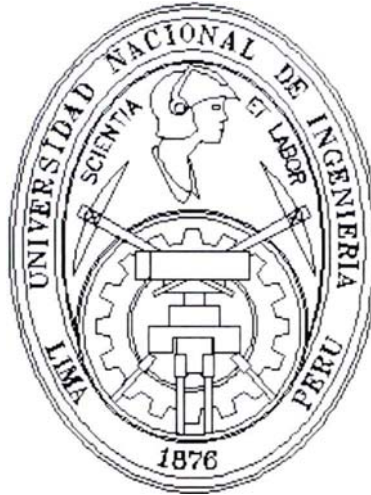


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



**“CRITERIOS PARA EL MONITOREO
ATMOSFÉRICO DE LA CALIDAD DEL AIRE”**

**INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA**

PRESENTADO POR:

RICHARD ANGEL TORRES QUISPE

LIMA - PERÚ

2003

A Joaquín, David y María

Agradecimientos:

A Dios

A mis padres

A mi esposa e hijos

A mis amigos

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CFR	Code of Federal Regulations
EPA	Environmental Protection Agency
GEMS	Global Environmental Monitoring System/Air
HIGH VOL	Muestreador de partículas de alto volumen
INDECOPI	Instituto de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad
ISO	International Organization for Standardization
LOW VOL	Muestreador de partículas de bajo volumen
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAHO	PanAmerican Health Organization
PCB	Bifenilos Policlorados
PM10	Partículas de diámetro aerodinámico menor o igual a 10 micras
PTS	Partículas totales en suspensión
SIG	Sistema de Información Geográfica
UNEP	United Nations Environment Programme
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles
WHO	World Health Organization

RESUMEN

El Monitoreo de la Calidad del Aire, es una de las herramientas claves para el control de la contaminación atmosférica. Los datos que se necesitan deben ser confiables, y esto se logra siguiendo los procedimientos normalizados.

El presente informe de suficiencia profesional describe los criterios básicos y fundamentales que todo profesional químico o ambiental, debe tener en consideración para ejecutar debidamente los muestreos de contaminantes atmosféricos.

Entre estos criterios tenemos los métodos de muestreo, el aseguramiento de calidad de las mediciones y que los laboratorios involucrados deben procurar mantener y cumplir.

Hemos considerado conveniente incluir un capítulo acerca de la meteorología y los diversos aspectos, conceptos, fenómenos; debido a la inherente relación que existe entre la contaminación y su dispersión en la atmósfera.

Además se presenta como ejemplo práctico, los resultados de un monitoreo de las partículas PM10 realizado a una empresa del sector industrial por considerarlo un factor de riesgo en la salud. La experiencia del graduando en este campo, nos presenta una forma de interpretación de estos resultados.

En la actualidad en nuestro país aun no existe un laboratorio que cumpla con todos los requisitos de calidad de datos, que así lo amerita. Esperamos contribuir con la difusión de temas ambientales en la Universidad por que creemos esta íntimamente vinculado con la química.

SUMMARY

The Monitoring of the Quality of the Air, is one of the key tools for the control of the atmospheric contamination. The data that are needed should be reliable, and this is achieved following the normalized procedures.

The formless present of professional sufficiency describes the basic and fundamental approaches that all chemical or environmental professional, he should have in consideration to execute the samplings of atmospheric pollutants properly.

Among these approaches we have the sampling methods, the insurance of quality of the measurements and that the involved laboratories should try to maintain and to complete.

We have considered convenient to include an I surrender about the meteorology and the diverse aspects, concepts, phenomena; due to the inherent relationship that exists between the contamination and their dispersion in the atmosphere.

It is also presented as example I practice, the results of a monitoring of the particles PM10 carried out to a company of the industrial sector to consider it a factor of risk in the health. The experience of the graduating in this field, it presents us a form of interpretation of these results.

At the present time in our country not yet a laboratory that fulfills all the requirements of quality of data exists. We hope to contribute with the diffusion of environmental topics in the University for that we believe this intimately related with the chemistry.

CONTENIDO

Carátula.....	I
Dedicatoria.....	II
Agradecimiento.....	III
Abreviaturas	IV
Resumen.....	V
Contenido.....	VII
Introducción.....	1
Objetivos.....	3
CAPITULO I. LA METEOROLOGIA	5
1.1 La Importancia de la Meteorología de la Contaminación del Aire.....	5
1.2 La Atmósfera.....	5
1.2.1 Composición de la atmósfera.....	5
1.2.2 Capas de la Atmósfera.....	6
1.3 Circulación atmosférica Horizontal.....	8
1.3.1 Presión Atmosférica.....	8
1.3.2 Viento.....	8
1.3.3 Fuerza de Coriolis.....	9
1.3.4 Fuerza del Gradiente de Presión.....	9
1.3.5 Fricción.....	10
1.4 Masas de Aire.....	10
1.4.1 Frentes.....	12
1.4.2 Entrampamiento.....	15
1.5 Influencias Topográficas.....	16
1.5.1 Terreno Plano.....	17
1.5.2 Terreno Valle – Montaña.....	17
1.5.3 Terreno Tierra – Agua.....	18
1.6 Circulación Atmosférica Vertical.....	20
1.6.1 Porción de Aire.....	20
1.6.2 Factores de Flotación.....	20
1.6.3 Gradiente Vertical de Temperatura.....	20
1.7 Estabilidad Atmosférica.....	23
1.7.1 Condiciones Inestables.....	24
1.7.2 Condiciones Estables.....	25
1.7.3 Condiciones Neutrales.....	25
1.7.4 Inversiones	26

VIII

CAPITULO II.	CONTAMINANTES DEL AIRE	29
2.1	Monóxido de Carbono	31
2.1.1	Origen del CO atmosférico	32
2.1.2	Origen del CO oceanico	32
2.1.3	Descomposición del CO Atmosférico.....	32
2.1.4	Algunos Aspectos del Mecanismo de Degradación del CO por las plantas	33
2.2	Óxidos de Nitrógeno	33
2.2.1	Óxido Nítrico.....	34
2.2.2	Dióxido de Nitrógeno.....	35
2.3	Óxidos de Azufre	37
2.3.1	Oxidación del H ₂ S en la Atmósfera.....	37
2.3.2	Oxidación del SO ₂ en la Atmósfera.....	38
2.4	Material Particulado.....	42
CAPITULO III.	MONITOREO ATMOSFERICO	45
3.1	Definiciones.....	45
3.1.1	Monitoreo.....	45
3.1.2	Muestreo.....	46
3.2	Estrategia de Monitoreo.....	46
3.2.1	Definición de Objetivos de Monitoreo.....	46
3.2.2	Definición del Área de influencia.....	47
3.2.2.1	Los Muestreos Relacionados con un Área o Región.....	47
3.2.2.2	Los Muestreos Relacionados con Fuentes Emisoras.....	49
3.2.2.3	Los Muestreos Específicos.....	49
3.2.3	Definición de Parámetros Ambientales.....	50
3.2.4	Definición del Número y los Sitios de Muestreo.....	51
3.2.5	Localización de los Sitios de Muestreo.....	52
3.3	Metodología de Monitoreo y Análisis.....	54
3.3.1	Monitoreo atmosférico de gases.....	54
3.1.1.1	Muestreadores pasivos.....	54
3.1.1.2	Muestreadores activos.....	56
3.1.1.3	Analizadores o monitores automatizados.....	65

3.3.2	Monitoreo atmosférico de partículas.....	67
3.3.2.1	Muestreadores pasivos de sólidos sedimentables	67
3.3.2.2	Muestreadores activos de Partículas en Suspensión.....	68
CAPITULO IV.	PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD	72
4.1	Tipos de control de Aseguramiento y Control de Calidad.....	73
4.2	Componentes de un Plan de Aseguramiento de Calidad.....	74
4.2.1	Operaciones de rutina.....	78
4.2.2	Mantenimiento y Calibración del equipo.....	80
4.2.2.1	Mantenimiento.....	80
4.2.2.2	Calibración	81
4.2.3	Tipos de Prueba de Calibración.....	84
4.2.3.1	Comparación de equipos.....	84
4.2.3.1	Ring Test	85
4.2.4	Acopio, revisión y validación de los datos.....	86
CAPITULO V.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL MUESTREO DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN PM 10 CON MUESTREADORES DE ALTO Y BAJO VOLUMEN	90
5.1	Resumen del Método.....	91
5.2	Equipos y materiales.....	92
5.2.1	Muestreador de aire de alto volumen(Hi Vol).....	92
5.2.2	Muestreador de aire de bajo volumen(Low Vol).....	93
5.2.3	Filtros de captación.....	94
5.2.4	Porta filtros	94
5.2.5	Ambiente o sala de balanza.....	94
5.2.6	Balanza Analítica.....	94
5.3	Procedimiento experimental	95
5.3.1	Pre muestreo.....	95
5.3.1.1	Determinación del Sitio de Muestreo.....	95
5.3.1.2	Fijación de la dirección predominante del viento.....	95
5.3.1.3	Determinación del número de estaciones de muestreo.....	96
5.3.1.4	Seguridad del personal y de los equipos de muestreo	97
5.3.1.5	Inspección visual de los filtros.....	97
5.3.2	Determinación Gravimétrica.....	98
5.3.2.1	Pesada inicial.....	98
5.3.2.2	Pesada final.....	99

5.3.3	Muestreo.....	99
5.3.3.1	Muestreador de Alto Volumen (Andersen).....	99
5.3.3.2	Muestreador de Bajo Volumen(Partisol).....	101
5.3.4	Post Muestreo.....	103
5.4	Cálculos.....	103
5.4.1	Cálculos del Flujo Operacional de Muestreo.....	103
5.4.1.1	Muestreador de Bajo Volumen, Partisol.....	103
5.4.1.2	Muestreador de Alto Volumen, VFC, Andersen.....	104
5.4.2	Corrección del Flujo Operacional a Condiciones de Referencia Estándar.....	105
5.4.2.1	Muestreador de Bajo Volumen.....	105
5.4.3	Cálculo de Volumen Estándar de Aire Muestreado.....	105
5.4.4	Cálculo del Peso Neto de la Muestra en el Filtro.....	106
5.4.5	Cálculo de la Concentración de PM10	106
CAPITULO VI RESULTADOS EXPERIMENTALES		109
6.1	Discusión de resultados.....	113
CAPITULO VII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		116
7.1	Conclusiones.....	116
7.2	Recomendaciones.....	118
GLOSARIO.....		120
BIBLIOGRAFÍA		133
ANEXOS		136
A.1	Reglamentación Ambiental.....	137
A.2	Métodos de Ensayo de Gases Contaminantes del Aire.....	144

INDICE DE CUADROS

1.1	Composición Química del Aire Atmosférico Seco.....	6
1.2	Clasificación de las masas de aire.....	11
2.1	Óxidos de nitrógeno.....	33
3.1	Estrategia de monitoreo atmosférico.....	47
3.2	Relación entre Objetivos de Monitoreo y Escalas Espaciales de Representatividad.....	48
3.3	Estrategia de monitoreo en función de la magnitud del objetivo.....	50
3.4	Promedio sugerido de estaciones de muestreo de la Calidad del Aire en zonas urbanas de población determinada.....	52
3.5	Requerimientos del sitio de muestreo.....	53
3.6	Tipos de equipos para muestreo pasivo.....	55
3.7	Principales fases líquidas y gases muestreados.....	60
3.8	Métodos de colección para muestreo activo.....	62
3.9	Metodologías de muestreo activo para diferentes especies gaseosas contaminantes.....	63
3.10	Características de los principales monitores automáticos.....	66
3.11	Equipos de muestreo para diferentes rangos de tamaño de partículas	69
3.12	Tipos de filtro para muestreo de partículas suspendidas.....	71
4.1	Desarrollo de un Plan de Aseguramiento de Calidad.....	76
4.2	Métodos comúnmente usados para la preparación de gases estándares primarios.....	83
4.3	Procedimientos de comparación de equipos.....	85
5.1	Criterios mínimos para la ubicación del muestreador de partículas.....	96
6.1	Identificación de las estaciones de muestreo.....	110
6.2	Resultados de PM 10 correspondientes al mes de febrero.....	111
6.3	Resultados de PM 10 correspondientes al mes de mayo.....	111
6.4	Resultados de PM 10 correspondientes al mes de agosto.....	111
6.5	Resultados de la medición de parámetros meteorológicos en los tres muestreos.....	111

INDICE DE FIGURAS

1.1	Las Cuatro Capas Atmosféricas	7
1.2	Frente Frío en Avance.....	13
1.3	Frente Cálido en Avance.....	13
1.4	Frente Ocluido.....	13
1.5	Frente oclusiones de frentes Fríos y Cálidos.....	14
1.6	Frentes Estacionarios.....	15
1.7	Topografía.....	16
1.8	Brisa de Valle(día) y Brisa de Montaña (Noche).....	18
1.9	Brisa Marina.....	19
1.10	Brisa de Tierra.....	19
1.11	Gradiente Vertical Adiabático Seco.....	21
1.12	Gradiente Vertical Adiabático Húmedo.....	22
1.13	Gradiente Vertical Ambiental.....	23
1.14	Inversión de la Temperatura.....	23
1.15	Condiciones Inestables.....	25
1.16	Condiciones Estables.....	26
1.17	Condiciones Neutrales.....	27
1.18	Temperaturas de Inversión.....	28
2.1	Convenciones Inhalable, Torácica y Respirable, como Porcentaje del Total de Partículas aerotransportadas	43
3.1	Equipo Requerido para el Muestreo activo de un Contaminante en una Solución Absorben.....	56
3.2	Tipos de Botellas Absorbentes.....	62
5.1	Muestreador de Partículas, PM10, de Alto Volumen (High Vol). Andersen.....	107
5.2	Esquema del Muestreador PM10 Cabezal de Ingreso de Muestra.....	107
5.3	Muestreador de Partículas de bajo Volumen (Low Vol) Partisol FRM2000.....	108
5.4	Esquema del Flujo para Partisol FRM2000.....	108
6.1	Croquis de Ubicación de los Estándares de Muestreo.....	112
6.2	Resultados de Partículas por Día de Muestreo.....	114
6.3	Resultados de Partículas PM10 por Estación de Muestreo.....	114
6.4	Cambio Porcentual en los Efectos sobre la Salud con PM10.....	115

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es parte del ciclo de vida en nuestro planeta prácticamente desde su creación, sin embargo, cuando la ciencia ambiental habla de contaminación atmosférica generalmente se refiere a aquella producida por la actividad humana.

La gestión de la Calidad del Aire considera como una parte fundamental el monitoreo atmosférico, como un sistema continuo de observación, de mediciones y evaluaciones, sirve para desarrollar entre otras cosas los aspectos fundamentales de una línea base, determinar impactos ambientales, elaborar planes de acción y estrategias conducentes a la mitigación de impactos negativos así como verificar el cumplimiento de sus objetivos.

Es en este sentido que el presente informe recopila los conceptos de contaminantes y meteorología, métodos de medición de muestreo y análisis de textos reconocidos y recomendados por la Organización Panamericana de la Salud(OPS), reglamentación

ambiental vigente nacional e internacional y encontrados también en textos de Legislación Ambiental, y en medios informáticos.

La información al respecto es abundante, por lo que se trata de alcanzar los conceptos fundamentales y esenciales.

Así mismo se considera importante la inclusión de conceptos de meteorología, que en la práctica e interpretación de resultados de monitoreo atmosférico es necesario conocer o en lo posible dominarlos.

En la parte experimental se muestra los resultados del monitoreo de Partículas suspendidas PM 10, establecido como parámetro de control por las autoridades competentes y por ser uno de los estándares de calidad del aire a nivel nacional. (Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire- DS N° 074-2001-PCM.

La importancia de este parámetro radica en el efecto dañino a la salud, considerándose como uno de los agentes causantes del asma y enfermedades respiratorias asociadas.

Un agradecimiento a la Empresa ENVIROLAB PERÚ S.A.C. por permitir la transcripción de los resultados de monitoreos realizados en la ciudad de Lima, presentados en la parte experimental.

OBJETIVOS

- Difundir los criterios metodológicos, las técnicas de muestreo y análisis de los contaminantes del aire para el monitoreo atmosférico.
- Dar a conocer las herramientas para el aseguramiento de la calidad de los datos obtenidos.
- La aplicación de estos criterios en un ejemplo práctico, el monitoreo de partículas totales en suspensión, PM 10, en una empresa dedicada a la fabricación de llantas, situada en la Av. Argentina, zona industrial del Callao.

CAPÍTULO I

LA METEOROLOGIA

La meteorología es la ciencia de la atmósfera. La atmósfera es el medio en el que se emiten los contaminantes del aire. Procesos atmosféricos tales como el movimiento del aire (viento) y el intercambio de calor (por ejemplo, la convección y la radiación) determinan el destino de los contaminantes a medida que pasan por las etapas de transporte, dispersión, transformación y remoción. La meteorología de la contaminación del aire es el estudio de cómo estos procesos atmosféricos afectan el destino de los contaminantes del aire(3).

El conocimiento de la meteorología de la contaminación del aire sirve para manejar y controlar la descarga de contaminantes en el aire, en exteriores. El control de la descarga de estos contaminantes ayuda a asegurar que las concentraciones de este tipo de sustancias en el ambiente cumplan con los estándares de calidad del aire en exteriores. Además, este conocimiento es esencial para entender el destino y transporte de las sustancias contaminantes del aire(27,28).

1.1 La importancia de la meteorología de la contaminación del aire (26)

Como la atmósfera es el medio en el que se liberan los contaminantes, el transporte y la dispersión de estas descargas depende en gran medida de parámetros meteorológicos. Para realizar actividades relativas a la planificación de la calidad del aire es imprescindible comprender la meteorología de la contaminación del aire y su influencia en la dispersión de las sustancias contaminantes. Los planificadores emplean este conocimiento para ayudar a localizar las estaciones de monitoreo de contaminación del aire y para desarrollar planes de implementación orientados al cumplimiento de los estándares de calidad del aire en exteriores.

1.2 La Atmósfera

La atmósfera terrestre es una envoltura gaseosa, de unos 2000 km de espesor, cuya densidad disminuye con la altura hasta el extremo de que la mitad de su masa total corresponda a los cinco primeros kilómetros. La temperatura varía también con la altura, hecho que se utiliza para dividir la atmósfera en capas. Las propiedades de cada capa guardan relación con la actividad química de sus contaminantes, si bien las de mayor importancia son las de la tropósfera, que contiene el aire que respira el hombre y en las que se desarrollan todos los procesos meteorológicos.

1.2.1 Composición de la atmósfera

La atmósfera rodea la Tierra y rota con ella a medida que gira alrededor del sol. Como lo señala el cuadro 1.1, el aire seco está compuesto por aproximadamente 78 por ciento de nitrógeno, 21 por ciento de oxígeno y uno por ciento de argón, también existen gases traza como el dióxido de carbono, el neón y el helio. Si bien el aire contiene poco vapor de agua, este absorbe seis veces más radiación que cualquier

otro componente atmosférico, por lo cual es un elemento muy importante de la atmósfera.

Cuadro 1.1
Composición química del aire atmosférico seco

Sustancia	Concentración (ppm) ¹
Nitrógeno	780,900
Oxígeno	209,400
Argón	9,300
Dióxido de carbono	315
Neón	18
Helio	5,2
Metano	2,3
Criptón	0,5
Hidrógeno	0,5
Xenón	0,08
Dióxido de nitrógeno	0,02
Ozono	0,01-0,04

¹ ppm es una abreviatura para expresar partes por millón. Para convertir una concentración expresada como ppm a otra expresada como el porcentaje de un total, se debe dividir la concentración de ppm entre 10,000.

Fuente: *Manual de Calidad del Ambiente*, 1998.

1.2.2 Capas de la atmósfera

La atmósfera está dividida en cuatro capas: la tropósfera, la estratósfera, la mesósfera y la termósfera (figura 2.1). La tropósfera, la capa más baja, está compuesta por casi tres cuartos de la masa atmosférica y contiene casi todos los componentes hídricos de la atmósfera (vapor, nubes y precipitación). La tropósfera –donde se encuentran las masas de aire, los frentes y las tormentas– es la capa más agitada y la que determina el clima de la Tierra. La profundidad de la tropósfera varía con la latitud y la estación. La parte superior de la tropósfera (tropopausa) está aproximadamente a 16,5 km (54.000 pies) sobre el ecuador y a 8,5 km (28.000 pies) sobre los polos. Los cambios estacionales determinan el grosor de la tropósfera y hacen que sea más gruesa en verano (cuando el aire es más cálido) que en invierno. La profundidad de

la tropósfera cambia constantemente debido a variaciones de la temperatura atmosférica.

