

Evaluación de las emisiones difusas de sulfuro de hidrógeno (H₂S)

Nº Instrucción Técnica:	Revisión:	Fecha:
ATM-E-ED-06	REV. 1	30-06-2020

Seguimiento de revisiones		
Número	Fecha	Motivo
0	12-07-2013	Publicación inicial.
1	30-06-2020	Incorporación de aclaraciones. Actualización normativa.

INDICE

1	OBJETO	4
2	ÁMBITO DE APLICACIÓN	4
3	DEFINICIONES	4
4	PRINCIPIO DE MEDIDA	4
5	APARATOS Y EQUIPOS	5
5.1	Equipo captador de pequeño volumen	5
5.2	Procedimiento de utilización	5
5.3	Operativa	6
5.4	Limpieza del material	7
6	PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS	8
6.1	Instrumentos y material de laboratorio	8
6.2	Reactivos	8
6.3	Análisis	10
7	CALIBRACIÓN	11
7.1	Calibración con disoluciones acuosas de sulfuro	11
8	CÁLCULOS	11
9	OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	12
10	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12



Comunidad
de Madrid

Evaluación de las emisiones difusas de sulfuro de hidrógeno (H₂S)

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamiento del captador de pequeño volumen

5

1 OBJETO

El objeto de esta instrucción técnica es definir los criterios para cuantificar las emisiones difusas de sulfuro de hidrógeno (H₂S).

2 ÁMBITO DE APLICACIÓN

El ámbito de aplicación de la presente instrucción técnica son las instalaciones incluidas en el Catálogo de Actividades Potencialmente Contaminadoras de la Atmósfera (CAPCA), ubicadas en la Comunidad de Madrid, para las cuales se han establecido la necesidad de realizar controles de emisión difusa de sulfuro de hidrógeno.

3 DEFINICIONES

- **Emisiones difusas:** Toda descarga a la atmósfera, no realizada por focos canalizados, continua o discontinua, de partículas o gases procedentes directa o indirectamente de cualquier fuente susceptible de producir contaminación atmosférica. Quedan incluidas las emisiones no capturadas liberadas al ambiente exterior por ventanas, puertas, respiraderos y aberturas similares, o directamente generadas en exteriores.

4 PRINCIPIO DE MEDIDA

El principio de medida se basa en la captación del aire ambiente exterior y en hacerlo pasar a través de una solución alcalina de hidróxido de cadmio o acetato de cinc, donde el sulfuro de hidrógeno presente queda retenido en forma de un precipitado de sulfuro del catión correspondiente.

En el caso de utilizar la solución de hidróxido de cadmio, previo al muestreo y con el fin de minimizar la fotodescomposición del precipitado de sulfuro de cadmio formado, se añade arabinogalactan en dicha solución.

El sulfuro captado se determina por medición espectrofotométrica del azul de metileno producido por la reacción del sulfuro con una solución muy ácida de N,N-dimetil-p-fenilendiamina y cloruro férrico.

El análisis debe ser realizado aproximadamente dentro de las 24 horas siguientes a la toma de muestras, no obstante, en el punto 5.3 se indican las condiciones de conservación que permiten

ampliar el plazo para realizar el análisis a 72 horas e incluso a 7 días contados desde la recogida de la muestra.

5 APARATOS Y EQUIPOS

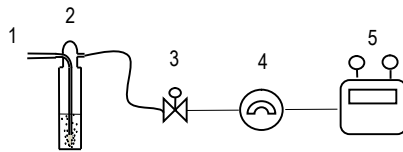
5.1 Equipo captador de pequeño volumen

Se trata del mismo equipo que el descrito en la instrucción técnica ATM-E-ED-05; no obstante el borboteador debe disponer de un difusor de vidrio fritado de porosidad gruesa.

El volumen mínimo del borboteador será de 50 ml. En todo caso, el volumen del borboteador estará en relación con el volumen de la solución captadora a utilizar. Este, a su vez, es función del caudal de muestreo y de la cantidad de espuma que se forme durante el borbotado del aire.

El contador de volumen deberá tener una incertidumbre igual o inferior a 3%.

Las conexiones entre los distintos elementos se deberán realizar con tubos de teflón o de vidrio y su longitud será la mínima estrictamente necesaria.



- 1.- Punto de toma de muestra
- 2.- Borboteador con la solución absorbente
- 3.- Válvula de ajuste de caudal de muestreo
- 4.- Bomba de aspiración
- 5.- Contador de gas seco con medidor de temperatura y medidor de presión. El medidor de presión puede ser sustituido por un medidor de presión externo

Figura 1. Esquema de funcionamiento del captador de pequeño volumen

5.2 Procedimiento de utilización

El captador de pequeño volumen se situará en un lugar tal que cumpla los criterios establecidos en la instrucción técnica ATM-E-ED-02.

