaciones realizadas por otros sistemas de medición cuando hechas las oportunas correcciones sea posible obtener mediciones comprendidas en el intervalo del 10 por 100 señalado en el apartado anterior.

(NOTA: Figura omitida)