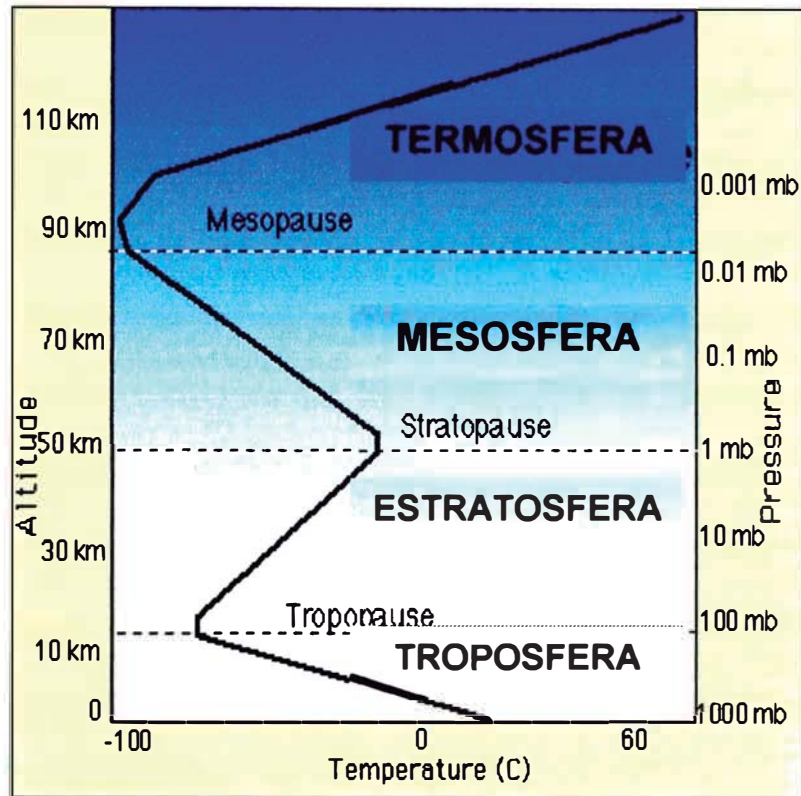


Figura 1.1
Las cuatro capas atmosféricas

Casi toda la contaminación del aire en exteriores se emite en la tropósfera. El transporte de la contaminación del aire está determinado por la velocidad y la dirección de los vientos. La tasa de dispersión depende de la estructura térmica de la atmósfera, así como de la agitación mecánica del aire a medida que se desplaza sobre los diferentes accidentes geográficos. La radiación solar y la humedad, así como otros componentes de la atmósfera, causan un impacto en la transformación de las sustancias contaminantes emitidas en el aire. La remoción de los contaminantes no sólo depende de sus características sino también de fenómenos climáticos como la

lluvia, la nieve y la niebla. Estos fenómenos meteorológicos interactivos se estudian como parte de la meteorología de la contaminación del aire.

1.3 Circulación atmosférica horizontal

El aire se mueve a fin de equilibrar los desbalances de presión causados por el calentamiento diferencial de la superficie terrestre. A medida que se traslada de áreas de alta presión a áreas de baja presión, el viento es influido significativamente por la presencia o ausencia de la fricción. Por consiguiente, los vientos superficiales se comportan de manera diferente que los vientos en altura debido a las fuerzas de fricción que actúan cerca de la superficie terrestre. La rotación de la Tierra modifica la circulación atmosférica pero no la produce, ya que, esencialmente, la atmósfera rota con la Tierra. El movimiento del aire ayuda a evitar que las concentraciones de los contaminantes liberados al aire alcancen niveles peligrosos(27).

1.3.1 Presión atmosférica

La presión atmosférica es causada por moléculas de aire (por ejemplo, oxígeno o nitrógeno) que chocan tanto entre sí como con otros objetos y rebotan. Es función del número de moléculas atmosféricas en un determinado volumen y la velocidad a la que se desplazan. Cuando el aire está confinado dentro de ciertos límites, el calentamiento aumenta su presión y el enfriamiento la disminuye. Cuando se confina en un espacio más pequeño, su presión aumenta pero disminuye cuando se expande en un espacio mayor.

1.3.2 Viento

El viento es el elemento básico en la circulación general de la atmósfera. Todos los movimientos del viento, desde ráfagas pequeñas hasta grandes masas de aire, contribuyen al transporte del calor y de otras condiciones de la atmósfera alrededor

de la Tierra. La denominación de los vientos depende de la dirección de donde provienen. Así, un “viento del norte” es aquel que sopla de norte a sur y un “viento del oeste” es aquel que sopla de oeste a este. Cuando los vientos soplan con mayor frecuencia desde una dirección que desde otra, esta recibe el nombre de **viento prevalente**.

Los **remolinos** son variaciones de la corriente principal del flujo del viento. Las irregularidades mayores se producen por convección –o transporte vertical del calor. Estas y otras formas de turbulencia contribuyen al movimiento del calor, de la humedad y del polvo en el aire en altura.

1.3.3 Fuerza de Coriolis

Si la Tierra no rotara, el aire se movería directamente de una presión alta a una presión baja. Sin embargo, como lo hace, para una persona que observa desde la superficie del planeta, se produce una aparente desviación del aire. La **fuerza de Coriolis** causa una desviación del aire a la derecha en el hemisferio norte y a la izquierda en el hemisferio sur. Se trata de una fuerza aparente causada por la rotación de la Tierra bajo la acción del movimiento del aire. Observado desde el espacio, este movimiento de aire (o cualquier movimiento libre de un objeto, para el caso) parece seguir una línea recta. Pero para una persona que se encuentra en la Tierra, este movimiento aparenta haberse desviado.

1.3.4 Fuerza del gradiente de presión

El viento se produce por la tendencia de la naturaleza a corregir las diferencias en la presión atmosférica. Así, el viento soplará de las áreas de presión alta a las de presión baja. La presión que equilibra la fuerza que tiende a mover el aire de la presión alta a la baja se denomina fuerza del gradiente de presión.

1.3.5 Fricción

La fricción, la tercera fuerza principal que afecta al viento, empieza a actuar cerca de la superficie terrestre hasta que llega a altitudes aproximadas de 500 a 1.000 m. Esta sección de la atmósfera se denomina capa límite planetaria o atmosférica. Por encima de esta capa, la fricción deja de influir en el viento. La fuerza de Coriolis y la del gradiente de presión se encuentran balanceadas por encima de la capa límite planetaria.

1.4 Masas de aire

Las masas de aire son fenómenos de escala macro, que cubren cientos de miles de kilómetros cuadrados y se extienden por miles de metros. Son volúmenes de aire relativamente homogéneos con respecto a la temperatura y a la humedad, y adquieren las características de la región sobre la que se forman y desplazan. Los procesos de radiación, convección, condensación y evaporación condicionan la masa de aire a medida que se desplaza. Además, los contaminantes liberados en una masa de aire se desplazan y dispersan dentro de ella. Las masas de aire son más frecuentes en ciertas regiones. Estas áreas se conocen como regiones de origen y determinan la clasificación de la masa de aire. Las masas de aire se clasifican como marítimas o continentales según tengan su origen en el océano o la Tierra, y como árticas, polares o tropicales según la latitud de su origen. El cuadro 1.2 resume las características de las masas de aire. La frontera entre masas de aire con características diferentes se denomina **frente**. Un frente no es una pared marcada sino una zona de transición que muchas veces abarca varias millas. Los frentes se describen posteriormente en esta sección(27).

Cuadro 1.2
Clasificación de las masas de aire

Nombre	Origen	Propiedades	Símbolo
Ártica	Regiones polares	Temperaturas bajas, pero con humedad relativa alta de verano, la más fría de las masas de aire de invierno	A
Polar continental*	Áreas continentales subpolares	Temperaturas bajas (crecientes con el movimiento hacia el sur), poca humedad, permanece constante	cP
Polar marítima	Área subpolar y región ártica	Temperaturas bajas, crecientes con el movimiento, humedad alta	mP
Tropical continental	Áreas subtropicales de presión alta	Temperaturas altas, bajo contenido de humedad	cT
Tropical marítima	Fronteras meridionales de áreas oceánicas subtropicales de presión alta	Temperaturas altas moderadas, humedad alta específica y relativa	mT

Nota: El nombre de una masa de aire, por ejemplo *polar continental*, se puede invertir a *continental polar* pero el símbolo cP se mantiene para ambos casos.

La temperatura es una propiedad básica de las masas de aire. La temperatura de una masa de aire depende de la región donde ésta se origina. Las masas árticas de aire son las más frías, y las tropicales, las más cálidas.

La humedad es la segunda propiedad básica de una masa de aire. Desempeña un papel significativo en el tiempo y en el clima, y generalmente se trata independientemente de los demás componentes del aire. En cualquiera de sus formas, la humedad atmosférica es un factor de humedad, nubosidad, precipitación y visibilidad. El vapor de agua y las nubes afectan la transmisión de la radiación tanto hacia como desde la superficie terrestre. A lo largo del proceso de evaporación, el vapor del agua también transporta calor latente al aire, lo cual le da una función en el intercambio de calor (así como en el intercambio de humedad) entre la Tierra y la atmósfera. El agua atmosférica se obtiene por evaporación pero se pierde por precipitación.

La atmósfera sólo almacena una fracción de minuto del agua terrestre bajo la forma de nubes y vapor. La cantidad neta de agua presente en la atmósfera al final de cualquier período para una determinada región es una suma algebraica total de la cantidad almacenada en un período previo, la ganancia por evaporación, la ganancia o pérdida por transporte horizontal y la pérdida por precipitación. Esta relación expresa el balance hídrico de la atmósfera.

1.4.1 Frentes

Los frentes son las zonas de encuentro de dos masas de aire con diferentes densidades. La diferencia en densidades es debido a diferencias de la temperatura, diferencias de la humedad o a ambas.

Cuatro patrones de frentes –cálido, frío, ocluido y estacionario- se pueden formar por aire de temperaturas diferentes.

- *El frente frío (figura 1.2)*, es una zona de transición entre el aire cálido y el frío, donde este último se mueve sobre el área previamente ocupada por el cálido. Por lo general, los frentes fríos presentan pendientes de 1:50 a 1:150, lo que significa que por cada kilómetro de distancia vertical cubierta por el frente, habrá de 50 a 150 km de distancia horizontal cubierta. El aumento de aire cálido sobre un frente frío en avance y el enfriamiento expansivo subsiguiente a este aire, conducen a nubosidades y precipitaciones de acuerdo con la posición del frente superficial (el frente superficial es el punto en el que el frente en avance entra en contacto con la Tierra).

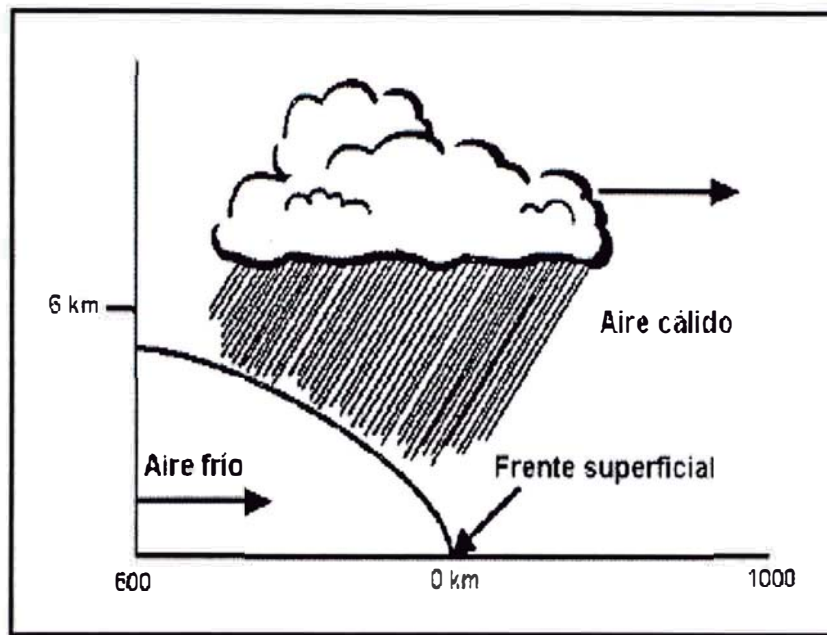


Figura 1.2 Frente frío en avance

- *Los frentes cálidos*, por otro lado, separan el aire cálido en avance del aire frío en retirada y presentan pendientes del orden de 1:100 a 1:300 debido a los efectos de fricción del borde de salida del frente. La precipitación generalmente se encuentra en el avance de un frente cálido, como se puede observar en la figura 1.3.

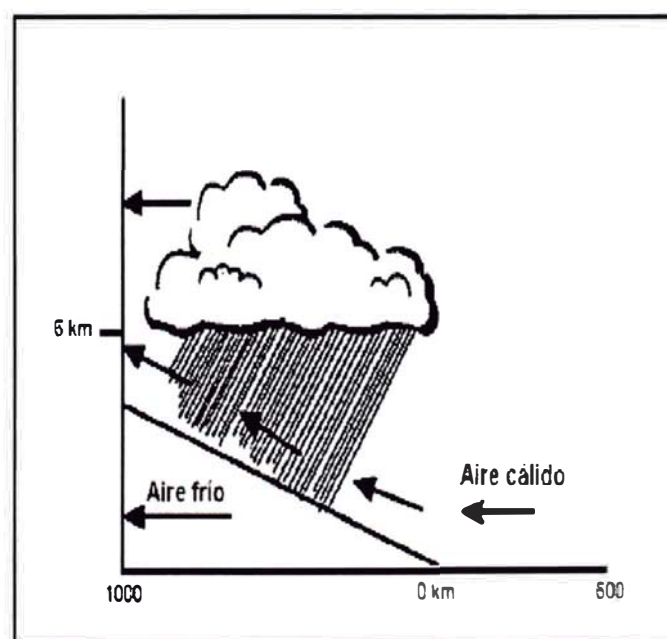


Figura 1.3 Frente cálido en avance

- **Los frentes ocluidos**, se forman cuando emergen frentes fríos y cálidos (y el frente frío se sobrepone al cálido), figura 2.4. Los frentes ocluidos pueden ser llamados oclusiones de frentes cálidos o fríos, como lo indica la figura 2.5. Sin embargo, cualquiera sea el caso, una masa de aire más fría predomina sobre una no tan fría.

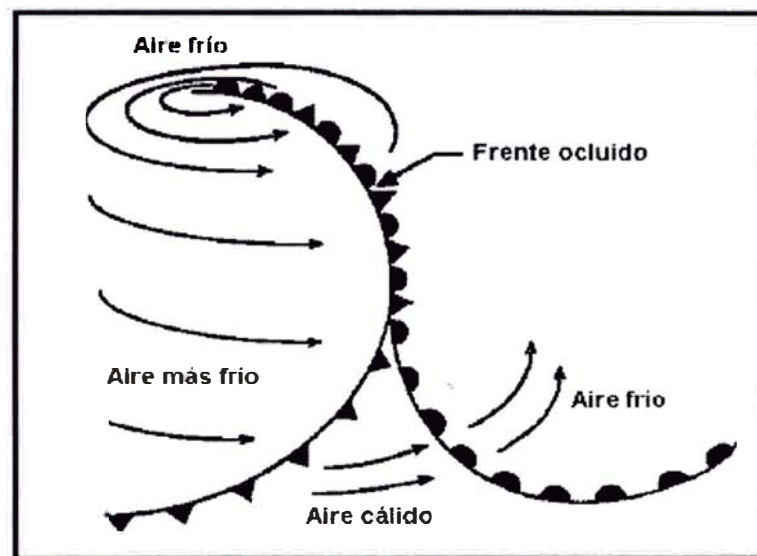


Figura 1.4 Frente ocluido

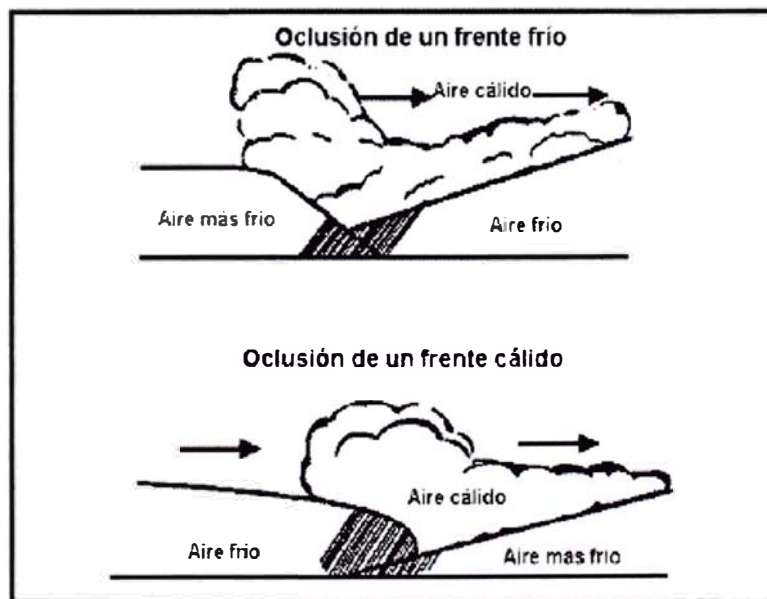


Figura 1.5 Oclusiones de frentes fríos y cálidos

- *Los frentes estacionarios*, como su nombre lo indica, las masas de aire alrededor de este frente no se encuentran en movimiento. Será semejante al frente cálido en la figura 2.3 y producirá condiciones climáticas similares. En la figura 2.6, se muestra un mapa con un frente estacionario. Las abreviaturas cP y mT representan las masas de aire de los tipos polar continental y del tropical marítimo. Un frente estacionario puede provocar malas condiciones climáticas que persistan durante varios días.

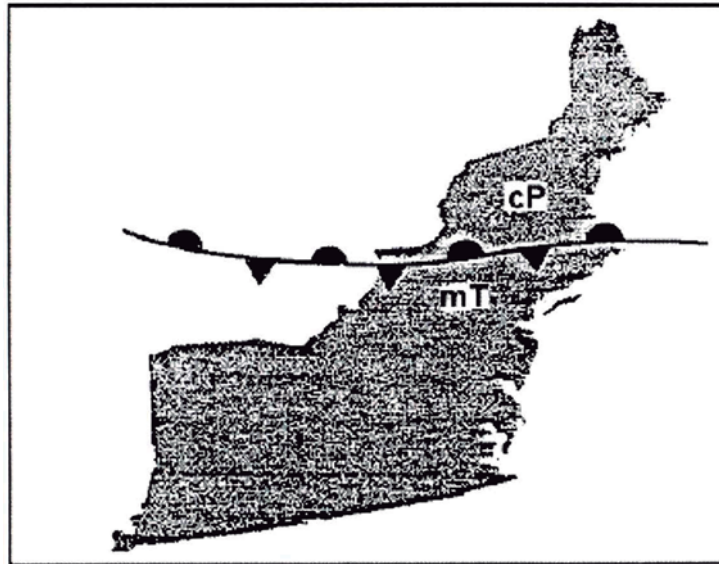


Figura 1.6 Frente estacionario

1.4.2 Entrampamiento frontal

Los sistemas frontales están acompañados por inversiones. Las inversiones se producen cuando el aire cálido se eleva sobre el frío y “entrampa” al aire frío por debajo. Cuando se producen estas inversiones, la circulación del aire es relativamente escasa y el aire se estanca también de manera relativa. Este entrampamiento frontal se puede producir ya sea con frentes cálidos o con fríos. Como por lo general un frente cálido se desplaza más lentamente que uno frío y su superficie frontal se agita de manera más gradual, el entrampamiento generalmente será más importante con un

frente cálido. Además, las velocidades del viento de bajo nivel y superficial delante de un frente cálido (dentro del sector atrapado) generalmente serán inferiores a las velocidades del viento detrás de un frente frío. La mayor parte del atrapamiento frontal cálido se producirá de norte a oeste desde una determinada fuente contaminante, y el atrapamiento frontal frío de sur a este desde la fuente.

1.5 Influencias topográficas

Las características físicas de la superficie terrestre se denominan rasgos del terreno o topografía. Los rasgos topográficos no sólo influyen en el calentamiento de la Tierra y del aire que la rodea sino también en el flujo del aire. Los rasgos del terreno, como se podría esperar, afectan sobre todo el flujo del aire relativamente cercano a la superficie terrestre. Como se indica en la figura 2.7, estos rasgos se pueden agrupar en cuatro categorías: plano, montaña/valle, tierra/agua y áreas urbanas.

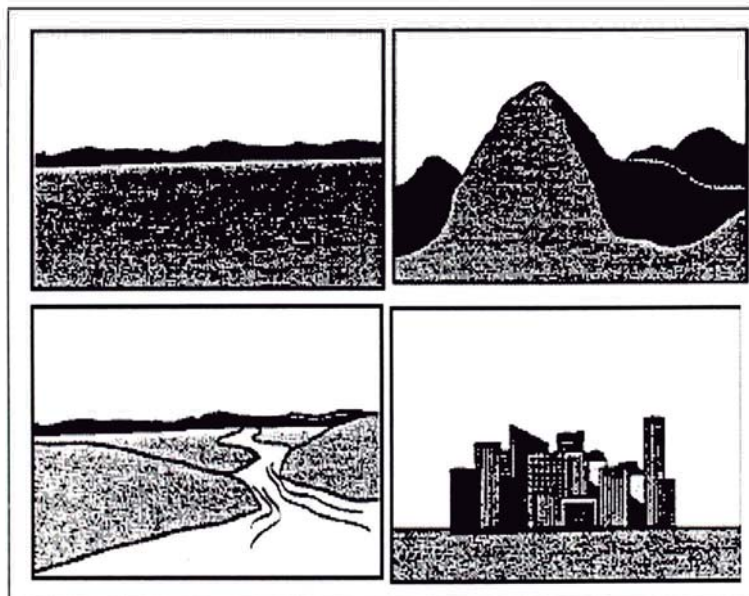


Figura 1.7 Topografía

1.5.1 Terreno plano

Si bien una pequeña parte de la superficie terrestre es completamente plana, algunas áreas se consideran como planas para propósitos topográficos. En esta categoría están incluidos los océanos, aunque tienen una textura de superficie, y los rasgos ligeramente ondulantes del terreno. La turbulencia térmica sobre un terreno plano se debe a rasgos naturales o producidos por el hombre. Por ejemplo, el agua no se calienta tan rápidamente durante el día pero el concreto lo hace excepcionalmente bien. Durante la noche, el concreto libera grandes cantidades de calor al aire, el agua no. El aire se eleva sobre los objetos calentados en cantidades variables (figura 2.8).