Adicionalmente, la captación de las muestras de aire deberá reunir las siguientes condiciones:

- La toma de muestra se realizará a una altura de un metro.
- En la medida de lo posible, la muestra será aspirada directamente por el orificio de entrada del borboteador. No obstante, si se considera necesario, sería admisible un

tubo de conexión de teflón de menos de 30 cm para poner en contacto la entrada del borboteador con el aire ambiente.

5.3 Operativa

En el caso de utilizar hidróxido de cadmio como solución captadora, se adicionarán 0,3 g de arabinogalactan (previamente pesado en el laboratorio) y 15 ml de etanol al 95% a 30 ml de la solución absorbente (ver 6.2.6), justo antes del muestreo.

En el caso de utilizar acetato de cinc como solución captadora, en el borboteador se colocarán entre 30 y 50 ml de la solución absorbente que se describe más adelante (ver 6.2.7).

En ambos casos, si se considera necesario, podrían ser colocados 1 o 2 discos de teflón alrededor del tubo de entrada del borboteador, a una distancia de aproximadamente 2,5 cm de la parte superior, que sirvan de desnebulizadores.

Igualmente, es necesario envolver totalmente el borboteador con papel de aluminio para proteger la muestra de la luz. La muestra debe encontrarse en todo momento en total oscuridad.

Se deberá tener la precaución de que el conjunto quede hermético.

En previsión de que se produzca evaporación de la solución absorbente durante el muestreo, se recomienda la refrigeración de la misma durante todo el tiempo que dura el muestreo.

Se anotará la lectura del contador y a continuación se pondrá en funcionamiento la bomba.

Se actuará sobre la válvula reguladora de caudal hasta conseguir, aproximadamente 1 l/minuto, manteniéndose constante a lo largo del muestreo, dentro de un intervalo de $\pm 10\%$.

Una vez transcurrido el período de toma de muestra (normalmente 24 horas), se parará la bomba procediendo a una nueva lectura del contador.

La diferencia de lecturas determinará el volumen del aire captado, el cual será expresado en las condiciones de presión y temperatura que se indican en el punto 8 de esta instrucción técnica.

Después del muestreo, el vástago del borboteador puede ser retirado y limpiado. Para ello, y con el fin de recuperar la mayor cantidad posible de solución captadora, se tocará suavemente con el vástago la pared interior del borboteador. A continuación, se lavará el vástago con una pequeña cantidad (1-2 ml) de solución absorbente sin utilizar y se añade el lavado al borboteador.

En el caso de observar un precipitado, amarillo si se utiliza hidróxido de cadmio (sulfuro de cadmio), o blanquecino si se utiliza acetato de cinc (sulfuro de cinc), se deberá repetir la operación anterior tantas veces como sean necesarias para recoger la totalidad del precipitado.

Se tapará el borboteador con un tapón duro, no reactivo (preferentemente de teflón), asegurando que quede herméticamente cerrado. No se debe utilizar caucho.

Se podrán enviar directamente los borboteadores completos al laboratorio. Para ello, habrá que asegurarse de que los orificios y las juntas quedan perfectamente selladas. Como agente de sellado se podrá utilizar *Parafilm* u otros elementos similares que no sean de caucho.

Las muestras deben permanecer en total oscuridad hasta su análisis.

En todo momento se deberá tener cuidado en minimizar la pérdida de muestra por evaporación o derrame.

Se deberán refrigerar las muestras si el análisis no se puede realizar en 24 horas.

En todo caso, éstas deben ser analizadas antes de transcurrir 72 horas desde su recogida. Se puede ampliar el plazo de análisis a 7 días, si adicionalmente a la refrigeración de las muestras, éstas se estabilizan en medio alcalino (con NaOH a pH > 9).

Se realizará un blanco de muestreo por cada campaña. Para ello, se procede de la misma forma que para realizar un muestreo normal, pero sin pasar aire por el borboteador.

Las operaciones de colocación y retirada de la solución absorbente, se deberán realizar utilizando guantes de látex o similar.

El período de toma de muestra como se ha indicado anteriormente será normalmente de 24 horas, procurando cambiar el borboteador todos los días a la misma hora. Si se ha muestreado menos de 22 horas, ese día de muestreo no se considera válido, debiéndose repetir el día de medida en el captador o captadores en los cuales se ha producido esta incidencia.

5.4 Limpieza del material

Antes de la toma de muestra habrá que asegurarse de que el equipamiento se encuentra perfectamente limpio. Para ello, el material que va a estar en contacto con la muestra deberá someterse al siguiente procedimiento de limpieza:

1º) Lavar con detergente y aclarar dos veces con agua del grifo y después con agua destilada.