1.5.2 Terreno Valle – Montaña

La turbulencia mecánica en terrenos con montañas y valles siempre depende del tamaño, la forma y la orientación de los rasgos. Las numerosas combinaciones de terrenos montañosos o con valles incluyen una sola montaña sobre un terreno plano, un valle profundo entre montañas, un valle en terreno plano o una cordillera. El aire tiende a elevarse sobre un obstáculo que se presenta en su camino y una parte trata de abrirse paso por los diferentes lados. Si una inversión de temperatura elevada (aire cálido sobre aire frío) cubre la mayor elevación, entonces el aire tratará de encontrar su camino por los costados de la montaña.

La Brisa de valle, se forma cuando el aire del valle se calienta rápidamente y se levanta a lo largo de la pendiente de la montaña. En la noche el aire superficial se refresca y baja de la cuesta de la montaña formando la brisa de montaña.

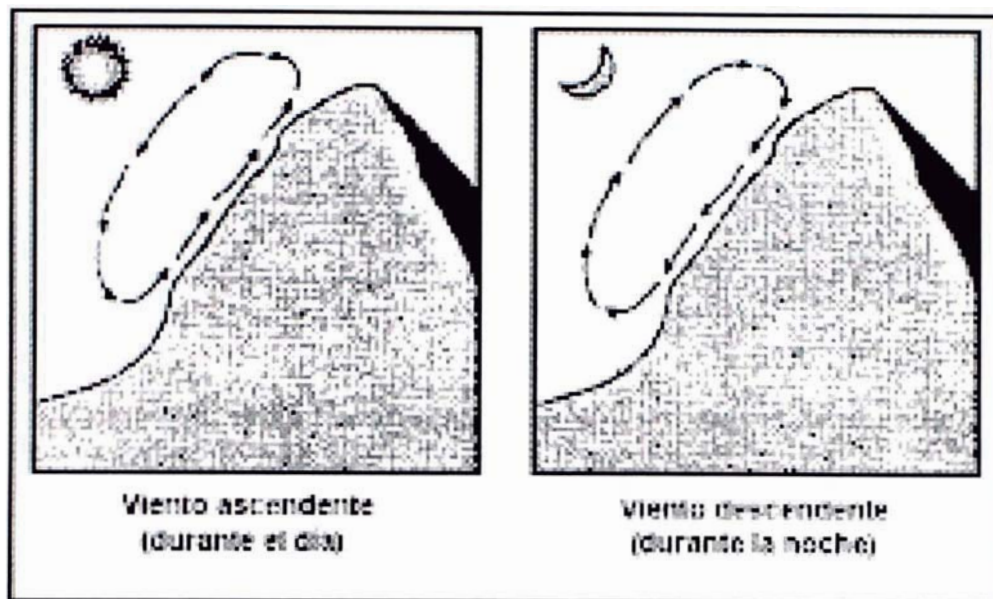


Figura 1.8 Brisa de valle(día) y brisa de montaña(noche).

1.5.3 Terreno Tierra – Agua

La tierra y los objetos que se encuentran sobre ella se calentarán y enfriarán rápidamente; el agua lo hace lentamente. Mientras el sol brilla sobre la interfaz Tierra/agua, la radiación solar penetra varios pies a través del agua. Por otro lado, la radiación solar que cae sobre la Tierra sólo calentará las primeras pulgadas. Además, mientras el sol brilla sobre la superficie acuática, se produce la evaporación y cierto calentamiento.

- **Brisa marina**, la capa delgada del agua cercana al aire se enfría debido a la evaporación y se mezcla con la pequeña capa superficial calentada. Esta mezcla mantiene la temperatura del agua relativamente constante. Por otro lado, las superficies de la Tierra se calientan rápidamente, lo que hace que el aire adyacente se caliente, se haga menos denso y se eleve. El aire frío sobre el agua es atraído Tierra adentro. La presión diferencial sobre la tierra y el agua causa las brisas marinas.

- *Brisa de tierra*, por la noche, el aire que está sobre la Tierra se enfría rápidamente debido al enfriamiento radial, que hace que la temperatura de la Tierra disminuya más rápidamente que la del cuerpo adyacente de agua. Esto crea un flujo de retorno llamado “brisa terrestre”.

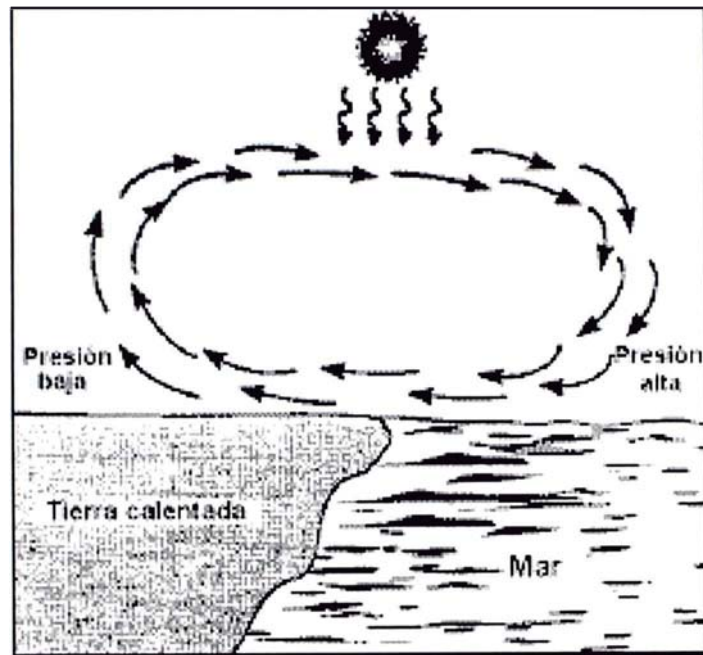


Figura 1.9 Brisa Marina

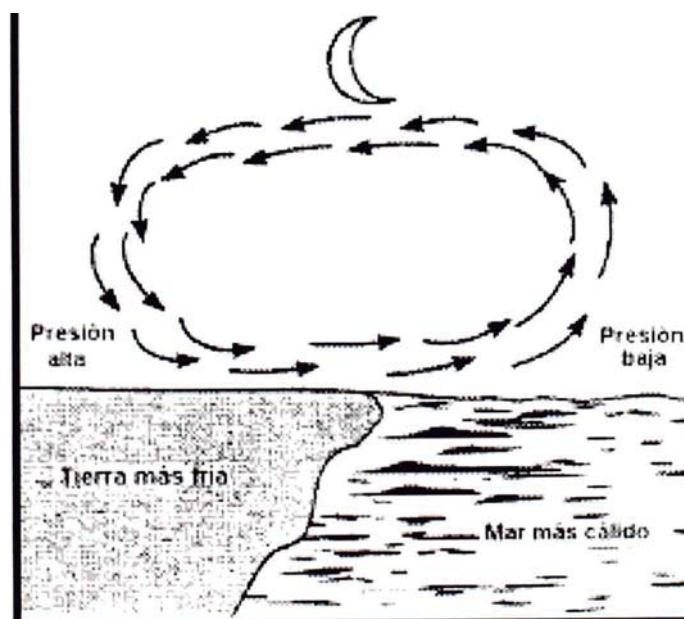


Figura 1.10 Brisa de tierra

- **Áreas urbanas**, presentan accidentes adicionales y características térmicas diferentes debido a la presencia de materiales de construcción como el ladrillo y el concreto que absorben y retienen el calor de manera más eficiente que el suelo y la vegetación de las áreas rurales. El aire que este complejo urbano calienta, asciende y crea un domo sobre la ciudad. Este fenómeno se llama efecto de la isla calórica. La ciudad emite calor durante toda la noche. Por lo general, debido al continuo calentamiento, las áreas urbanas nunca recobran condiciones estables.

1.6 Circulación Atmosférica Vertical

La circulación atmosférica vertical se puede atribuir a sistemas de presión alta y baja, a la elevación del aire sobre terrenos o frentes y a la convección.

1.6.1 Porción de aire

Esta porción (parcela) de aire, teóricamente infinitesimal, es un cuerpo nítido de aire (un número constante de moléculas) que actúa como un todo. El intercambio de calor entre la porción de aire y sus alrededores es mínimo y su temperatura, generalmente uniforme. Una porción de aire es análoga al aire contenido en un globo.

1.6.2 Factores de flotabilidad

La temperatura y la presión atmosférica influyen en la flotabilidad de las porciones de aire. La temperatura del aire (un fluido) se eleva a medida que la presión atmosférica aumenta y decrece a medida que esta disminuye. La temperatura normal de la tropósfera disminuye con la altura.

1.6.3 Gradiente vertical de temperatura

El gradiente vertical de temperatura se define como el gradiente en el que la temperatura del aire cambia con la altura. El verdadero gradiente vertical de temperatura de la atmósfera es aproximadamente de 6 a 7 °C por km (en la

tropósfera). El comportamiento de la atmósfera cuando el aire se desplaza verticalmente depende de la estabilidad atmosférica. Una atmósfera estable resiste la circulación vertical; el aire que se desplaza verticalmente en ella tiende a regresar a su posición inicial. Esta característica de la atmósfera le confiere la capacidad de dispersar los contaminantes emitidos al aire.

- Gradiente vertical adiabático seco

Una porción de aire en su mayor parte no intercambia calor traspasando sus fronteras. Por consiguiente, una porción de aire más cálida que el aire circundante no transfiere calor a la atmósfera. Un proceso adiabático es aquel en el que no se produce transferencia de calor ni de masa a través de las fronteras de la porción de aire. En este proceso, la compresión da lugar al calentamiento, y la expansión al enfriamiento. El gradiente vertical adiabático seco es fijo, totalmente independiente de la temperatura del aire ambiental. Siempre que una porción de aire seco ascienda en la atmósfera, se enfriará en el gradiente de $9,8\text{ }^{\circ}\text{C}/1.000\text{ m}$, independientemente de cuál haya sido su temperatura inicial o la del aire circundante.

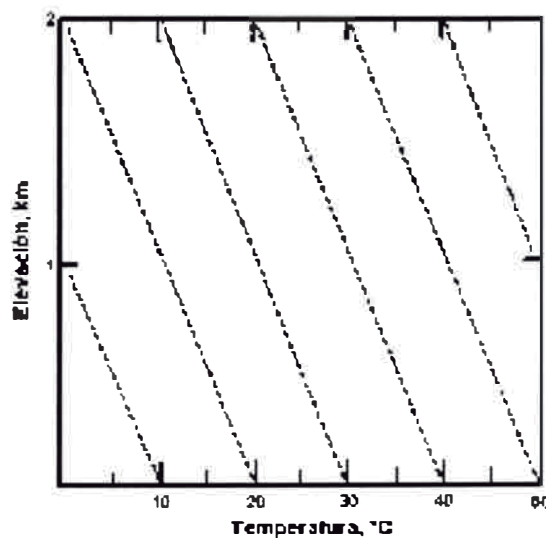


Figura 1.11 Gradiente vertical adiabático seco

- Gradiente vertical adiabático húmedo

Al elevarse, una porción de aire seco que contiene vapor de agua seguirá enfriándose en el gradiente vertical adiabático seco hasta que alcance su temperatura de condensación o punto de rocío. En este punto, la presión del vapor de agua iguala a la del vapor de saturación del aire y una parte del vapor de agua se comienza a condensar. A diferencia del gradiente vertical adiabático seco, no es constante pero depende de la temperatura y la presión. Sin embargo, en la mitad de la tropósfera, se estima un gradiente aproximado de 6 a 7 °C/1.000 m.

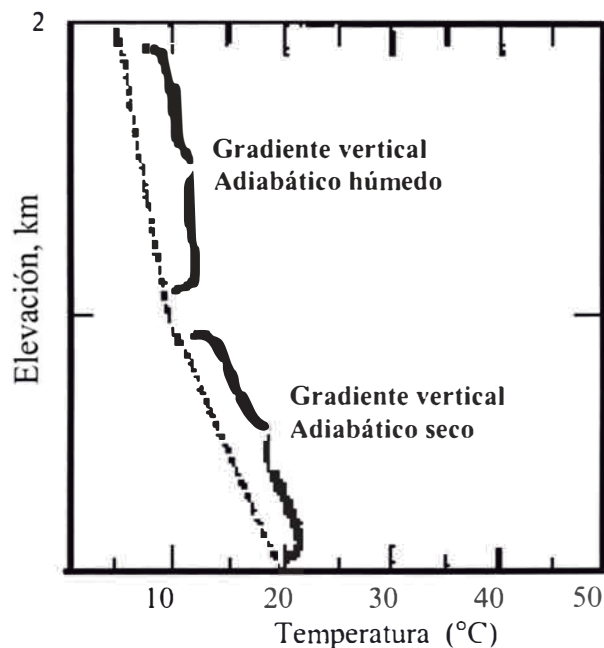


Figura 1.12 Gradiente vertical adiabático húmedo

- Gradiente ambiental

El verdadero perfil de la temperatura del aire ambiental muestra el gradiente vertical del ambiente. Este, algunas veces denominado gradiente vertical prevalente o atmosférico, es el resultado de complejas interacciones producidas por factores meteorológicos y generalmente se considera que consiste en una

disminución en la temperatura con la altura. El fenómeno producido cuando la temperatura aumenta con la altitud se conoce como inversión de la temperatura.

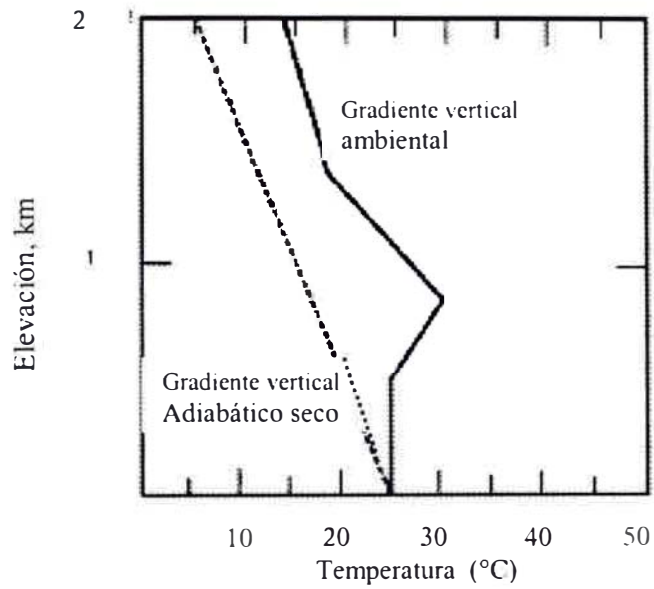


Figura 1.13 Gradiente vertical ambiental

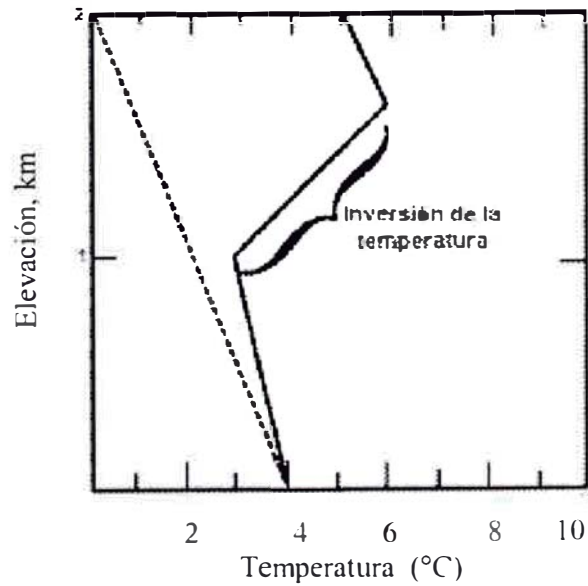


Figura 1.14 Inversión de la temperatura

1.7 Estabilidad Atmosférica

En condiciones **estables**, el movimiento vertical se inhibe, mientras que en condiciones **inestables** la porción de aire tiende a moverse continuamente hacia arriba o hacia abajo. Las condiciones **neutrales** no propician ni inhiben el movimiento del aire después del gradiente de calentamiento o enfriamiento adiabático. Cuando las condiciones son extremadamente estables, el aire frío cercano a la superficie es “entrampado” por una capa de aire cálido sobre este. Esta condición, denominada **inversión**, prácticamente impide la circulación vertical del aire. Estas condiciones están directamente relacionadas con las concentraciones de contaminantes en el aire ambiental.

1.7.1 **Condiciones inestables**

La atmósfera circundante tiene un gradiente vertical mayor que el gradiente vertical adiabático (con un enfriamiento a más de $9,8\text{ }^{\circ}\text{C}/1.000\text{ m}$), de modo que la porción que se eleva seguirá siendo más cálida que el aire circundante. El grado de inestabilidad depende de la importancia de las diferencias entre los gradientes verticales ambientales y los adiabáticos secos. La figura 2.15 muestra condiciones ligeramente inestables y condiciones muy inestables.

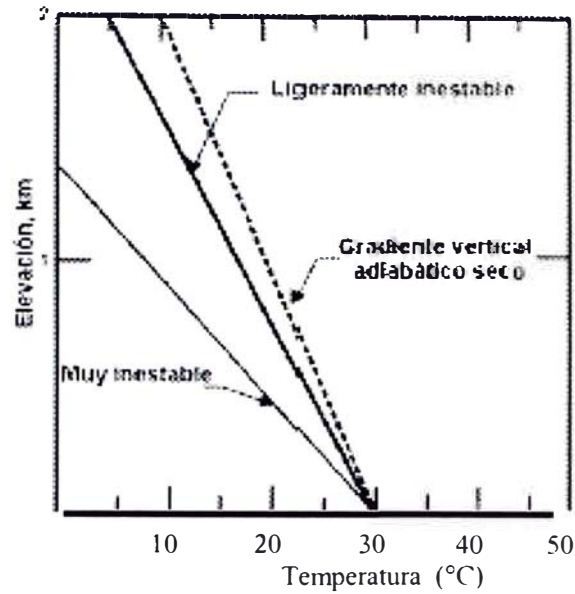


Figura 1.15 Condiciones inestables

Las condiciones inestables más comunes se producen durante los días soleados con vientos de bajas velocidades y fuerte insolación.

1.7.2 Condiciones estables

Cuando el gradiente vertical ambiental es menor que el gradiente vertical adiabático (se enfría a menos de $9,8 \text{ }^{\circ}\text{C}/1.000 \text{ m}$), el aire es estable y resiste la circulación vertical. Este es un gradiente vertical subadiabático. El aire que se eleva verticalmente permanecerá más frío y, por lo tanto, más denso que el aire circundante. Una vez que se retira la fuerza de elevación, el aire que se elevó regresará a su posición original (figura 2.16). Las condiciones estables se producen durante la noche, cuando el viento es escaso o nulo.

CAPITULO II

CONTAMINANTES DEL AIRE

En teoría, el aire siempre ha tenido cierto grado de contaminación. Los fenómenos naturales tales como la erupción de volcanes, tormentas de viento, descomposición de plantas y animales e incluso los aerosoles emitidos por los océanos "contaminan" el aire. Sin embargo, cuando se habla de la contaminación del aire, los contaminantes son aquellos generados por la actividad del hombre (antropogénicos). Se puede considerar como contaminante a la sustancia que produce un efecto perjudicial en el ambiente. Estos efectos pueden alterar tanto la salud como el bienestar de las personas.

Hay cientos de contaminantes en el aire que se presentan en forma de partículas y gases. El material particulado está compuesto por pequeñas partículas líquidas o sólidas de polvo, humo, niebla y ceniza volante. Los gases incluyen sustancias como el monóxido de carbono, dióxido de azufre y compuestos orgánicos volátiles. También se puede clasificar a los contaminantes como primarios o secundarios.

Un contaminante primario es aquél que se emite a la atmósfera directamente de la fuente y mantiene la misma forma química, como por ejemplo, la ceniza de la quema de residuos sólidos.

Un contaminante secundario es aquel que experimenta un cambio químico cuando llega a la atmósfera. Un ejemplo es el ozono que surge de los vapores orgánicos y óxidos de nitrógeno que emite una estación de gasolina o el escape de los automóviles. Los vapores orgánicos reaccionan con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar y producen el ozono, componente primario del smog fotoquímico.

Los contaminantes de aire también se han clasificado como *contaminantes criterio* y *contaminantes no criterio*. Los contaminantes criterio se han identificado como comunes y perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos. Se les llamó contaminantes criterio porque fueron objetos de estudios de evaluación publicados en documentos de criterios de calidad del aire(28).

Los contaminantes criterios son: monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, material particulado y plomo. En los últimos diez años, varios países al definir a las partículas totales en suspensión han especificado a las partículas con 10 micrómetros o menos de diámetro y a las partículas con 2,5 micrómetros o menos de diámetro aerodinámico. Estas partículas son comúnmente referidas como PM10 y PM 2.5, respectivamente. La razón fundamental de esta especificación se debe a que las partículas más pequeñas son más peligrosas para la salud de los seres humanos porque son capaces de alcanzar la zona inferior de los pulmones(1).

Los hidrocarburos, también denominados compuestos orgánicos volátiles (COV), son precursores en la formación de ozono.

El control adecuado de los VOC se refleja en la reducción de la concentración de ozono en el aire.

2.1 MONÓXIDO DE CARBONO

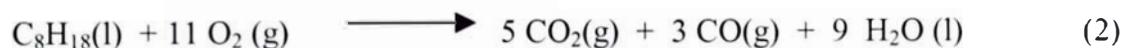
El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que en concentraciones altas puede ser letal. En la naturaleza se forma mediante la oxidación del metano, que es un gas común producido por la descomposición de la materia orgánica. La principal fuente antropogénica de monóxido de carbono es la quema incompleta de combustibles fósiles (como la gasolina, petróleo, y derivados) o de materiales que contienen carbón (10).

Otra fuente es el consumo excesivo de cigarrillo, siendo en este caso un contaminante en aire interior (espacios cerrados).

El monóxido de carbono se forma por la combustión incompleta de los materiales que contienen carbón.



La formación del CO es común en los vehículos con motores de combustión interna, acumulándose en zonas urbanas, especialmente en lugares de gran flujo de tránsito.



Las concentraciones naturales de CO se encuentran en el rango de 0.01 – 0.23 mg/m³ (WHO 1994).

En zonas urbanas, sobre un promedio de 8 horas alcanza 20 mg/m³, y valores picos cercanos a 60 mg/m³. Concentraciones altas se encuentran en vehículos, túneles de caminos y en ambientes interiores, llegando a alcanzar valores de 115 mg/m³.

Además de la formación del monóxido por acción del hombre se conocen otras dos fuentes de origen natural del monóxido de carbono.

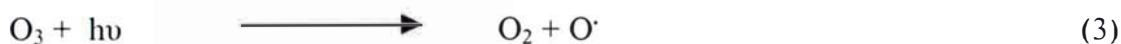
2.1.1 Origen del CO atmosférico

El principal origen es la oxidación del metano (CH₄), que proviene de la descomposición anaerobia de la materia orgánica.

El mecanismo de reacción ocurre en dos etapas:

Oxidación del CH₄ a formaldehído por radicales hidroxilo, OH[·], vía metilo(CCH₃[·]), metoperóxido(CH₃O₂[·]) y metoxilo (CH₃O[·]), seguido de la fotólisis del formaldehído.

La oxidación del metano se inicia por radicales hidroxilo, se necesita una fuente de OH[·], esta proviene de la descomposición fotoquímica del ozono y posterior reacción del oxígeno atómico con el vapor de agua.



2.1.2 Origen del CO oceánico

El CO se produce en la capa superficial oceánica, de donde se escapa a la atmósfera.

El grado de sobresaturación del CO en las aguas de la superficie crece en presencia de la luz solar, se sugiera dos mecanismos para su formación: la oxidación fotoquímica de la materia orgánica o la oxidación biológica por los organismos marinos (la más probable).

2.1.3 Descomposición del CO atmosférico

Se ha deducido, a partir de medidas con ¹⁴CO, que el tiempo de permanencia del monóxido de carbono en la atmósfera es de 0.2 años. Se requiere una velocidad de

descomposición relativamente rápida para explicar el corto tiempo de permanencia.

En la estratosfera inferior se desarrolla una descomposición muy activa del CO.

La reacción que mejor explica este fenómeno es:



Parte importante del CO expulsado por los vehículos de motor puede experimentar rápidamente el proceso de oxidación, el CO puede ser descompuesto en la superficie de la tierra por mecanismos biológicos(de hongos y hojas de las plantas).

2.1.4 Algunos aspectos del mecanismo de degradación del CO por las plantas superiores.

Bajo la luz, el mecanismo predominante puede ser su reducción, probablemente a ácido 5-formil-tetrahidrofólico, conocido transportador biológico de grupos monocarbonados. El monóxido de carbono, CO, reducido se fija al grupo amino de la serina y de ese modo entra al metabolismo normal de proteínas y glúcidos en la oscuridad, casi todo el CO captado por las hojas de las plantas se oxida a CO₂ y se expulsa de nuevo a la atmósfera.

2.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

El nitrógeno forma óxidos (cuadro N° 2.1) en sus distintos estados de oxidación, de los que sólo el N₂O, NO y NO₂, aparecen en concentraciones apreciables en la atmósfera no contaminada. Los equilibrios que conciernen al N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅ están totalmente desplazados a favor de la disociación de estos compuestos a las presiones parciales y temperaturas de la atmósfera(10).

El NO y el NO₂, se citan en forma directa como óxidos de nitrógeno, NO_x.

2.2.1 Óxido Nítrico

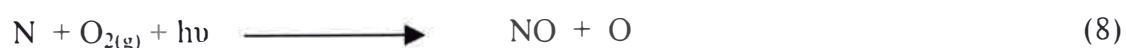
Se forma en los motores de combustión interna por la combustión directa y a temperaturas elevadas del nitrógeno y oxígeno, también por oxidación del NH_3 . Estos procesos ocurren al nivel de la tropósfera.



Cuadro N° 2.1
Óxidos de nitrógeno

Óxido	Fórmula	Estabilidad en la atmósfera
Óxido de dinitrógeno	N_2O	Estable
Óxido de nitrógeno	NO	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N_2O_3	Inestable $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$
Dióxido de nitrógeno	NO_2	Estable
Tetróxido de dinitrógeno	N_2O_4	Inestable $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$
Pentóxido de dinitrógeno	N_2O_5	Inestable $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
Trióxido de nitrógeno	NO_3	Inestable (no aislado)

En la estratósfera y termósfera son menos frecuentes, sin embargo, en esta última se forma el NO por reacción del oxígeno con el nitrógeno atómico.



Esta es la principal reacción de eliminación de nitrógeno atómico de la atmósfera.

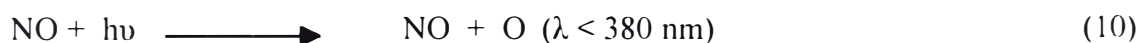
El óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno están relacionados porque en el aire, el NO se oxida rápidamente formando NO_2 .



2.2.2 Dióxido de Nitrógeno (2,5,10)

En estado sólido, el dióxido de nitrógeno se encuentra todo como N_2O_4 , incoloro, mientras que en el estado vapor y a 100 °C, la composición correspondiente al equilibrio es de un 90% de NO_2 y un 10% N_2O_4 . Para los fines del siguiente estudio se considerara el NO_2 como el gas pardo.

La transformación del NO_2 en la atmósfera a partir del NO transcurre con bastante lentitud, ya que la reacción 9, es de orden dos respecto al NO . A una concentración de NO de 0.1 mg kg^{-1} , la vida media del proceso es de $4 \times 10^6 \text{ s}$, lo que esta en clara contraposición con la producción de casi inmediata de humos pardos de NO_2 a partir de altas concentraciones de NO . El NO_2 formado absorbe fuertemente en la región ultravioleta y se disocia a NO y oxígeno atómico (reacción 10). La reacción 11 consume la mayor parte del oxígeno atómico producido, de modo que el resultado final conduce a concentraciones iguales de NO y O_3 a partir del NO_2 presente en la atmósfera. Ambos compuestos reaccionan entre sí (reacción 12) completando de este modo un ciclo.



(M es un tercer grupo, generalmente N_2 u O_2).



Así se llega a una situación en que permanecen constantes las concentraciones de NO y NO_2 , controladas por la probabilidad de la reacción 12. La incorporación de cualquier otro compuesto que reaccione con el oxígeno atómico perturbara esta situación de pseudo equilibrio, como ocurre por ejemplo en la niebla fotoquímica.

Tanto el NO como el NO₂ se encuentran en los gases de combustión, con predominio del primero ya que su formación se favorece a temperaturas elevadas. El NO se forma en los gases de combustión a expensas del nitrógeno y oxígeno del aire utilizado para quemar el fuel (reacciones 13 –16).



Las reacciones 13 y 14 se desarrollan conjuntamente en los gases de combustión y son los principales responsables de la concentración del oxígeno atómico.

Para una combustión en exceso de aire con una concentración constante de átomos de nitrógeno, es posible mostrar que la velocidad de producción de NO se aproxima a la de la ecuación 17.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 k_1 [\text{O}][\text{N}_2] \quad (17)$$

El valor de k_1 en la reacción 15 es $1 \times 10^{11} \exp(-75\,400/RT) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que aplicado a la ecuación 17 pone de manifiesto que el principal factor en la producción de NO, en condiciones de combustión normal, es la temperatura. Cuanto más elevada es la temperatura mayor es la producción de óxido nítrico. La formación de NO por unidad de combustible quemado sigue el orden:

carbón > aceite > gas natural

ya que esta es la secuencia de la temperatura media de combustión. En términos de la masa emitida, los vehículos de motor son la principal fuente de NO, ya que el motor de combustión interna actúa a temperaturas elevadas.

2.3 ÓXIDOS DE AZUFRE

El azufre se encuentra en la atmósfera en tres formas, SO₂, H₂S y sulfato aerosol, especies que con carácter general intervienen en el ciclo del azufre.

Dos de los procesos de este ciclo conducen a contaminación atmosférica. La formación del SO₂ por combustión de carburantes fósiles es la principal fuente de contaminación. Así el carbón y el fuel pueden tener hasta un 3% de azufre, mientras que el petróleo alrededor de 0.05%. La tostación de minerales sulfurados es otra fuente de contaminación. De menor importancia es la emisión de H₂S a la atmósfera por procesos biológicos. La descomposición de productos residuales orgánicos de origen humano es responsable en parte de la emisión de H₂S.

El azufre en formas gaseosas (SO₂ y H₂S) es conducido muy rápidamente a la atmósfera, pero en estado oxidado el transporte queda restringido al sulfato sólido o a las neblinas de ácido sulfúrico.

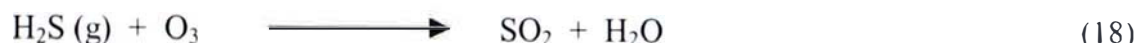
Pequeñas cantidades de SO₂ atmosférico dañan la vegetación y agravan las enfermedades respiratorias. El daño sobre materiales inertes se debe principalmente al producto ácido de la oxidación del SO₂, más que a la acción del propio gas.

2.3.1 Oxidación del H₂S en la atmósfera

Entre las posibles formas de oxidación se encuentra la que se produce en fase gaseosa homogénea por el oxígeno atómico y molecular y el ozono, así como la oxidación heterogénea por estas mismas sustancias sobre la niebla y pequeñas gotitas en las nubes.

Son poco probables las reacciones en que participa el H₂S en estado electrónico excitado, ya que esta molécula no absorbe radiación solar de las longitudes de onda que llegan a la tropósfera.

La oxidación del H₂S por oxígeno, a la temperatura y presión atmosférica, transcurre a velocidad extremadamente lenta, mientras que con ozono, aunque muy lenta es susceptible de medida.



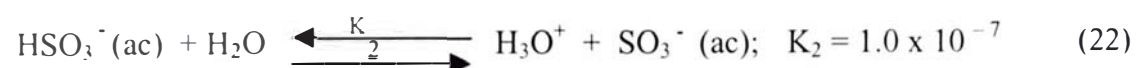
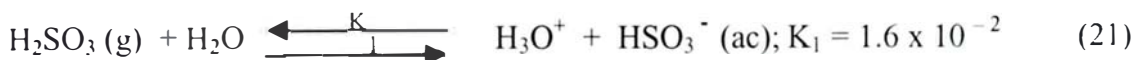
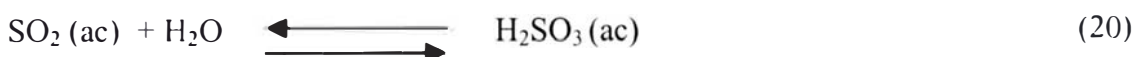
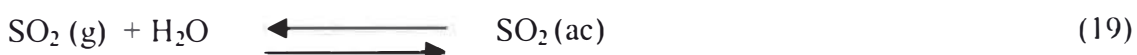
Mayor probabilidad tiene la reacción en cadena, con el oxígeno atómico formado en la disociación fotoquímica del ozono.

2.3.2 Oxidación del SO₂ en la atmósfera

Una de las principales etapas del ciclo del azufre es su precipitación y depósito seco desde la atmósfera, como sulfato en la lluvia o en partículas sólidas. La gran parte del SO₂ atmosférico se oxida a sulfato y vuelve a la superficie terrestre en esta forma. La velocidad con la que se oxida el SO₂ es determinante de su permanencia en la atmósfera. Se conocen varios mecanismos de oxidación que pueden determinar diferentes velocidades en condiciones distintas, por ejemplo un mecanismo fotoquímico conduciría a una elevada velocidad de oxidación al mediodía, mientras que la oxidación catalizada por iones metálicos en las gotitas de la niebla sería independiente de la luz solar(10).

- *Oxidación en fase acuosa*

Es necesario conocer la química del SO₂ en fase acuosa. Los equilibrios siguientes describen los procesos más importantes:



Una disolución acuosa de SO_2 contiene, entonces, SO_2 hidratado, H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, en proporciones que varían con el pH y la concentración. El ácido sulfuroso, H_2SO_3 , se desconoce como ácido libre y a menudo se representa como $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$. El agua de lluvia generalmente tiene un pH de 4 a 6, por lo que el ion que predomina en el agua de la atmósfera es HSO_3^- .

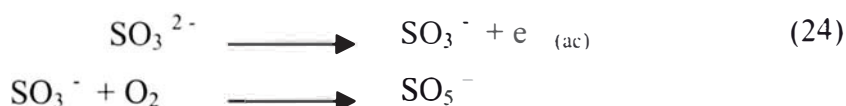
La oxidación de una disolución de compuestos de azufre en estado de oxidación +4, tales como los que aparecen en los equilibrios 19 al 23 puede transcurrir directamente del estado de oxidación +6(sulfato) o a través del estado de oxidación +5(ditionato).

El azufre encontrado en el agua de la atmósfera está siempre como sulfato, y nunca se ha observado la existencia de ditionato.

La oxidación directa del $\text{S}^{\text{IV}}_{(\text{ac})}$ por el oxígeno atmosférico, es muy lenta, mientras que en presencia de iones metálicos catalizadores, en especial Mn^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} es muy rápida.

El esquema general de oxidación es el siguiente:

Comienzo:



Propagación



Final



En disoluciones de pH más bajo, donde predomina la especie HSO_3^- , la reacción transcurre según:



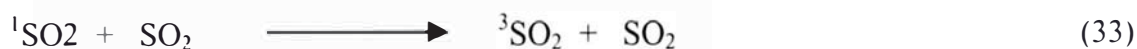
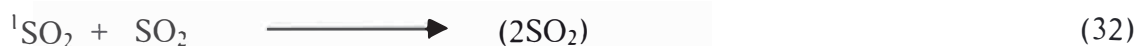
- **Fotooxidación**

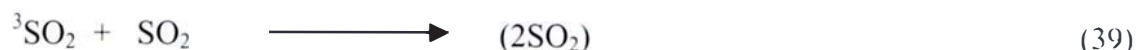
Aquí se consideran aquellas reacciones del SO₂, en fase gaseosa y en presencia de luz solar que producen SO₃, y en consecuencia, H₂SO₄. La disociación fotoquímica del SO₂ (reacción 30) no es posible en las condiciones atmosféricas ya que requiere 565 kJ.mol⁻¹, cifra que no se alcanza mediante absorción de radiación solar.



Otra posibilidad de fotooxidación del SO₂, sería a través de un estado electrónicamente excitado producido por absorción de radiación solar. El espectro de absorción del SO₂ presenta dos bandas de absorción a las longitudes de onda de la radiación solar troposférica, una débil a una longitud de onda máxima de 388 nm, que conduce a un estado triplete(³SO₂), y otra fuerte con un máximo a 294 nm, que conduce a un estado singulete (¹SO₂).

Las reacciones de estos estados excitados del SO₂ puro se resumen en los procesos 31 al 39.

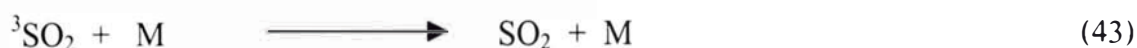
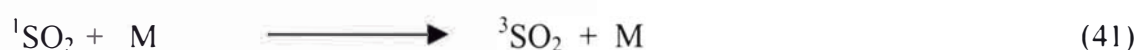
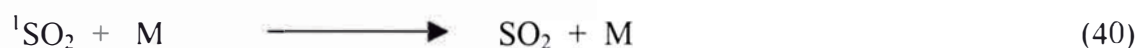




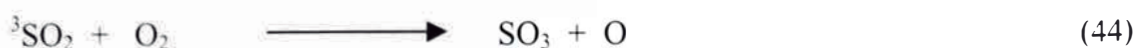
Las reacciones 33 y 36 son procesos que se entrecruzan, en los cuales forma ${}^3\text{SO}_2$ a partir de ${}^1\text{SO}_2$, y muy importantes, ya que se ha demostrado que el ${}^3\text{SO}_2$ es la especie reactiva en la fotooxidación del SO_2 . Puesto que el SO_2 tiene una banda débil de absorción correspondiente a la formación directa de ${}^3\text{SO}_2$, estas reacciones constituyen un mecanismo de formación de cantidades importantes de esta especie.

Las reacciones 34, 35, 37 y 38 representan el retorno del SO_2 al estado fundamental desde ambos estados excitados por emisión de radiación o por degradación de la misma. El producto (2SO_2) , de las reacciones 32 y 39 representa cualquier combinación que no regenera un estado excitado del SO_2 , y puede ser SO_3 o un compuesto que produzca SO_3 , por ejemplo el tetróxido, SO_4 , muy reactivo.

Puesto que en la atmósfera el SO_2 es un componente traza, se han de considerar interacciones similares a 32, 33 y 39:



en que M es alguna molécula distinta del SO_2 , generalmente N_2 , O_2 o H_2O , u olefinas, dada su elevada reactividad. La reacción 42 es la más importante para la producción de SO_3 y, aunque su naturaleza exacta no está clara se proponen los siguientes procesos:



2.4 MATERIAL PARTICULADO

El material particulado aerotransportado está compuesto de partículas sólidas y líquidas, suspendidas y dispersas en el aire. Las propiedades de estas partículas varían en términos de su composición química, morfología (tamaño / forma), parámetros ópticos (color / dispersión de la luz) y características eléctricas (carga, resistencia). Las partículas se han clasificado en términos de diámetro aerodinámico, que se define como el diámetro de una esfera con densidad de 1 g/cm^3 (densidad unitaria). Cuando el diámetro aerodinámico de la partícula es menor a $0.5 \text{ }\mu\text{m}$, se utiliza el diámetro de difusión de la partícula en lugar del diámetro aerodinámico.

Estos diámetros de las partículas varían desde decenas de nanómetros (nm) hasta cientos de micras (μm) y presentan una distribución de masa con respecto a su tamaño bimodal(1,4,10).

De acuerdo a su diámetro, agrupamos a las partículas en finas y gruesas. Correspondiendo a la categoría de partículas finas a aquellas partículas cuyo diámetro es menor a $2 \text{ }\mu\text{m}$. Estas partículas se dividen en ultrafinas o de nucleación y las de acumulación. Las de nucleación, tienen diámetros inferiores a $0.08 \text{ }\mu\text{m}$., y provienen de fuentes de combustión o del enfriamiento de gases inmediatamente después de su emisión, siendo su tiempo de vida media generalmente menor a una hora, debido a que rápidamente coagulan con partículas más grandes o sirven de núcleo a gotas de lluvia y neblina. Al rango de diámetro de partículas finas que comprende de $0.08\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$. se le conoce con el nombre de acumulación, ya que estas partículas son el resultado de la coagulación de pequeñas partículas emitidas por fuentes de combustión, de la condensación de especies volátiles, de la conversión de gas a partículas y de partículas finas de suelos.

Se les llama partículas gruesas a las partículas cuyo diámetro es mayor a $2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$, y resultan principalmente de procesos mecánicos como la resuspensión, abrasión o fricción, son predominantemente de origen natural o geológico (como óxidos de aluminio, silicón, calcio, titanio y hierro), y se agrupan entre éstas las esporas, el polen, suelos, partículas de hojas, polvos generados por el tráfico o producto del desgaste de las llantas y partículas de emisiones industriales como fábricas de

cemento y canteras. En la superficie de estas partículas gruesas pueden adsorberse otras especies contaminantes.

La fracción de partículas aerotransportadas que son inhaladas por el cuerpo humano, dependen de las propiedades de las partículas, del movimiento del aire alrededor del cuerpo, velocidad y dirección, patrón de respiración y si ésta se lleva a cabo por la nariz o por la boca.

La ISO(4,25), ha dado definiciones para las diferentes fracciones de partículas suspendidas, con la finalidad de establecer convenciones que fijen curvas objetivo de muestreo para los instrumentos de colección de una fracción dada. Siendo estas definiciones las que se resumen a continuación:

- Total de Partículas Aerotransportadas: Se definen como todas las partículas rodeadas por aire en un volumen de aire dado.
- Fracción Inhalable: Fracción de la masa del total de partículas aerotransportadas, el cual es inhalado por la boca o la nariz. Convención: el 50% de estas partículas corresponden a un diámetro aerodinámico de 100 μm .
- Fracción Extratorácica: Fracción de la masa de las partículas inhaladas, las cuales no penetran más allá de la laringe. En esta fracción se incluye el polen.
- Fracción Torácica: Fracción de la masa de las partículas inhaladas, las cuales penetran más allá de la laringe, refiriéndose a la región de los bronquios. Convención: el 50% de estas partículas corresponden a diámetros aerodinámicos de 0 a 10 μm ., conocidas como PM_{10} ($D_{50} = 10\mu\text{m}$.), no aceptando mayores a 30 μm . (diámetro de corte superior).
- Fracción Traqueobronquial: Fracción de la masa de las partículas inhaladas que penetran más allá de la laringe, pero que no llegan a los conductos aéreos no ciliados. Aproximadamente el 50% de estas partículas corresponden también a diámetros de 0 a 10 μm .
- Fracción Respirable: Fracción de la masa de las partículas inhaladas que penetran a los conductos aéreos no ciliados. También se les conoce como Fracción Alveolar. Convención: 50% de estas partículas corresponden a diámetros de 4 μm para población adulta saludable y de 2.5 μm . para población de alto riesgo (PM_4 y $\text{PM}_{2.5}$), no siendo mayores a 12 μm .