2º) Poner los borboteadores en remojo con ácido nítrico concentrado 1:1 durante 30 minutos y luego aclarar con el agua del grifo, después con agua destilada y por último con agua de calidad para análisis.

6 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

6.1 Instrumentos y material de laboratorio

A continuación se relacionan los instrumentos y el material de laboratorio que se debe utilizar, así como sus principales características.

1) Un espectrofotómetro para medir longitudes de onda de 670nm. Se considera válido igualmente un espectrofotómetro con emisor de diodo de luz roja con la longitud de onda central a 660 nm.

2) Cubetas de vidrio para el espectrofotómetro, de diez milímetros de paso de luz. Para mejorar la sensibilidad, se puede utilizar una célula de mayor camino óptico (20-50 mm).

6.2 Reactivos

Se utilizarán los siguientes reactivos de grado de pureza de calidad para de análisis. El agua utilizada para la elaboración de las distintas soluciones será agua ultrapura. Las soluciones deben mantenerse refrigeradas hasta su uso.

1) Ácido sulfúrico al 50 %.

Añadir 500 ml de H₂SO₄ concentrado lentamente a 400 ml de agua y dejar enfriar. Transferir todo el contenido a un matraz aforado de 1 litro y enrasar.

2) Solución de amina.

Disolver 0,40 g de amino-n,n-dimetilanilindiclorohidrato en 100 ml de la solución de ácido sulfúrico al 50 %.

3) Solución de cloruro férrico, 3,7 M.

Disolver 10 g de FeCl₃·6H₂O en 8 ml de agua y 0,9 ml de HCl concentrado. A continuación se afora a 10 ml con agua ultrapura.



4) Fosfato amónico, 40 % peso/volumen.

Disolver 400 g de fosfato de diamonio en agua hasta un litro exactamente, utilizando para ello un matraz aforado de 1 litro.

5) Arabinogalactan.

Se consideran adecuados, el material de Grado 1 de Sigma Chemical Company o el surfactant STRactan 10 (Stein-Hall and Co.).

6) Solución absorbente de hidróxido de cadmio.

Disolver 4,3 g de 3CdSO₄·8H₂O y separadamente 1,8 g de NaOH, en 250 ml de agua cada uno. Mezclar las dos disoluciones y enrasar a 1 litro. Agitar vigorosamente la solución antes de coger una alícuota. Preparar una nueva solución cada tres días. El pH recomendado de la solución absorbente es de aproximadamente 10.

Nota: El Arabinogalactan, que forma parte de la solución absorbente del borboteador, se añade en una proporción de 10 g por cada L de solución absorbente de hidróxido de cadmio utilizada. Se adiciona en cada borboteador, justo antes de su colocación. Ver punto 5.3 de esta instrucción técnica.

7) Solución absorbente de acetato de cinc.

Disolver 10 g de acetato de cinc en 500 ml de agua. Añadir 5 gotas de NaOH 1 M. Agitar vigorosamente la solución antes de coger una alícuota. Preparar una nueva solución cada tres días. El pH de la solución absorbente recomendado está comprendido entre 9 y 10.

8) Calibración con patrones acuosos.

Se pueden utilizar patrones comerciales certificados, o bien se pueden preparar como se describe a continuación:

a. Solución patrón concentrada de sulfuro de aproximadamente 200 mg/L

Se disuelven 315,4 mg de sulfuro de sodio noahidratado en 200 ml de una solución de hidróxido de sodio al 4 %.

Valorar con solución estándar de yodo y solución patrón de tiosulfato en un matraz de yodo. Esta valoración se realizará bajo una atmósfera de nitrógeno para

minimizar la oxidación producida por el oxígeno del aire. La concentración aproximada del sulfuro será 200 µg S⁼/ml de solución. La concentración exacta será la determinada por la estandarización yodo-tiosulfato, realizada inmediatamente antes de proceder a la dilución.

Para una mayor exactitud en los resultados de la determinación yodométrica del sulfuro en solución acuosa, se recomienda seguir el siguiente procedimiento general:

- Reemplazar el oxígeno del matraz con un gas inerte como el dióxido de carbono o nitrógeno.
- Adicionar un exceso de solución estándar de yodo, acidificar y realizar la posterior valoración con solución patrón de tiosulfato e indicador de almidón.

Esta solución puede conservarse en refrigeración durante 1 mes, pero debe ser valorada de nuevo antes de su uso.

b. Solución patrón diluida de sulfuro de 5 µg/ml

Diluir 2,5 ml de la solución patrón concentrada de sulfuro (solución a) hasta 100ml con una solución de hidróxido de sodio al 0,4 % o 0,1 N. Esta solución de sulfuro es inestable, por lo tanto, se debe preparar inmediatamente antes del uso. Esta solución debe contener aproximadamente 5 µg S⁼/ml.