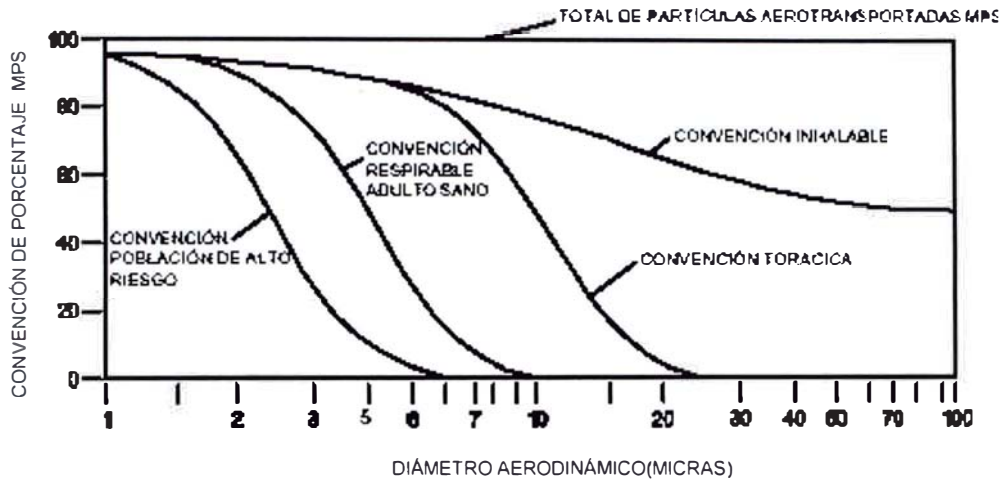


Figura 2.1
Convenciones inhalable, torácica y respirable, como porcentaje del total de partículas aerotransportadas

CAPITULO III

MONITOREO ATMOSFÉRICO

3.1 DEFINICIONES

3.1.1 Monitoreo

Se define monitoreo atmosférico a todas las metodologías diseñadas para muestrear, analizar y procesar en forma continua las concentraciones de sustancias o de contaminantes presentes en el aire en un lugar establecido y durante un tiempo determinado. En consecuencia el Programa de Monitoreo es el conjunto de acciones de observación, muestreo, medición, y análisis de datos técnicos y ambientales que se toman para definir las características del medio o entorno, identificar los impactos y conocer su variación en el tiempo(4,5).

- Monitoreo de Vigilancia

Consiste en la investigación de reconocimiento para delinear las dimensiones de algún problema existente o potencial.

- Monitoreo de Verificación o Cumplimiento de los reglamentos, por parte de la propia entidad que descarga (autoacatamiento) con verificaciones periódicas de la agencia de control.

3.1.2 Muestreo

Proceso consiste en la extracción o aislamiento de una parte fraccional de un todo. En aire o análisis de gases la separación de una porción de una atmósfera con o sin el aislamiento de los componentes seleccionados(4).

En contaminación atmosférica va totalmente ligado el muestreo o captación del contaminante al análisis, pues la captación del contaminante atmosférico va, por lo general, ligada al método de análisis.

3.2 ESTRATEGIA DE MONITOREO

La finalidad del desarrollo de una estrategia de monitoreo atmosférico, es presentar una guía de los puntos que deben definirse cuando se pretende llevar a cabo un monitoreo atmosférico. Estos puntos se presentan el cuadro 4.1.

3.2.1 Definición de Objetivos de Monitoreo

Lo primero en el diseño y la implementación de cualquier sistema de monitoreo es definir todos los objetivos que se pretenden y derivar de estos los requerimientos de datos que se necesitan para llevarlos a cabo.

Entre los objetivos más usuales encontramos los siguientes(1, 3, 4):

- Establecer bases científicas para políticas de desarrollo.
- Determinar la congruencia con las normas y los criterios legales.
- Estimar los efectos en la población y en el ambiente.
- Informar al público acerca de la calidad del aire.
- Proporcionar información de fuentes y riesgos de contaminación.
- Llevar a cabo evaluaciones de tendencias a largo plazo.
- Medir los efectos de las medidas de control en la calidad del aire.

- Estudiar las reacciones químicas de los contaminantes en la atmósfera.
- Calibrar y evaluar modelos de dispersión de contaminantes en la atmósfera.

Cuadro N° 3.1
Estrategia de monitoreo atmosférico

<ul style="list-style-type: none"> • Definición de Objetivos <ul style="list-style-type: none"> • Conciliándolos • Ponderándolos • Delimitando su Área de Influencia
<ul style="list-style-type: none"> • Definición de Parámetros Ambientales <ul style="list-style-type: none"> • Contaminantes a Medir • Parámetros Meteorológicos
<ul style="list-style-type: none"> • Definición de Número y Sitios de Muestreo <ul style="list-style-type: none"> • Localización de los Sitios de Muestreo • Densidad o Número de Puntos de Muestreo • Requerimientos del Sitio de Muestreo
<ul style="list-style-type: none"> • Determinación de Tiempos de Muestreo <ul style="list-style-type: none"> • Duración del Programa • Frecuencia de muestreos • Tiempos de Toma de Muestra
<ul style="list-style-type: none"> • Selección de Equipo de Muestreo y de Técnicas de Análisis

3.2.2 Definición del área de influencia

3.2.2.1 Los muestreos relacionados con un área o región

Son aquellos que se enfocan principalmente a establecer el nivel de contaminación de una o varias localidades o de una región determinada, lo cual nos permite conocer la exposición de la población, vegetación, materiales y propiedades de la misma (en

el cuadro 3.2 a continuación, se muestra la relación entre objetivos de monitoreo y escalas de representatividad).

**Cuadro N° 3.2
Relación entre Objetivos de Monitoreo y Escalas Espaciales de Representatividad**

OBJETIVOS DE MONITOREO	ESCALAS ESPACIALES
Medición de altas concentraciones	Micro Media Local Urbana (en Ocasiones)
Efectos en Población	Local Urbana
Fuentes	Micro Media Local
General/De Fondo	Local Regional

La EPA ha definido las siguientes escalas espaciales para diferentes objetivos de monitoreo:

• Microescala:	Define las concentraciones en volúmenes de aire asociados con dimensiones de área de algunos metros hasta 100 metros.
• Escala Media:	Define concentraciones típicas de áreas que pueden comprender dimensiones desde 100 metros, hasta 0.5 km.
• Escala Local:	Define concentraciones en un área con uso de suelo relativamente uniforme, cuyas dimensiones abarcan de 0.5 a 4 km.
• Escala Urbana:	Define todas las condiciones de una ciudad con dimensiones en un rango de 4 a 50 km.
• Escala Regional:	Define generalmente un área rural de geografía razonablemente homogénea y se extiende desde decenas hasta cientos de kilómetros.
• Escala Nacional y Global:	Las mediciones que corresponden a esta escala representan concentraciones características de la nación y del mundo como un todo.

3.2.2.2 Los muestreos relacionados con fuentes emisoras

Tienen como objetivo determinar la contaminación causada por una o varias fuentes. Se consideran como fuentes fijas a aquellas que se encuentran establecidas en un lugar determinado y su emisión se produce siempre en el mismo lugar, considerándose por esto como puntuales y limitándose el estudio a su área de influencia. Pueden ser desde una industria en particular hasta un tiradero de basura o un área agrícola. Las fuentes móviles son aquellas que cambian su ubicación con respecto al tiempo y el área de influencia de sus emisiones por tal motivo se considera lineal o de superficie. Los estudios orientados al tráfico vehicular involucrarán monitoreos a lo largo de las carreteras y en las zonas aledañas a ellas. Este tipo de estudios, y principalmente los de las fuentes puntuales, se realizan frecuentemente para investigar denuncias de la población, siendo en su mayoría de magnitud I (cuadro 4.3).

3.2.2.3 Los muestreos específicos

Son los que se relacionan con las personas y sirven fundamentalmente para determinar el impacto de los contaminantes atmosféricos en la salud. Los relacionados con las personas se llevan a cabo en seres humanos con instrumentos portátiles, que miden la exposición de la persona en forma integral.

Otros estudios en los que se llevan a cabo métodos de muestreos específicos sirven para:

- Evaluar los efectos fitotóxicos de los contaminantes atmosféricos, como el Método de Exposición de Líquenes Estandarizado.
- Medir la respuesta de las plantas a concentraciones ambientales de fluoruros y plomo como el Método de Césped Estandarizado.

- La determinación de tasas de “inmisión”.

Cuadro 3.3
Estrategia de monitoreo en función de la magnitud del objetivo

	MAGNITUD	
	I	II
OBJETIVOS	Orientación Estudios de Caso Incidentes	Muestreos de Rutina Redes de Monitoreo Congruencia con normas
ESCALA Espacial Temporal	Micro Local Regional Limitada (semana - mes)	Regional Nacional Continental Mayor a un año
TAMAÑO	Limitada (1-10 unidades) Campañas de Muestreos Estaciones Móviles	Mayor a 10 unidades Muestreos Estáticos Estaciones Fijas
TÉCNICAS/EQUIPO	Muestreadores Pasivos Muestreadores Activos Sensores Remotos Bioindicadores	Muestreadores Pasivos Muestreadores Activos Monitores Automáticos

Fuente: Van del Meulen A. Sampler Methodologies in air quality monitoring: Availability, Applications and QA/QC Implications.

3.2.3 Definición de Parámetros Ambientales

Entre los parámetros a medir están los contaminantes atmosféricos, los cuales pueden ser clasificados en primarios y secundarios. Los primarios son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera por alguna fuente, los secundarios, son generados a partir de reacciones de los primarios en la atmósfera.

Estos contaminantes principales son: bióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y partículas suspendidas.

Otros contaminantes específicos como la suma de compuestos orgánicos volátiles excepto metano o la selección de algunos de ellos (ejemplo: tolueno, xileno), así como los depósitos de polvo y compuestos de material particulado como plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), níquel (Ni), benzopirenos y hollín en el aire entre otros, también se miden frecuentemente dependiendo de los objetivos de monitoreo y de las características de la zona de estudio.

Se debe considerar el problema que generalmente se va a tener una multitud de contaminantes emitidos, de una o varias fuentes, los cuales habrá que priorizar de acuerdo a su toxicidad individual, su concentración o la cantidad emitida de ese contaminante y su altura de emisión.

Otros parámetros ambientales que se tendrán que medir serán los parámetros meteorológicos y topográficos, que dependiendo del objetivo del estudio tendrán una gran injerencia en el mismo, pues influyen directamente en la dispersión de los contaminantes atmosféricos y en el caso de los contaminantes secundarios, afectan su producción en la atmósfera; además estos factores en algunas ocasiones son responsables de las zonas críticas de un área de estudio. Entre ellos se encuentran dirección y velocidad del viento, temperatura, diferencial vertical de la temperatura, humedad relativa, precipitación, radiación solar, altitud, tipo de suelo y relieve.

3.2.4 Definición del Número y los Sitios de Muestreo

La organización temporal y distribución espacial de los puntos de monitoreo o de colección de muestras dentro del área de estudio, deberán ser representativos de la

calidad del aire de un lugar determinado para poder compararlos con estándares de calidad del aire, valores límites, normas etc., por lo que el siguiente paso dentro de la estrategia de monitoreo, será definir la localización y determinación del número de estaciones de monitoreo o sitios de muestreo que se requieran para cumplir con los objetivos.

Cuadro 3.4
Promedio sugerido de estaciones de muestreo de la Calidad del Aire en zonas urbanas de población determinada

PROMEDIO DE ESTACIONES POR CONTAMINANTE						
Población urbana (millones)	Parámetros de Monitoreo					
	Partículas	Dióxido de Azufre	Oxidos de Nitrógeno	Oxidantes	Monóxido de Carbono	Meteorológicas (velocidad y dirección del viento y gradientes térmicos)
menos de 1	2	2	1	1	1	1
1 - 4	5	5	2	2	2	2
4 - 8	8	8	4	3	4	2
más de 8	10	10	5	4	5	3

Nota: Esta tabla es útil para una primera aproximación, cuando no se cuenta con información adicional.

3.2.5 Localización de los sitios de muestreo

La ubicación de las estaciones de medición de contaminantes atmosféricos está en función de los objetivos que se pretenden alcanzar y del área que se pretende cubrir.

Actualmente el monitoreo en las ciudades se lleva a cabo en sitios seleccionados con base en la experiencia y en la información con que se cuenta para el estudio, más que en puntos de una cuadrícula, siendo estos sitios representativos del área que se pretende monitorear, es decir instalando estaciones que cubran zonas del centro de

las ciudades, de los sectores industriales, comerciales, zonas de gran densidad de tráfico y zonas residenciales.

Para elegir estas localizaciones se deberán de tomar en cuenta una variedad de consideraciones como tipo de emisiones, fuentes de emisión, los factores topográficos y meteorológicos, información de la calidad del aire, (en caso de que exista), modelos de simulación y otros factores como uso de suelo, demografía, salud pública, etc.

Cuadro 3.5
Requerimientos del sitio de muestreo

OBSTÁCULO	DISTANCIA
Árboles y Edificios:	Se recomienda radio libre de 10 m., alrededor del sitio de muestreo.*
Fuentes de Emisión: industriales, comerciales o móviles.	Se recomienda 20 m. de distancia del sitio de muestreo.*

* Nota: Estas distancias no se aplican en el caso de monitoreos *kerbside* (en la banqueta)

ALTURA DE LA TOMA DE MUESTRA	TIPO DE ESTUDIO
1.5 a 2.5 m.	Para estudios epidemiológicos o de tráfico vehicular.
2.5 a 4 m y hasta 8 m.	Estudios de calidad del aire de fuentes fijas.
10 m.	Determinación de parámetros meteorológicos.

3.3 METODOLOGÍA DE MONITOREO Y ANÁLISIS DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Estos procedimientos orientan el muestreo, análisis, calibración de instrumentos y cálculo de las emisiones. La elección del método específico de análisis depende de un número de factores, siendo los más importantes las características químicas del contaminante y su estado físico sólido, líquido o gaseoso. Los métodos de referencia(2, 5, 6, 24) se diseñan para determinar la concentración de un contaminante en una muestra. La concentración se expresa en términos de masa por unidad de volumen, usualmente en microgramos por metro cúbico.

3.3.1 Monitoreo Atmosférico de Gases

Todas las metodologías para muestreo dentro del monitoreo atmosférico pueden ser divididas en cinco tipos genéricos: muestreadores pasivos, muestreadores activos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores(25).

3.3.1.1 Muestreadores Pasivos

Estos dispositivos de toma de muestra, generalmente con forma de tubo o disco, colectan un contaminante específico por medio de su adsorción y absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición por un apropiado período de muestreo, que varía desde un par de horas hasta un mes, la muestra se regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y después se le analiza cuantitativamente(6, 13).

Se define a un muestreador pasivo para especies gaseosas como el instrumento capaz de tomar muestras de gases o vapores contaminantes de la atmósfera, a una tasa controlada por un proceso físico como la difusión a través de un estrato estático o su

permeación a través de una membrana, pero sin involucrar el movimiento activo del aire.

Entre los dispositivos más usados que se encuentran disponibles en el mercado se muestran en el cuadro 3.6 a continuación.

Cuadro N° 3.6
Tipos de equipos para muestreo pasivo

TIPO DE EQUIPO	CONTAMINANTE	RECOMENDACIONES
Distintivos Pasivos	Principalmente para vapores orgánicos (VOCs) y algunos gases inorgánicos como: NO ₂ , NO, CO, O ₃ y SO ₂ .	Deberá seleccionarse una membrana inerte para evitar efectos en el gas muestreado.
Tubos de Difusión: absorbentes y adsorbentes	VOCs, NH ₃ , HNO ₃ , Cl ₂ .	El tiempo de almacenaje deberá ser lo más corto posible, utilizándose un congelador.
Tubos de "Palmas"	NO ₂ , SO ₂ .	Es muy importante que se coloque protegido del viento, para que su factor de difusión sea constante.
Burbujeadores Pasivos	Formaldehidos principalmente	No olvidar reemplazar la tapa que retiene el disco de difusión por una tapa sólida cuando el dispositivo se transporte al laboratorio.
Depósitos de polvos. colectores de polvos sedimentables	Polvos sedimentables.	Utilizar un diseño uniforme de estos dispositivos dentro de una misma red.
Papeles Indicadores	Bromo; cianuro de hidrógeno; fluoruro de hidrógeno y anhídrido sulfuroso	Es de suma importancia la preparación y almacenamiento de estos papeles.
Tiras de Hule	Ozono	Método usado únicamente como indicador.
Vela de Peróxido de Plomo	Anhídrido sulfuroso	Método usado únicamente como indicador. Debe colocarse por triplicado por problemas de análisis y conservación de la muestra.

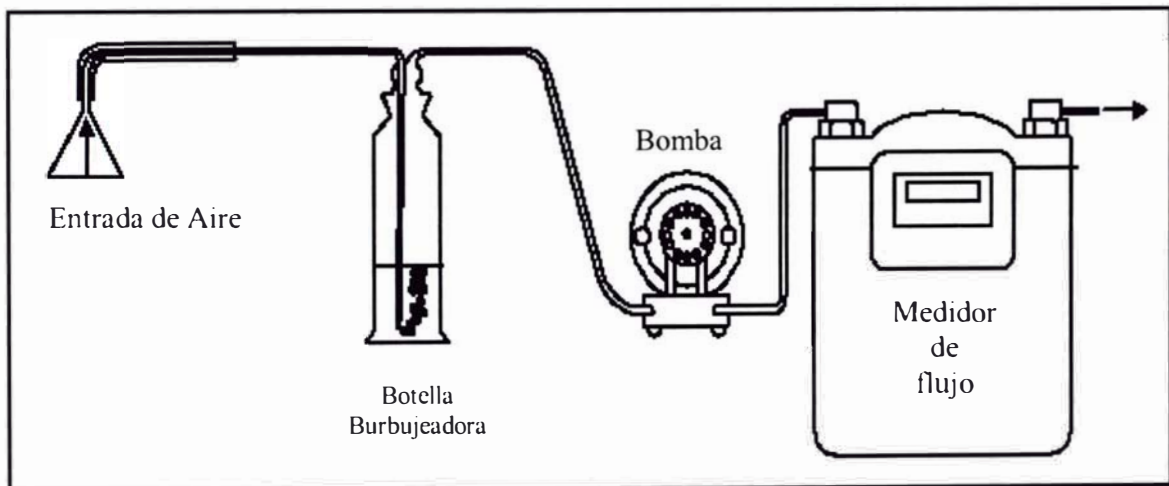
3.3.1.2 Muestreadores Activos

A diferencia de los muestreadores pasivos, este tipo de equipos requiere energía eléctrica para bombear el aire a muestrear a través de un medio de colección físico o químico. El volumen adicional de aire muestreado incrementa la sensibilidad, por lo que pueden obtenerse mediciones diarias promedio.

Las muestras colectadas deberán ser subsecuentemente analizadas para determinar la concentración del contaminante de interés.

Los requerimientos mínimos de equipo de un sistema de muestreo con una línea de muestreo, para llevar a cabo la colección de un contaminante en una solución absorbente, por medio de muestreadores activos, se observan en la figura 4.1, y son:

Figura N° 3.1
Equipo requerido para el muestreo activo de un contaminante en una solución absorbente



a) *Línea De Muestreo, que consta de:*

- *Entrada, mangueras y tuberías.*

La entrada deberá incluir un embudo boca abajo, como se aprecia en la figura para prevenir que penetre la lluvia y partículas, a la línea de muestreo. Tanto el embudo, como las líneas (mangueras y tuberías) y tubos múltiples (“manifolds”), deberán ser químicamente inertes y transparentes (teflón u otros similares que se pueden adquirir en el mercado), de manera que se puedan llevar a cabo inspecciones visuales para verificar que no se tengan condensaciones, obstrucciones o depósitos de polvo, durante la operación. Se recomienda una longitud máxima de tres metros. Pueden ser de teflón u otro similar.

- *Sistemas de medición de flujo y de volumen.*

Existen diferentes instrumentos y técnicas para la medición del flujo y del volumen, los cuales se agrupan en estándares primarios y secundarios.

Entre los instrumentos de estándares primarios que sirven para medir volúmenes integrados están el espirómetro, los medidores de pistón, los tubos de Pitot, medidores de película de jabón y otros.

Entre los secundarios tenemos el “Dry Gas Meter”; el “Wet Test Meter”, el rotámetro, etcétera. Estos se calibran con los estándares primarios.

Para el muestreo de volúmenes de aire los instrumentos más prácticos son los “Dry Gas Meter”, los cuales son capaces de determinar volúmenes con una precisión de $\pm 0.02 \text{ m}^3$. Los demás instrumentos también se pueden utilizar, pero requieren de mayor cuidado tanto en su calibración como en su preparación antes de su utilización y sus controles.

Los controladores de flujo sirven para mantener el flujo constante dentro de un rango de $\pm 10\%$. Entre estos tenemos a los orificios críticos, orificios calibrados y medidores de flujo ajustables.

- *Bomba.*

Es la máquina que creará el vacío para que se fuerce a una corriente de aire medida a pasar por un sistema de colección. Se requiere de bombas capaces de mantener flujos estables en un determinado rango. Las más utilizadas son las bombas de diafragma con la adición de controladores de flujo para asegurar que se mantenga el rango del mismo.

Adicionalmente tenemos instrumentos y equipos que nos ayudan a mantener la integridad del sistema de muestreo, establecen el control del flujo y permiten muestreos múltiples. Entre estos tenemos:

- *Manómetros/Termómetros.*

Los manómetros miden la caída de presión que se ocasiona por la resistencia del equipo de muestreo al paso del flujo de gas. Lo cual permite corregir el volumen de gas muestreado a condiciones estándar. De igual manera se necesita medir la temperatura para realizar las mismas correcciones, utilizando la ecuación de la ley de los gases.

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \qquad V_0 = \frac{V_1 P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1}$$

- *Pre Filtros.*

Deberá incluirse un filtro en la línea de muestreo, adelante del absorbente, para remover las partículas que pudieran contaminar a la solución absorbente o para la colección de estas en análisis subsecuentes.

En general se utilizan filtros de papel, ya que en los de fibra de vidrio pueden ocurrir reacciones químicas que eliminarían contaminantes de interés.

- *Válvulas.*

Estas se introducen para poder llevar a cabo muestreos múltiples simultáneos o consecutivos en arreglos de soluciones absorbentes múltiples sin necesidad de apagar el equipo y cambiar las soluciones.

- *Contadores de Tiempo, "Timer".*

Estos instrumentos se introducen en la línea de muestreo para llevar a cabo muestreos, sin necesidad de atención personalizada para encenderlos y apagarlos, para que se cambie a otro absorbente, trabajando en conjunto con las válvulas, o para llevar a cabo series de muestreos, como por ejemplo series de muestreos de 3 horas en un día o de 24 horas en una semana.

b) Un sistema de colección de la muestra

Consta de los instrumentos y el medio de colección, tiene como función, la obtención de la muestra de aire y separación de los contaminantes que van a ser analizados. Los instrumentos de colección son los diferentes recipientes, en el caso de gases. En el caso de partículas, los aparatos que contendrán la muestra y el medio de colección, siendo este medio de colección, un solvente químico, en el cual se absorba o reaccione la especie contaminante de interés, un adsorbente o un filtro.

Entre los instrumentos que más se usan para la colección de muestras de gases se tienen a las botellas o frascos que contienen medios de colección absorbentes para la absorción en fase líquida de gases. Esta fase líquida tiene que ser estable y no puede ser volátil, corrosiva, viscosa, espumosa, ni de elevado costo. Las principales fases líquidas que se utilizan en el campo las tenemos agrupadas en el cuadro 3.7.

Cuadro 3.7
Principales fases líquidas y gases muestreados

FASE LÍQUIDA	PRINCIPALES GASES MUESTREADOS
AGUA	Gases polares como: sulfuro de hidrógeno, cloruros en general, amoníaco y metanol.
ETANOL	Esteres y aldehídos orgánicos
ÁCIDO CLORHÍDRICO (Diluido)	Aminas primarias.
SOSA CAUSTICA (Diluida)	Cianuro de hidrógeno y anhídrido sulfuroso.
COMPUESTA DE UN SOLVENTE Y UN REACTIVO**	Óxidos de nitrógeno: NO y NO ₂ , Compuestos de azufre: SO ₂ , H ₂ S.

**La eficiencia de la absorción dependerá de la reacción del gas con el reactivo y no de su dispersión y solubilidad como en las otras fases líquidas.

Existen diferentes formas de botellas absorbentes que se pueden agrupar en dos tipos básicos: el de choque o golpe, en el cual la primera corriente de aire muestreado se hace pasar por un tubo de vidrio que tiene un orificio muy fino en un extremo y que está montado en una botella de tal forma que el orificio queda a 5 mm. del fondo plano de la misma, entrando el aire muestreado en la botella que contiene el líquido absorbente a una gran velocidad, debido a que se acelera a su paso por el orificio, chocando con el fondo para dispersarse y mezclarse vigorosamente con el solvente y en el segundo, el burbujeador de gases de vidrio poroso, en el que la corriente de gases se rompe en burbujas muy finas que pasan lentamente a través del solvente, aumentando enormemente la superficie de contacto, lo cual proporciona un mejor nivel de absorción. Entre estas botellas se destacan como más usadas (ver figura 4.2) tenemos:

- La Botella de Muenke, el aire muestreado es conducido hacia los lados oblicuamente dentro del líquido absorbente, siendo un modelo en el que se

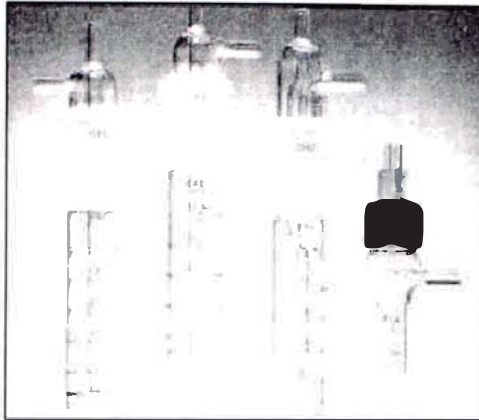
juntan los dos tipos descritos anteriormente y proporcionando tanto ventajas de manejo de flujo y fácil limpieza, como calidad de absorción.

- El “Impinger” es uno de los instrumentos más difundidos del tipo de choque, se utiliza principalmente para gases muy solubles en donde los niveles de absorción en la reacción química entre el gas que se analiza y el líquido absorbente son elevados. Tiene la ventaja de que puede manejar flujos elevados de volumen de aire y son muy fáciles de limpiar.
- Las Botellas de Fritten se presentan en diversas construcciones y son del tipo burbujeadores de gases, todas contienen una capa de vidrio poroso de grano más o menos fino que separa al gas que entra, permitiendo una buena dispersión a velocidades muy bajas. Se utilizan para gases menos solubles en donde se requiere de una dispersión suficiente para que se mezclen bien, radicando su ventaja en la calidad de la absorción.

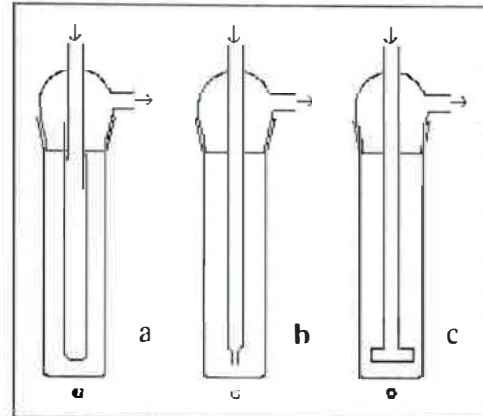
Las reacciones a que se someten los contaminantes absorbidos generalmente son colorimétricas o fotométricas, por lo que es necesario añadir un reactivo que produzca color, en caso de requerirse, o esperar a que éste se produzca antes de medirlo en un colorímetro (generalmente 30 min.). En estos métodos de absorción se utiliza siempre un testigo que no está expuesto al contaminante para marcar el punto cero, y todas las lecturas del colorímetro se comparan con curvas de calibración preparadas con soluciones estándar.

En el cuadro 3.8, se presentan los métodos de colección para muestreo activo que más se utilizan en el campo y en el cuadro 3.9, las metodologías actuales para muestreos activos de especies de contaminantes gaseosos, que ya están desarrolladas y han sido probadas.

Figura 3.2
Tipos de botellas absorbentes



Tipo Impinger



Tipo Muenken(a y b) y tipo Friten (c)

Cuadro 3.8
Métodos de colección para muestreo activo

MÉTODOS DE COLECCIÓN	CONTAMINANTE	RECOMENDACIONES
Bolsas de plástico y depósitos de vidrio o de metal.	N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , HC(hidrocarburos), algunos vapores tóxicos y VOCs.	Antes de utilizarlos limpielos con un chorro de aire purificado o con nitrógeno.
Absorción en fase líquida en frascos o botellas.	SO ₂ , NO _x	Algunos de estos frascos deberán meterse en hielo durante su colección.
Instrumentos de adsorción, para coleccionar gases orgánicos y algunos inorgánicos.	NO ₂ , PAN (Nitrato de Peroxiacetilo)	Capacitación en el manejo de las muestras ya que estas pueden variar con la temperatura.
"Denuders" para la separación por difusión de gases de partículas.	Aerosoles y gases ácidos, ácido nítrico, bióxido de azufre y amoníaco.	Capacitar a los técnicos en el manejo de las muestras y de los tubos de vidrio, ya que estos se rompen fácilmente.
Filtros impregnados químicamente.	SO ₂	Verificar que el material del filtro no reaccione con el químico a impregnar.

Cuadro 4.9
Metodologías de muestreo activo para diferentes especies gaseosas contaminantes

CONTAMINANTE	METODOLOGÍA	ANÁLISIS	COMENTARIOS
NO ₂	Método de Griess-Saltzman.* (Límite de detección 10-40 ppb) Método TGS - ANSA +.* Método de película de sorbente sólido.*	Espectrofotometría o Colorimetría. Espectrofotometría. Extracción con una base titulada y determinación fotométrica de la concentración.	No es recomendable para períodos de muestreo igual o mayor a 24 h. Ventajas en la estabilidad de la reacción con respecto al método de Saltzman. Completa eliminación de pérdidas de la solución. Fácil manejo. Principio aplicable para la determinación de otras especies: SO ₂ , HF, HCl, H ₂ S y fenol.
● ₅	Método NBK1.**.* (Rango de detección 5 ppb a >1 ppm)	Espectrofotometría.	Se recomienda un análisis rápido, ya que el complejo de yoduro se deteriora con el tiempo, presenta diferencias de hasta ±20% de la concentración real. Interferencias potenciales de NO ₂ y SO ₂ . SO ₂ puede ser removido pasando el aire muestreado por un filtro de fibra de vidrio impregnado con trióxido de cromo.
HC	Colección en "canister" de acero inoxidable.	Cromatografía de Gases.	No es el método de referencia, sin embargo este es el procedimiento más aceptado actualmente.

*TGS: Metalosulfido de sodio (reacción de Griess) ANSA: N-sulfamilo-L-alanina ácido sulfámico sal de amonio
 **NBK1: Neutral Buffer Potassium iodide. Solución amortiguadora neutra de yoduro de Potasio.

Cuadro 3.9 (continuación)
Metodologías de muestreo activo para diferentes especies gaseosas contaminantes

CONTAMINANTE	METODOLOGÍA	ANÁLISIS	COMENTARIOS
CO	Colección en bolsa de plástico.	Monitor de CO.	No existe disponible un muestreador activo <i>per se</i> . Sin embargo es posible coleccionar una muestra durante un tiempo determinado y llevarla a análisis, gracias a que el CO es inerte en estas condiciones.
SO ₂	Método acidimétrico. ^{***} Método de cromatografía de iones.* Método de paratrosanilina o de TCM. ***.* (Rango de detección 10 ppb a 0.4 ppm) Método de Thorm.* Método de filtro impregnado.*	Filtración. Cromatografía de iones. Espectrofotometría o colorimetría. Método de Thorm con espectrofotometría o titulación. Extracción, método de Thorm o cromatografía de iones, para análisis.	Método no específico para SO ₂ , mide acidez total. La interferencia de amoníaco produce bajos resultados. Específico para iones sulfato. Requiere manejo y disposición especial de los compuestos tóxicos de mercurio. Remover fosfato para evitar interferencias, por medio de precipitación o intercambio iónica. Procedimientos analíticos complejos al igual que en el Método de fibran.

*** Tetracloromercurato

* Ver referencias

3.3.1.3 Analizadores o Monitores Automáticos

A pesar de las ventajas económicas de los muestreadores activos o pasivos, existen aplicaciones de monitoreo que necesitan de la rápida respuesta, en horas o menor tiempo, que proporciona un analizador automático, por ejemplo cuando se pretenden detectar valores máximos de concentraciones de contaminantes y situaciones de alerta para implementar medidas de contingencia. Estos instrumentos se basan en propiedades físicas o químicas del gas que va a ser detectado continuamente, utilizando métodos optoelectrónicos. El aire muestreado entra en una cámara de reacción donde, ya sea por una propiedad óptica del gas que pueda medirse directamente o por una reacción química que produzca quimiluminiscencia o luz fluorescente, se mide esta luz por medio de un detector que produce una señal eléctrica proporcional a la concentración del contaminante muestreado(1, 2, 4, 5).

Ya se cuenta con monitores continuos aprobados y validados para la mayor parte de los principales contaminantes urbanos, inclusive la normatividad de la EPA establece poco el uso de muestreadores, los cuales en algunos casos han sido sustituidos por sistemas automáticos que generan una mayor cantidad, confiabilidad y calidad de información, siempre y cuando se operen adecuadamente. Sin embargo sus altos costos y complejidad en su operación los hace inadecuados para algunos lugares. Su uso no se recomienda cuando no se cuenta con la infraestructura de apoyo y personal técnico necesarios.

Cuadro 3.10
Características de los principales monitores automáticos

CONTAMINANTE	PRINCIPIO DE MEDICIÓN	RECOMENDACIONES Y COMENTARIOS
SO ₂ y CO	Conductometría	Hay que asegurar que el flujo de la corriente del gas y del líquido se mantengan constantes. Estas mediciones son semiautomáticas, ya que entregan información cada hora, dando promedios horarios.
Especies de NO, NO ₂ y O ₃	Quimiluminiscencia	Es absolutamente necesario para obtener mediciones estables, que la temperatura dentro de la cámara de reacción esté controlada y que la presión interna sea constante. Proporcionándole al monitor un medio ambiente controlado. La reacción quimiluminiscente del ozono sólo se podrá medir si se cuenta con un cilindro con una mezcla de gas etileno o etichem.
SO ₂	Fluorescencia Pulsante en el Rango UV	Hay que verificar el filtro cortador de HC, para evitar interferencias.
CO y CO ₂	Absorción IR: NDIR GFC	Hay que tener cuidado con la temperatura de la celda de medición, la humedad puede formar un espectro igual que el del CO.
O ₃	Fotometría en el Rango UV	Anteriormente se usaba la Quimiluminiscencia, pero ésta ha sido sustituida por la Fotometría en el Rango UV. Posible interferencia por altas concentraciones de HC aromáticos.
Suma de gases orgánicos sin el metano.	Ionización de Flama	Para mediciones continuas es importante mantener constante la temperatura y el flujo del gas muestreado.

3.3.2 Monitoreo atmosférico de partículas

Entre los contaminantes atmosféricos particulados, se puede diferenciar entre la fracción sedimentable y la fracción de partículas en suspensión (suspended particulate matter, SPM). La primera está formada por partículas más grandes que se depositan en el suelo por su tamaño y grosor. La segunda corresponde a las partículas que se dispersan en la atmósfera de una forma casi estable y homogénea y, por lo tanto, permanecen en suspensión durante un cierto tiempo.

3.3.2.1 Muestreo Pasivo de Sólidos Sedimentables

Para recoger el polvo sedimentable se utilizan dos métodos totalmente diferentes:

- Muestreo en colectores y
- Muestreo en superficies adhesivas.

Un procedimiento habitual para medir el polvo sedimentable (polvo depositado) es el que consiste en recoger durante 30 ± 2 días toda la precipitación atmosférica (precipitación seca y húmeda) en colectores situados a 1,5 - 2,0 metros por encima del nivel del suelo (precipitación aparente). A continuación, los colectores se envían al laboratorio y se preparan mediante filtrado, evaporación del agua, secado y pesado. El resultado se calcula en función de la superficie del colector y el tiempo de exposición (g/m^2 /día). El límite relativo de detección es de $0,035 \text{ g/m}^2$ /día.

Las mediciones del polvo sedimentable son valores relativos que dependen del aparato utilizado, ya que en la separación del polvo influyen, además de otros parámetros, las condiciones del flujo en el dispositivo. Las diferencias entre los valores obtenidos con los diferentes métodos pueden llegar a ser hasta del 50 %.

También influye la composición del polvo depositado como, por ejemplo, el contenido de plomo, cadmio u otros compuestos metálicos. Los métodos analíticos

utilizados en este caso son prácticamente iguales a los utilizados para el polvo en suspensión.

3.3.2.2 Muestreo Activo de Partículas en Suspensión

El muestreo activo de partículas comprende: la colección de la muestra que se lleva a cabo generalmente por medio de un equipo en el que el aire es succionado por medio de una bomba a través de un filtro (siendo este el medio de colección) que se coloca herméticamente en un portafiltros, la identificación o distribución del tamaño de las partículas suspendidas, para la que se utilizan instrumentos como impactores, ciclones, etc., y la cuantificación de su masa y de sus componentes químicos por medio del análisis de la muestra. Entre los equipos más utilizados para el muestreo de partículas tenemos a los muestreadores de: Altos Volúmenes (High Volume Sampler), Volúmenes Medios (MVS) y Bajos Volúmenes (Low Volume Sampler) y el Clasificador de Aerosoles de Amplio Rango (WRAC).(11,12)

Con la finalidad de determinar la concentración de las partículas en un rango de tamaño de partículas, se han desarrollado diferentes instrumentos que se pueden adaptar a muestreadores(ver cuadro 3.11).

Durante el muestreo el instrumento se coloca en el equipo de muestreo de manera que el aire es obligado a pasar por el instrumento antes de atravesar el filtro, para que en el instrumento se remuevan las partículas que excedan el diámetro aerodinámico especificado.

Cuadro 3.11
Equipos de muestreo para diferentes rangos de tamaño de partículas

Tamaño de partícula	Definición ISO	Indicador de tamaño de Partículas suspendidas	Recomendaciones y comentarios
Total de Partículas Aerotransportadas.	MPST PST	WRAC HVS	Método de referencia de la Comunidad Europea. Decremento del flujo por taponamiento del filtro en ambientes muy húmedos y con partículas grasosas. Método de referencia de la EPA.
Fracción Torácica.	PM 10	WRAC (< 10) Partisol 2000 HVS + IMPACTOR PM10, tipos de Impactores: Andersen SA 1200 Andersen SA 246B	Uso restringido por sus dimensiones, gran consumo de energía y difícil manejo. Se utiliza únicamente como equipo de referencia. Muestreador de bajo volumen. Método de referencia de la EPA. Habrá que limpiar y engrasar la superficie de impacto para evitar el reingreso de las partículas al flujo. Fácil acceso para engrasado. La entrada se destornilla para tener acceso al plato de impacto. Requiere de bomba reguladora de flujo.
Fracción Torácica	PM - 10	Andersen SA 254 PM10 KLEINFILTERGERÄT HVS + entrada ciclónica MVS + IMPACTOR PM10 DICHOTOMOUS (Impactor Virtual)	Requiere de la remoción de una docena de pequeños tornillos. Misma eficiencia de muestreo que el HVS + SA 1200. Flujo de 2.3 m ³ /h. Pobre eficiencia de colección, 25 - 30% menor que con el SA 1200. Limpieza del tubo y la tolva, para evitar reingreso de partículas. Engrasado y limpieza del Impactor. Recomendado para estudios de aproximación, ya que sus diámetros de corte no son precisos. Referencia EPA.

Un filtro para el muestreo de partículas consiste en un material compuesto de fibras fuertemente entrelazadas entre sí o de una membrana plástica con poros microscópicos.

No existe un filtro apropiado para todos los análisis, sin embargo a continuación se enumeran algunas características que deberán considerarse al seleccionar un filtro:

- Eficiencia de muestreo de partículas: un filtro deberá remover más del 99% de las partículas suspendidas que se hacen pasar a través de él.
- Estabilidad mecánica: los filtros deberán permanecer planos y en una pieza, de manera que puedan proveer un buen sello para eliminar fugas en el sistema de muestreo.
- Estabilidad química: los filtros no deben reaccionar químicamente con su depósito.
- Estabilidad a la temperatura: los filtros deben mantener su estructura y porosidad a temperaturas típicas de muestreo y análisis.
- Concentraciones del “Blanco”: los filtros no deben contener concentraciones variables o significativas de las sustancias químicas que se están analizando.
- Resistencia al flujo y capacidad de carga: los filtros deberán permitir el paso de aire suficiente para satisfacer los requerimientos de flujo del instrumento y además obtener un depósito adecuado.

En el cuadro 3.12 se presentan los filtros más utilizados, las recomendaciones y los comentarios con respecto a su utilización.

Cuadro 3.12
Tipos de filtro para muestreo de partículas suspendidas

TIPO DE FILTRO	COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES
De Fibras: Celulosa Fibra de vidrio Fibra de Cuarzo	<p>Estos filtros tienen relativamente bajas caídas de presión y se usan comúnmente en el HVS.</p> <p>Puede absorber agua por lo que se recomienda un cuidadoso acondicionamiento antes de ser pesado.</p> <p>Tienen una gran capacidad y se recomiendan cuando la determinación de la concentración se efectúa gravimétricamente, ya que presentan la formación de diversos compuestos sobre todo en ambientes de smog fotoquímico.</p> <p>Proveen valores de la masa más precisos que los filtros anteriores, pero son frágiles, contienen cantidades variables de Al y Si y adsorben vapores orgánicos, HNO₃, NO₂ y SO₂.</p>
De Membrana: Policarbonato (Nucleopore) Teflón Cloruro de Polivinilo (Millipore)	<p>Proveen mejores muestras para estudios de análisis elemental de trazas de elementos.</p> <p>Su eficiencia de colección depende del tamaño del poro. Generalmente bajos pesos de Blancos.</p> <p>Fabricado con una base de carbón por lo que es inapropiado para el análisis de carbón. Usado principalmente para el análisis de asbestos y minerales. Diámetro promedio de poro de 0.8 µm.</p> <p>Inerte a la adsorción de gases, pero también inapropiado para el análisis de carbón.</p> <p>Se disuelve en algunos solventes orgánicos. El único compatible con el método de análisis de difracción de rayos X.</p>

CAPITULO IV

PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Un programa de aseguramiento y control de calidad deberá garantizar que los datos obtenidos del sistema de medición sean representativos de las concentraciones ambientales existentes en cualquiera de las áreas en estudio o monitoreadas. Esto implica que:

- La variación en los resultados medidos por diferentes instrumentos se mantenga dentro de un rango permitido.
- Se minimicen las variaciones Inter laboratorios.
- Las mismas variables sean medidas con la misma exactitud y precisión a través de toda la red.
- Las mediciones deberán tener la suficiente precisión y calidad para cumplir con los objetivos de monitoreo establecidos.
- Los datos deberán ser comparables y reproducibles. Los resultados dentro de una misma red deberán ser consistentes y comparables con estándares internacionales.
- Los resultados deberán ser consistentes en el tiempo y seguir patrones rastreables por medio de estándares meteorológicos sobre todo si se realizan análisis a largo plazo.