6.3 Análisis

Con anterioridad a efectuar el análisis, deberá medirse con exactitud el volumen de solución captadora recibida.

Se tomará una alícuota de 5 mililitros representativa de la muestra, y se colocará en el matraz o tubo de ensayo de 25 mililitros. A continuación, se añadirán 5 mililitros de agua ultrapura, 0,6 mililitros de la solución amina (solución 6.2.2) y 50 µl de la solución de cloruro férrico (solución 6.2.3). Mezclar y dejar desarrollar el color durante 30 minutos.

NOTA: Si se sospecha que puede haber en el medio absorbente SO₂ en una concentración superior a 10 µg/ml incluso por encima de 40 µg/ml, será necesario que, para que se desarrolle el color, se añadan 0,15 ml de cloruro férrico (en lugar de los 50 µl) y se aumente el tiempo de

reacción a 50 minutos. A continuación, se hará desaparecer el color debido al ion férrico en exceso mediante la adición de 1 gota de solución de fosfato de amonio. Si el color amarillo no desaparece, se continuará adicionando, gota a gota, el fosfato de amonio hasta que la solución quede incolora. Finalmente se enrasará con agua destilada a 15 ml y se dejará reposar durante 30 minutos.

Preparar de la misma forma una solución cero de referencia.

Se medirá la absorbancia del color a 670 nm en un espectrofotómetro ajustado con el cero a 0.000 absorbancia, o bien a 100 % de transmisión, mediante la solución anterior de cero de referencia.

7 CALIBRACIÓN

7.1 Calibración con disoluciones acuosas de sulfuro

Es esencial para la calibración con disoluciones acuosas que se utilice el mismo tipo de material de vidrio y los mismos volúmenes de reactivo que hayan sido utilizados en la sección 6.3 *Análisis* de esta instrucción técnica.

En matraces aforados de 100 ml, se pipetearán 2, 4, 10, 16 y 20 ml de solución patrón diluida de sulfuro de 5 µg/ml (ver 6.2. apartado 8.b) y se aforará a 100 ml con la solución captadora empleada.

A continuación se procederá según el apartado 6.3.

La curva así construida tendrá una concentración equivalente a 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 y 1,0 mg/L de sulfuro.

A partir de las absorbancias medidas de los patrones de calibración, se construye una regresión lineal por mínimos cuadrados, que debe tener un coeficiente de correlación $r^2 > 0,99$.

La concentración de sulfuro presente en la alícuota de muestra (C_m) se determina mediante interpolación de la absorbancia obtenida en la curva de calibración efectuada.

8 CÁLCULOS

La concentración de H₂S en el aire, se calculará mediante la fórmula siguiente:

$$\frac{\mu\text{g H}_2\text{S}}{\text{m}^3} = \frac{C_m \times V_a}{V_s} \times 1,06$$

Donde:

C_m: Concentración medida de S⁼ en la muestra (µg/ml).

V_a: Volumen recibido de muestra (ml).

V_s: Volumen de aire muestreado expresado en m³ a 101,3 kPa y 293K, para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$V_s = \frac{P_m \times V_m \times 293}{[101,3 \times (273 + T_m)]}$$

Donde:

P_m: Presión atmosférica media en el intervalo de tiempo que ha durado la toma de muestras (kPa).

V_m: Volumen de aire muestreado medido en las condiciones de presión y temperatura del medidor de volumen (m³).

T_m: Temperatura media del medidor de volumen en el intervalo de tiempo que ha durado la toma de muestras (°C).

9 OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Podrán utilizarse otras técnicas alternativas para determinar la concentración de H₂S en la solución absorbente, siempre y cuando se haya constatado la equivalencia con el método de análisis propuesto en esta instrucción técnica, mediante validación metodológica y uso de materiales de referencia certificados o controles interlaboratorio.

De esta forma, se considerarán técnicas equivalentes cuando los resultados obtenidos por estas técnicas estén comprendidos en el intervalo de ± 10 % de los obtenidos con la técnica analítica descrita en esta instrucción técnica, y los límites de detección y cuantificación sean al menos iguales a los obtenidos con dicha técnica.

10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Orden Ministerial 10 de agosto de 1976 por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera.



**Comunidad
de Madrid**

Evaluación de las emisiones difusas de sulfuro de hidrógeno (H₂S)

- Intersociety Committee of Air Sampling. Method 701 Determination of Hydrogen Sulfide Content of the Atmosphere.
- Standard Methods APHA-AWWA-WPCF.