- Generalmente se requiere que el rango de captura de datos anual sea de por lo menos 75 - 80 % y que la pérdida de datos esté distribuida, en lo posible, a lo largo de todo el año calendario.

El éxito de un buen programa de monitoreo dependerá en gran medida de la adecuada aplicación de un programa de aseguramiento y control de la calidad tomando en cuenta todos los factores a continuación explicados(1, 3, 4)

4.1 TIPOS DE CONTROL: ASEGURAMIENTO DE CALIDAD Y CONTROL DE CALIDAD

El término aseguramiento de la calidad indica una garantía de calidad adecuada de los resultados de medición y análisis. El aseguramiento de esta calidad es un sistema de actividades que confirman que las mediciones o los datos obtenidos cumplen con los estándares de calidad definidos con un nivel de confianza establecido. Un programa de aseguramiento y control de calidad incluye no sólo procedimientos estandarizados de control de calidad (ejemplo, los procedimientos bajo los cuales se asegura una cierta exactitud y precisión en las mediciones), si no que también cubre asuntos como la definición de los objetivos de monitoreo, diseño de redes, estructura administrativa, selección del equipo, programas de entrenamiento del personal y auditorias, entre otros, es decir, comprende todos los métodos de medición y los procedimientos o estrategias de monitoreo.

El control de calidad incluye las actividades y técnicas operacionales que se usan para obtener una cierta precisión y exactitud en las mediciones.

Para monitoreo atmosférico se incluyen en éstas, por ejemplo, los protocolos para la operación y mantenimiento del equipo, calibración del equipo, visitas y revisiones, inspección y validación de los datos.

El aseguramiento se refiere al manejo completo de todo el proceso, conduciéndolo a una calidad definida del producto de datos, mientras que el control de calidad se refiere a las actividades dirigidas a obtener una cierta exactitud y precisión en las mediciones.

El programa de aseguramiento de calidad cubrirá específicamente las fases del monitoreo previas a las mediciones, que van desde la definición de los objetivos de calidad de los datos, diseño del sistema y selección del sitio, hasta la evaluación del equipo, su selección e instalación y desarrollo de programas de entrenamiento de los operadores. Las funciones del control de calidad cubrirán las actividades directamente relacionadas con las mediciones, e incluirán como ya se mencionó la operación de la red, calibración, revisión y manejo de datos y entrenamientos. En el cuadro 4.1, se resumen los aspectos principales que debe de contemplar un plan de aseguramiento de calidad.

4.2 COMPONENTES DE UN PLAN DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

El primer paso en la preparación de cualquier plan de monitoreo, es definir todos los objetivos de monitoreo, deberán ser claramente identificados, de lo contrario se tendrá como consecuencia un programa ineficiente, no costeable y con datos de pobre calidad. De estos objetivos de monitoreo se derivarán los Objetivos de Calidad de los Datos (OCD) que se requieran. Los OCDs, definen los requerimientos que deben cumplir las mediciones de manera que resuelvan las preguntas formuladas en

los objetivos de monitoreo, debiendo cumplir con características como exactitud, precisión, integridad, representatividad y compatibilidad.

Los OCDs, son las especificaciones necesarias para diseñar el estudio, incluyendo un nivel de incertidumbre aceptable. Los objetivos de monitoreo y de calidad de los datos necesitan ser definidos claramente para optimizar el diseño de la red, seleccionar los contaminantes apropiados y sus métodos de medición y determinar el nivel requerido de control de calidad y manejo de datos.

Las principales fases de la estrategia de monitoreo, con un programa de aseguramiento de calidad, se agrupan en:

- Diseño de la red
- Selección del sitio
- Evaluación y selección del equipo
- Diseño del sistema de muestreo
- Infraestructura del sitio
- Operaciones de rutina
- Mantenimiento y calibración del equipo
- Acopio, revisión y validación de los datos.

Cuadro N° 4.1
Desarrollo de un Plan de Aseguramiento de Calidad

Definición de los objetivos de Monitoreo	Objetivos de Calidad de Datos (exactitud, precisión, integridad, representación, compatibilidad).
Aseguramiento de Calidad	Diseño de la Red. Selección del Sitio. Selección del equipo. Diseño del Sistema de Muestreo. Desarrollo de Programas de Entrenamiento.
Control de Calidad	Elaborar protocolos (procedimientos y estándares de operación, archivos) para la operación y mantenimiento del equipo. Elaborar protocolos de calibración y certificación del equipo. Preparar programas para las visitas de los sitios de muestreo. Elaborar protocolos para el acopio, la inspección, revisión y validación de los datos.
Estimación de la Calidad	Programas para reportes y auditorías.

Para monitoreos de rutina entre ciudades, se recomienda localizar los sitios de medición en lugares representativos de acuerdo con la clasificación de medio ambiente urbano de WHO/UNEP GEMS/AIR: industrial, residencial, comercial, centro de la ciudad, etc. (WHO, 1976, 1977).

Adicionalmente se debe considerar la selección de un sitio de muestreo, viente arriba de la ciudad, con la finalidad de proporcionar medios para la estimación de fuentes de contaminantes fuera de la ciudad.

Se recomiendan sitios de muestreo específicos destinados a medir los impactos de calidad del aire de fuentes locales.

Los procedimientos de selección del sitio deberán documentarse y clasificarse, y proveerse de fotografías de sus áreas aledañas junto con mapas detallados de su alcance. Esto permitirá que los sitios sean caracterizados en términos de sus fuentes locales, topografía, etc. Los sitios deberán ser revisados regularmente, con documentación que incluya fotografías, para asegurar que permanezca válido el criterio de selección.

Se deben seleccionar métodos apropiados de muestreo y análisis para cumplir con los objetivos de monitoreo. No vale la pena tener sofisticados métodos de muestreo, si no se cuenta con las herramientas analíticas químicas y los métodos estadísticos de evaluación apropiados. Finalmente, el esqueleto de un programa completo de monitoreo debe provenir de un plan detallado de aseguramiento de calidad, para garantizar que los datos obtenidos tengan un claro significado. Un adecuado plan de aseguramiento y control de calidad, es la clave para lograr armonía entre los datos de una misma red y entre redes, lo cual ratifica el alcance máximo en relación al esfuerzo de monitoreo.

En lo que se refiere a las operaciones de rutina, a las operaciones de mantenimiento y calibración del equipo y al acopio, revisión y validación de los datos, se describirán los principios generales que deben de considerarse. Para una información más

detallada se debe revisar los manuales oficiales como el Quality Assurance Handbook de la EPA (Ref. 4), o de guías y estándares preparados por la ISO.

4.2.1. Operaciones de Rutina

Los procedimientos estándares de operación necesarios para la captura e integración de los datos, son las operaciones de rutina que tienen que llevarse a cabo durante las visitas periódicas a los sitios de muestreo. Estas operaciones de rutina deberán describirse de forma apropiada para el usuario, de manera que los procedimientos se realicen consistentemente en todo momento y por cualquier técnico. Para decidir si un procedimiento en particular es candidato a ser descrito, deberán contestarse afirmativamente las siguientes dos preguntas:

¿El procedimiento afecta significativamente la calidad de los datos?

¿El procedimiento es repetitivo o rutinario?

La preparación de un buen programa de operaciones de rutina que incluya los protocolos de cada una de ellas es una parte esencial del control de calidad.

También es muy importante enfatizar que todos los procedimientos operacionales estén plenamente documentados y respaldados. Los procedimientos de control de calidad deberán incluir informes, entre otros, de las metodologías de muestreo utilizadas (tipo de instrumento, papel filtro, etc.), procedimientos de control de flujo, métodos de análisis, procedimientos de calibración, de manejo de errores, de mantenimiento, de reporte de los datos y un reporte de las mediciones paralelas con el método de referencia escogido.

De igual manera, las visitas periódicas a los sitios de muestreo, deberán estar documentadas, ya que son un componente importante de cualquier plan de

aseguramiento y control de calidad, variando su frecuencia de una red a otra. A pesar de que los sistemas telemétricos proporcionan un método de recopilación de datos efectivo y eficiente para redes geográficamente muy extendidas con gran número de analizadores automáticos, se requerirán también visitas regulares de apoyo para la validación de los datos, las cuales se llevarán a cabo tan frecuentemente como la operación lo necesite y lo permitan las restricciones geográficas o de disponibilidad de personal.

Para facilitar que todas las funciones, tanto de operaciones de rutina como de mantenimiento y calibración, se lleven a cabo de manera sistemática y eficiente, se recomienda redactar programas que estipulen todos los sitios de muestreo que deben de ser visitados y especifiquen la frecuencia de las visitas, las cuales varían desde semanal a mensualmente, determinando las funciones que se llevarán a cabo en cada visita. Después de cada visita se deberá de llenar un registro de calibración y una lista de chequeo de instrumentos la cual se utilizará para subsecuentes auditorias de control de calidad.

Algunas de las funciones que se llevan a cabo durante las visitas a los sitios de muestreo son:

- Revisión de todos los datos obtenidos en la carta indicadora desde la última visita.
- Verificar el funcionamiento adecuado del equipo de acuerdo con los procedimientos operacionales estándar.
- Llevar a cabo la calibración de los instrumentos y los chequeos de diagnóstico.
- Anticipar problemas para minimizar el paro de los equipos.

- Llevar a cabo operaciones de rutina como: cambio de filtros, recolección de muestras o limpieza de “manifolds”.
- Todas las muestras de campo deberán ser identificadas y etiquetadas adecuadamente.
- Ejecutar auditorias internas en los sistemas automáticos de calibración.
- Instalación de equipo nuevo o reemplazo de unidades cuando se requiera.
- Asegurar, por medio de chequeos de las condiciones externas del sitio, que prevalezcan los criterios iniciales para la ubicación del mismo.

4.2.2. Mantenimiento y Calibración del Equipo de Muestreo

4.2.2.1 Mantenimiento

Son todos los procedimientos que se llevan a cabo para la conservación y el cuidado de todos los sistemas de muestreo y monitoreo, desde las líneas de toma de muestra hasta los instrumentos de medición, incluyendo todo el equipo de muestreo, como bombas, medidores de flujo y analizadores.

Son muy importantes estos procedimientos de mantenimiento, sobre todo para los analizadores de calidad del aire, ya que sólo a través de un adecuado soporte técnico que vigile el sistema de monitoreo, éste será confiable para operar satisfactoriamente y por períodos de tiempo prolongados. Todos los procedimientos de mantenimiento deberán llevarse a cabo siguiendo las recomendaciones del fabricante.

Además, se requerirán gastos adicionales a lo largo de toda la vida útil del monitoreo que dependerán del tipo de metodología que se esté utilizando, tanto para el análisis de las muestras o para mantener el equipo operando, como para asegurar la recopilación de los datos y que estos sean significativos.

4.2.2.2 Calibración

Para efectuar esta calibración se utilizan los estándares de gases primarios que deben ser producidos de manera confiable y exacta. Los métodos primarios comúnmente usados para la preparación y generación de gases de concentración conocida y el control de mezclas de gases estándar para la calibración de analizadores de calidad del aire se resumen en el cuadro N° 5.2 y son:

- *Cilindros de gas.* Contienen mezclas de gases comprimidos a concentraciones muy cercanas a las del medio ambiente y están disponibles por medio de numerosos distribuidores comerciales. Estos cilindros generalmente son estables y se pueden trasladar al sitio de muestreo. La concentración de la mezcla de gases en el cilindro se recomienda verificarla en el laboratorio, previo su uso, por medio de su comparación con un gas estándar primario preparado con alguna de las técnicas que se describen a continuación.
- *Tubos permeables.* Son pequeños envases cubiertos con un tapón permeable. La especie del contaminante requerido se coloca dentro del tubo, como un líquido puro, el cual establece un equilibrio con su fase de vapor dentro del tubo. El vapor se difundirá a través del tapón permeable (comúnmente de teflón) a una tasa constante, siempre y cuando se mantenga el tubo a una temperatura y presión constantes. Este método se describe en ISO 6349 (1979).. Los más usados son para NO₂ y SO₂. Sin embargo, no se recomienda porque es un método muy inestable.
- *El sistema de dilución estática.* Es otro de los métodos comúnmente usado para la preparación de un gas estándar primario que consiste en mezclar en un contenedor

de volumen fijo, un pequeño volumen de contaminante puro medido, con un gas diluyente, para obtener un gas expandido de concentración conocida (ISO 6144, 1981) . Esta técnica es muy flexible y puede ser utilizada para un gran número de especies contaminantes y casi para cualquier gas diluyente. Se usa principalmente para preparar estándares para NO, NO₂, CO y SO₂.

- **La dilución dinámica involucra.** Como su nombre lo indica, la dilución de una corriente de gases proveniente de cilindros con mezclas de alta concentración con aire o nitrógeno, para producir gases de calibración con concentraciones semejantes a las ambientales (ISO 6145/1, 1986).

Una ventaja de este método es que los cilindros de alta concentración son generalmente más estables que los del tipo de baja concentración que se usan rutinariamente para la calibración de los instrumentos en el campo. Se usa para preparar estándares para NO, NO₂, CO y SO₂.

- **La titulación en fase gaseosa.** Usa una reacción estequiométrica entre NO y el ozono, produciendo NO₂:



Esta técnica puede ser utilizada para la calibración de cualquier NO_x (NO + NO₂) u ozono, con las especies a determinar tituladas contra un exceso del otro reactante. Se utiliza principalmente para comparar las calibraciones primarias de NO y ozono y puede permitir verificar la eficiencia de los analizadores quimiluminiscentes de NO_x.

- **Método de fotometría ultravioleta.** Los estándares primarios de ozono se basan en este método usando un fotómetro para medir las concentraciones de ozono y un generador de ozono de estabilidad conocida. Para verificar el fotómetro, éste debe ser comparado contra otro analizador utilizando el mismo generador de ozono. Para

calibrar un analizador de ozono, el generador de ozono se coloca para producir una concentración conocida y estable y el analizador y fotómetro se colocan en paralelo para medir el gas de concentración conocida.

Cuadro N° 4.2
Métodos comúnmente usados para la preparación de gases estándares primarios

CONTAMINANTE	MÉTODO
Óxido de Nitrógeno	Dilución Estática Dilución Dinámica Titulación Fase Gaseosa.
Dióxido de Nitrógeno	Tubos Permeables* Dilución Estática Dilución Dinámica Titulación Fase Gaseosa.
Dióxido de Azufre	Tubos Permeables* Dilución Estática Dilución Dinámica.
Monóxido de Carbono	Cilindros Comerciales Dilución Estática Dilución Dinámica.
Ozono	Fotometría UV Titulación Fase Gaseosa.

*Nota: Es un método muy inestable por lo tanto no es confiable.

4.2.3 Tipos de Pruebas de Calibración

Existen diferentes pruebas de calibración que utilizan las metodologías descritas en el punto 4.2.2 que se refiere al mantenimiento y calibración del equipo, desde las líneas de muestreo y sus componentes como medidores de flujo y bombas hasta pruebas que se llevan a cabo en instrumentos individuales, entre instrumentos de una misma red, entre redes y hasta entre laboratorios. En este punto mencionaremos este tipo de pruebas y su importancia y daremos un ejemplo de prueba de control (“Ring Test”) que se realiza en Alemania(23).

4.2.3.1 Comparación de equipos

Para llevar a cabo la calibración individual de diferentes métodos de medición, según el tipo de muestreador y poder realizar comparaciones entre un equipo y otro.

Existen dos técnicas diferentes de intercalibración. Calibración entre laboratorios de estándares primarios y secundarios para gases, los cuales son laboratorios equipados con instrumentos sofisticados y generalmente caros que se establecen a nivel regional o nacional y que juegan un papel muy importante en el control de la calidad de las mediciones del monitoreo atmosférico, y calibración entre sitios de monitoreo en el campo, dentro de una misma red, que se definen en los párrafos siguientes.

La calibración entre laboratorios que preparan estándares primarios permite la armonización de los gases de referencia usados en las redes de monitoreo. Esta técnica no pretende interrelacionar las mediciones de la red si no los estándares de referencia en los cuales se basan estas mediciones.

De los estándares primarios se preparan estándares que serán usados en el campo para comparar el funcionamiento individual de las unidades de monitoreo, a este procedimiento se le denomina Intercalibración de sitios de monitoreo y nos permite

que se mantenga la consistencia de mediciones dentro de una misma red por medio de la corrección del funcionamiento de cada uno de los monitores en el campo.

Cuadro N° 4.3
Procedimientos de comparación de equipos

Muestreadores Pasivos:	<ul style="list-style-type: none"> • Comparación contra otros métodos de muestreo y llevar a cabo calibraciones entre otros laboratorios analíticos. • No se pueden realizar calibraciones de campo con gases estandarizados.
Muestreadores Activos:	<ul style="list-style-type: none"> • Calibraciones entre otros laboratorios analíticos usando soluciones estándar. • Calibración dentro y entre redes con gases de referencia. • Comparaciones de campo contra monitores automáticos y auditorías de procedimientos operacionales, son de gran utilidad.
Monitores Automáticos:	<ul style="list-style-type: none"> • Calibraciones entre estándares de referencia usados por otros laboratorios. • Los sitios deben ser calibrados dentro y entre redes usando sistemas o fuentes de gases de referencia. • Llevar a cabo auditorías rutinarias de procedimientos operacionales de campo.

4.2.3.2. “Ring Test”

“Ring Test”, es un programa alemán de mediciones consecutivas que se lleva a cabo circulando una o más muestras de material de referencia. Se usa para la evaluación de las metodologías de medición y de los institutos de muestreo. La muestra puede ser aire atmosférico o una mezcla de gases de calibración que contenga una concentración conocida de algún contaminante, el cual es medido por medio del

equipo a evaluar que estará operando en paralelo junto con otros equipos en un circuito cerrado.

La mayoría de estas pruebas se llevan a cabo en un solo laboratorio que se conoce como “Laboratorio equipado para asegurar la calidad de las mediciones de calidad de aire”(montado por el Centro de Control de Calidad de Aire, Ruido y Vibraciones del Estado de North - Rhine - Westphalia en Essen). En él se evalúan características de calidad como la precisión y exactitud de los métodos de medición.

4.2.4 Acopio, Revisión y Validación de los Datos

Es necesario establecer también un sistema de acopio y revisión de datos adecuado, para validarlos y así poder maximizar su integración. Comercialmente existen sistemas que ayudan al análisis de la información como son los graficadores, las bitácoras electrónicas (data-loggers) y sistemas de monitoreo y telemetría de datos que permiten la identificación de datos sospechosos o fuera de rango. Sin embargo, todos estos sistemas no garantizan necesariamente la calidad de los datos, ya que invalidan mediciones extremas de contaminantes simplemente por caer fuera de los valores límites preestablecidos. El acopio de la información consiste en la captura, colección y manejo de los datos que generalmente la lleva a cabo una persona diferente a la que realiza la validación, por lo que se necesitan fijar procedimientos y reportes que especifiquen QUIÉN está a cargo, de QUÉ parte del proyecto y CÓMO llevó a cabo su trabajo. Además deberá incluirse el DÓNDE, es decir la localización geográfica, el CUÁNDO, en el cual se reportarán no sólo las horas específicas, días, meses o años, sino también tópicos importantes como variaciones diurnas y

estacionales, y el PORQUÉ, que consiste en establecer el propósito de la colección de los datos.

En general las consideraciones que se tienen que tomar en cuenta para la revisión de los datos son:

- Características e historia de los instrumentos.
- Factores de calibración y tendencias.
- Datos fuera de rango o negativos.
- Picos o aumentos repentinos.
- Características del sitio de monitoreo.
- Efectos de la meteorología.
- Epoca del año y hora del día.
- Niveles de otros contaminantes.
- Observaciones desde otros sitios
- Eventos especiales (marchas, manifestaciones, incendios, días festivos, etcétera.)

Además existen algunos criterios que se utilizan para estimar la calidad de los datos eliminando a los sospechosos y tomando en cuenta las consideraciones anteriores.

Estos son:

- Las lecturas que caigan fuera del rango de detección del instrumento deberán ser eliminadas de la base de datos final, después de haber verificado la calibración del equipo.
- Datos que presenten cambios muy rápidos con respecto al tiempo, deberán tomarse con precaución verificando las condiciones atmosféricas o la presencia de alguna fuente de contaminación.

- Un importante indicador de la calidad de los datos pueden ser las características específicas de una estación de monitoreo, sus alrededores, fuentes locales y sumideros, pueden influenciar las mediciones. Por ejemplo, altas concentraciones de NO se esperarán en un sitio rural a horas tempranas de la mañana, mientras que en un sitio urbano se pueden justificar debido a las emisiones vehiculares.
- Existe una fuerte relación entre la concentración de los contaminantes y las condiciones meteorológicas como dispersión atmosférica, velocidad y dirección del viento, precipitación y radiación solar; las cuales tendrán que tomarse en cuenta cuando existan datos dudosos. Por ejemplo, se espera que episodios de altas concentraciones de ozono se asocien a condiciones anticiclónicas con días soleados, pero podrían tenerse incursiones de la estratosfera asociadas con una actividad frontal. De igual manera la hora del día, aunada a las condiciones meteorológicas, tendrá influencia en los patrones de emisión. Otras claves para revisar los datos, se pueden dar por las relaciones que existen entre algunos contaminantes, por ejemplo, en general no se esperarán altos niveles de ozono cuando los niveles de NO_x sean elevados.

La continuidad espacial y temporal de los niveles de contaminación es otro factor que se tiene que considerar en la revisión de los datos.

Ya revisados los datos se procederá a la validación de los mismos para crear una base de datos confiable y que pueda ser utilizada para cumplir con los objetivos de monitorco que se fijaron.

Para llevar a cabo esta validación se recomienda revisar todos los datos, hacerlo rápidamente, usar listados y gráficas, usar el sentido común y la experiencia.

Por último, aunque existen algunas técnicas para determinar datos sospechosos, todavía no se cuenta con un sistema experto que considere el conocimiento del comportamiento global de los contaminantes, características de los instrumentos, experiencia y que juzgue la validez de un dato.

Por lo cual se recomienda la revisión de datos manual, apoyada en técnicas algorítmicas, con un equipo de técnicos con experiencia, iniciativa y sentido común, evitando la dependencia en la evaluación y aceptación de datos automática.

CAPITULO V

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: MUESTREO DE PARTÍCULAS EN SUSPENSION PM 10 EMPLEANDO MUESTREADORES DE ALTO Y BAJO VOLUMEN.

A continuación desarrollaremos el procedimiento empleado para el muestreo de partículas de tamaño menor o igual a 10 micras, PM₁₀ (2)

Dichos análisis son de rutina y fueron realizados (hasta la fecha) como parte de mi trabajo profesional en la empresa ENVIROLAB PERÚ S.A.C.

En la actualidad contamos con dos tipos de muestreadores de partículas, de Alto Volumen, High Vol y de Bajo Volumen, Low Vol, ambos del tipo de muestreo activo y con aprobación de la EPA como Métodos Manual de Referencia, RFPS-1287-063 y RFPS-0694-098, respectivamente(11, 12).

El contar con estos equipos con tecnología de punta nos permite satisfacer todos los requisitos de aseguramiento y control de calidad, con el fin de brindar el servicio a las empresas que lo requieran, como parte de su programa de monitoreo o auditorias.

5.1 RESUMEN DEL MÉTODO

El método de referencia se encuentra en el Apéndice J 40 CFR Parte 50 (EPA).

Los equipos de muestreo diseñados y aprobados para el muestreo de material particulado en suspensión con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 micras (PM_{10}) sobre un período de muestreo de 24 horas, funcionan como se indica a continuación.

El principio es que un muestreador de aire aspire aire del ambiente a una razón de flujo constante, a través de un dispositivo de ingreso diseñado especialmente, donde el material particulado en suspensión es inercialmente separado en una o más fracciones de tamaño cercanos al rango de tamaño PM_{10} . Luego este es colectado sobre un filtro en todo el período de muestreo especificado.

Cada filtro es pesado (después del período de equilibrio de la humedad) antes y después de su uso para determinar el peso neto(masa) ganado debido al PM_{10} colectado. El volumen total de aire muestreado, medido a temperatura y presión ambiente actuales, es determinado de la medición del flujo y el tiempo de muestreo. La concentración de masa de PM_{10} en el ambiente es calculada como el total de masa de las partículas colectadas dividido entre el volumen de aire muestreado, y es expresado en microgramos entre metro cúbico actual. En caso de trabajos en altura, como los efectuados en centros mineros de nuestro país, es recomendable, hacer los cálculos de corrección del volumen de aire muestreado a condiciones de referencia (25 °C y 101.3 kPa), usando la presión y temperatura ambiente promedio durante el período de muestreo.

5.2 EQUIPOS Y MATERIALES

5.2.1 Muestreador de Aire de Alto Volumen (Hi Vol), partículas PM 10

Marca Graseby Andersen con controlador de flujo volumétrico. Método de Referencia EPA RFPS-1287-063. Consta de :

- Cabezal de muestreo. Es un muestreador que hace la separación inercial de partículas dentro del cabezal de muestreo, en un rango de flujo de muestreo de 40 pie^3/min ($1.13 \text{ m}^3/\text{h}$) a través de su entrada circular. El diseño simétrico asegura que no interfiera la dirección del viento durante el muestreo, así mismo que sea independiente de la velocidad del viento en un rango de 0-36 km/h.

Las partículas son aceleradas a través de 9 boquillas. Debido a su elevada inercia, las partículas con tamaño aerodinámico mayor a 10 micras, impactan en una placa cubierta de grasa. Las partículas menores a 10 micras, son acarreadas verticalmente hacia arriba por el flujo de aire, y hacia abajo por 16 tubos Venturi hasta el filtro de fibra de cuarzo de 8" x 10" donde las partículas son recolectadas.

Las partículas gruesas son retenidas en la cámara de impacto por medio de la grasa, hasta que se remuevan con la limpieza de la placa.

- Controlador de Flujo Volumétrico (VFC), es el dispositivo que asegura que el flujo de aire que pasa a través del cabezal permanezca en el rango de $1.13 \text{ m}^3/\text{h}$. Consiste en un Venturi dimensionado que controla el flujo de gas. El vacío es proporcionado por un motor de flujo abajo del Venturi. El control de flujo es realizado restringiendo y acelerando el flujo de aire a través del Venturi. En algún punto en el flujo, la velocidad del aire iguala la velocidad del sonido, y el flujo crítico se logra.

- Soporte para el filtro: Consiste en un cuerpo con forma troncocónica, en cuya base se sitúa una rejilla metálica sobre otras dos para tener suficiente resistencia mecánica a la depresión que ha de soportar.
- Sistema de aspiración: consiste en una canalización que partiendo de la base inferior del filtro pone a este en comunicación con la aspiración de un equipo motobomba de vacío. Su caudal está comprendido entre 40 y 60 metros cúbicos por hora. Motor de succión con escobillas, 220 V, 0.6 hp.
- Temporizador mecánico de siete días. Para la programación del tiempo de muestreo.
- Manómetro diferencial de agua. Para medir la caída de presión a través del filtro.

5.2.2 Muestreador de aire de Bajo Volumen (Low Vol), PM 10.

El muestreador de bajo volumen es de la marca Rupprecht & Patashnick (R & P) modelo Partisol FRM 2000. Método de referencia de la EPA , RFPS-0694-098.

El sistema de muestreo está compuesto de un único módulo de operación y tiene conexiones para sensores de presión y temperatura. El módulo contiene no solamente el cabezal de ingreso de muestra (PM₁₀ o PM_{2.5}) y el mecanismo de intercambio de filtros de 47 mm, si no también un microprocesador que almacena los datos y activa el sistema de control de flujo y la bomba de aspiración.

Como en el caso de muestreadores de alto volumen los filtros deben acondicionarse previamente. El flujo de muestreo de es 16.7 l/min (1 m³/h).

- Sistema de flujo. El flujo es controlado a través del microprocesador por un sistema de válvulas solenoides y según el programa definido por el usuario. Posee un sensor de flujo másico el cual ajusta el flujo de aire que pasa por el filtro impulsado

por la bomba de vacío y además posee un acumulador que minimiza las pulsaciones del mismo.

- Microprocesador . El Partisol 2000 es controlado por un microprocesador equipado con una batería , reloj de tiempo real y memoria almacenamiento de datos. El software permite visualizar la data, programar el instrumento y los parámetros de operación.

Para ver con más detalles la operación del instrumento ver el manual del Partisol.

5.2.3 Filtros de captación

Los filtros para ambos tipos de muestreadores difieren en tamaño y naturaleza.

- Muestreo de Alto Volumen: Filtros de fibra de cuarzo. De dimensiones 8" x 10".
- Muestreo de Bajo Volumen: Filtros de membrana de 47 mm de diámetro.

5.2.4 Porta filtros

- Sobres manila (hojas de cuarzo)
- Caja Petri (filtros de 47 mm)

5.2.5 Ambiente o Sala de Balanza

A condiciones de Humedad controlada (cercano a 50% de humedad relativa constante con una precisión de + 5%) y temperatura controlada (entre 15 y 30°C con una variación de + 2°C durante el período de equilibrio.

5.2.6 Balanza Analítica.

Sensitividad al 0.1 mg.

5.2.7 Termo higrómetro.

Para el registro de la temperatura y humedad relativa en la sala de pesado.

5.3 PROCEDIMIENTO

5.3.1 Pre- Muestreo

Entre las actividades del Pre-muestreo tenemos:

5.3.1.1 Determinación del sitio de muestreo.

El primer objetivo del monitoreo es la selección del sitio o sitios de muestreo donde la colección de partículas es representativa del área muestreada. Los criterios básicos se muestran en el cuadro N° 5.1.

5.3.1.2 Fijar la dirección predominante del viento.

Se puede basar en información o datos recientes de estaciones meteorológicas del SENAMHI, cercanas al área en estudio. Existen boletines a disposición del usuario en la biblioteca de esta institución o en su página web. Además se recomienda hacer mediciones meteorológicas el mismo día de muestreo, o días antes para confirmar los datos y sustentar los resultados encontrados. Dentro de los parámetros tenemos: temperatura ambiente, humedad relativa, presión, que acompañan a los de dirección y velocidad del viento.

En el presente informe presentaremos resultados de muestreo realizado a una empresa de la zona industrial del Callao.

Cuadro N° 5.1
Criterios mínimos para la ubicación del muestreador de partículas

Escala	Altura sobre el suelo, metros	Distancia de estructuras de soporte, metros		Otros criterios
		Vertical	Horizontal	
Micro	2 a 7	>2	>2	1. Debe estar a >20m de árboles. 2. La distancia del muestreador a obstáculos(edificios), debe ser dos veces la altura y el obstáculo proyectarse sobre el muestreador 3. Debe tener flujo de aire libre 270° alrededor de la entrada al muestreador. 4. No debe estar cercano a chimeneas de hornos o incineradores. 5. Espacio a carreteras depende del trafico(ver 40 CFR 58 Apéndice E)
Media, urbana y regional	2 a 15	>2	>2	

5.3.1.3 Determinación del número de estaciones de muestreo.

Está en función del alcance del estudio. El número mínimo de estaciones de muestreo es de dos. Se denominan en posición Barlovento, que se refiere a la zona de no influencia de las fuentes de emisión de partículas y gases (en contra de la dirección del viento) y el otro punto está en posición Sotavento, el cual se encuentra a favor de la dirección del viento con relación a las fuentes emisoras.

El número de estaciones de muestreo puede ser mayor si se quiere conocer la dispersión de las partículas con la distancia o se desea cubrir una gran área de influencia y determinar las zonas de mayor concentración y por tanto de mayor riesgo.

5.3.1.4 Seguridad del personal de muestreo - Equipos.

En este punto se refiere a la seguridad de protección personal, contra riesgos de accidentes, asaltos, y otros similares. Es importante tener en cuenta la ubicación en las alturas, de los equipos de muestreo, debe ser segura, con fácil acceso. Es norma de seguridad velar por la integridad física del personal y del equipo de muestreo. Además se debe contar con fuente de energía, cercana al sitio de muestreo elegido.

El responsable del muestreo debe tener la capacidad de hacer las coordinaciones respectivas, con el representante que designe la empresa en estudio.

5.3.1.5 Inspección visual de los filtros

Antes de cada muestreo es necesario inspeccionar visualmente los filtros para detectar defectos que puedan atentar contra la buena captación de las partículas.

Los principales defectos son:

- Agujeros. Esto se puede visualizar cuando se observa un brillo de luz cuando lo reflejamos contra una fuente de luz blanca o un punto negro si lo vemos sobre una superficie negra.
- Pérdida de material. Cualquier material adicional que represente una pérdida de partículas del filtro debe ser removida mediante un pincel fino antes de la pesada inicial.
- Decoloración. Cualquier decoloración visible que indique contaminación.
- No uniformidad del filtro. En la apariencia del filtro se observan diferentes grados de porosidad cuando se observa sobre una superficie blanca iluminada.

Los filtros deben numerarse para que sean trazables y fáciles de identificar. Se puede usar un marcador que no se disperse en la superficie (tinta seca).

5.3.2 Determinación Gravimétrica

Los filtros deben manipularse con mucho cuidado, con pinzas o usar guante de vinilo(que no contengan talco). Esto se aplica tanto a su manipulación en la sala de pesado como en el campo.

Para análisis de metales en filtros evite usar pinzas de metal. Se recomienda el empleo de pinzas de plástico.

Evite tocar con los dedos el área del filtro expuesta de muestreo.

5.3.2.1 Pesada inicial de los filtros

- Los filtros deben acondicionarse a temperatura y humedad ambiente (a >50% HR y en el rango de 15-35°C). Esto se puede alcanzar colocando los filtros en gabinetes desecadores que contienen silica gel. Se tienen que dejar por lo menos 24 h.
- Antes de la pesada de los filtros se verifica la lectura de las balanzas con pesas calibradas (trazabilidad NIST). Se emplean pesas de 1 g. Para filtros de cuarzo de alto volumen y de 100 mg para filtros de bajo volumen. Se anota en el cuaderno de registro de la balanza.
- A continuación pesar cada filtro y dejar que estabilice la lectura. Esto puede durar de 2 a 4 minutos. Anotar los pesos en el cuaderno(hojas) de registro de pesos de filtros.

Luego se guardan en sobres manila para el caso de filtros de alto volumen, cubiertos por ambos lados con hojas blancas. Los filtros de bajo volumen se guardan en su portafiltros.

- Pesar un filtro adicional que hace la función del blanco de campo. Se lleva al lugar de muestreo pero no es expuesto al ambiente, se mantiene dentro de su porta filtros.

5.3.2.2 Pesada final de los filtros

- Los filtros que retornan del campo se deben verificar que estén plenamente identificados (número de filtro, lugar de muestreo o cualquier otra información que se debe anotar en la cadena de custodia).
- Se procede a acondicionarlos tal como se hizo para determinar el peso inicial, es decir a equilibrarlo en un desecador durante 24 horas. También se incluye el filtro de blanco de campo.
- Se determina finalmente el peso final, anotando en el cuaderno de registro de pesos, la sigla del analista, la fecha de pesada, la verificación de la calibración de la balanza con pesas calibradas, como parte del control de calidad. También se incluye el filtro de blanco, y se determina su desviación.

5.3.3 Muestreo

Se sigue las instrucciones dadas por el fabricante del equipo de muestreo.

5.3.3.1 Muestrador de Alto Volumen (Andersen)

- Transportar con mucho cuidado el muestrador al lugar de muestreo elegido. La caseta del muestrador puede estar empernada o sujeta, asegurada a la plataforma de muestreo. Se ensambla el cabezal o entrada del muestrador.
- Revisar los cables de alimentación, manómetros, etc.

La fuente de alimentación debe estar entre 200 a 220 volts.

- Tener a la mano el filtro de fibra de cuarzo prepesado e identificado y llenar la hoja de datos de campo.

Revise los filtros si poseen agujeros, defectos u otras irregularidades, si es así cambie por otro filtro no defectuoso. Es importante llevar al campo uno o más filtros adicionales al número de muestreo a realizar en caso ocurra cualquier percance.

- Insertar el filtro en el cartucho del filtro. Previamente revisar si todos los cuatro pernos con nuez están completos y limpiar la superficie del cartucho del filtro (malla) de toda partícula adherida. Se coloca la hoja del filtro de cuarzo prepesado por la parte rugosa del filtro, en el bastidor, sujetando suavemente y ajustando sin llegar a tensionar mucho los pernos de ajuste sobre el soporte del filtro. Cubrir con la tapa de protección el cartucho del filtro.
- Instalar el cabezal de ingreso selectivo de las partículas, el motor y el colector bastidor del filtro.
- Colocar el cartucho del filtro sobre la malla del bastidor, y asegurar con los pernos suavemente, sin presionar demasiado la empaquetadura del cartucho del filtro.

Se ajusta los pernos opuestos en diagonal para ejercer presión uniforme sobre el filtro para no llegar a dañar o romper el filtro.

- Abrir la caseta y anotar el valor inicial del contómetro.
- Revisar si el manómetro diferencial marca el nivel cero de altura, desnivel de las columnas de agua o si es necesario rellenar. De ser así instalar el manómetro en su posición respectiva.
- Programar el timer mecánico para un tiempo de muestreo de 24 horas. Si no es así, anotar la hora de inicio del muestreo.
- Conectar la fuente de alimentación al equipo y encenderlo. Dejar operar cinco minutos, para que establezca el flujo de muestreo, luego anotar el valor del diferencial de altura del manómetro (en pulgadas de agua) para el flujo inicial y anotar el valor del contómetro y la hora de inicio y demás datos en la hoja de campo.

- Registrar la temperatura y presión ambiental promedio durante el muestreo. Estos datos se obtienen de la estación meteorológica.
- Antes de concluir el periodo de muestreo, anotar la altura diferencial (cálculo del flujo de muestreo final) y el tiempo de muestreo en la hoja de datos de campo, apagar el equipo o si ha sido programado el timer se apagará automáticamente.
- Anotar las observaciones de las condiciones alrededor del sitio de muestreo y cualquier actividad inusual que pudiese afectar el muestreo.
- Transportar el cartucho del filtro a un área protegida y retirar el filtro con mucho cuidado y empleando guantes. Doblar el filtro por la mitad y por la cara con las partículas colectadas y entre dos hojas blancas guardar en sobre manila. Se recomienda un porta filtro o una caja para no dañar el filtro durante el transporte hacia el laboratorio.

5.3.3.2 Muestreador de Bajo Volumen . Partisol FRM 2000

- Instalar los componentes del muestreador, cabezal de ingreso y selección de partículas, tubo de muestreo y adaptador recto, sensor de temperatura. Para mas detalles ver manual de operación del instrumento.
- Abrir el mecanismo de intercambio de filtros y jalar hacia delante del asidero manual y entonces el dispositivo caerá y lo tendremos en posición abierta. Retirar el porta cassette del filtro con el cassette (sin filtro) instalado y que siempre deberá estar instalado para prevenir la deposición de partículas sobre el sistema de succión y pueda causar averías al mismo.
- Instalar el filtro de colección previamente pesado y codificado (anotar el nombre de la estación y el numero del filtro correspondiente en la hoja de datos de campo). Colocar el filtro sobre el porta filtro metálico rectangular e instalarlo sobre la

plataforma del filtro. Cerrar el mecanismo llevando hacia atrás hasta la posición inicial.

- Conectar el equipo a la fuente de poder(220 voltios). Se recomienda el uso de estabilizador de voltaje.
- Encender el instrumento y luego de su verificación interna, el estado (Stat) en la pantalla principal debe ser “DONE”.
- Para editar el tiempo de muestreo, verificar previamente la fecha y hora actual. Si no es así, editar, mediante la tecla <F1: Edit>, ingresamos al modo Editar, las datos actuales. Para confirmar y guardar en la memoria presionamos la tecla <ENTER>. El tiempo de muestreo generalmente es de 24 horas.
- El flujo de muestreo será de 16.7 l/min que se puede visualizar en la pantalla, así como también la temperatura y presión ambiental. Verificar estos datos con un termómetro y barómetro calibrados. Anotar en la hoja de datos de campo. El instrumento grabará estos datos y utilizará los valores promedio para el cálculo del volumen de muestreo a condiciones estándar.
- Iniciar el muestreo, presionando la tecla <F4: Run/Stop>. Si se programa para unos minutos después de la hora actual el estatus de la pantalla aparecerá en modo WAIT(espera). Culminado el tiempo de espera enciende la bomba de succión y aparece en modo RUN.
- Al final del período de muestreo, el modo de operación está modo STOP. También se visualiza el tiempo de muestreo(horas), el volumen total de muestreo(m³), que está corregido a condiciones estándar (25 °C y 760 mm Hg), el flujo promedio de muestreo, la temperatura y presión promedio que también se registran en la hoja de datos de campo.

- Finalmente retirar el filtro de muestreo, y colocado en su cassette guardar en el porta filtros. Luego se transporta al laboratorio para su determinación gravimétrica y posteriores análisis(metales).

5.3.4 Post muestreo

Dentro de las actividades de post muestreo, se consideran la etapas de pesada final del filtro que está detallada en la sección 6.3.3.2.

Los cálculos del flujo y volumen de muestreo para los equipos de alto volumen se detallara en la sección de cálculos, porque también forma parte de la rutina de muestreo.

El mantenimiento de los equipos de muestreo es muy importante dentro del aseguramiento y control de calidad, este involucra la adecuada limpieza y verificación de la calibración de los flujos de muestreo, y en el caso del Partisol además, el sensor de temperatura y presión.

Esto después del muestreo y antes del próximo a realizar.

5.4 CÁLCULOS

Todos los resultados de concentración PM 10 se expresan en microgramos por metros cúbicos estándar($\mu\text{g}/\text{m}^3$ std). Estas condiciones de referencia son 298 °K(25°C) y 760 mm Hg.

Los datos necesarios para calcular el contenido de partículas, son el peso inicial y final del filtro(después del muestreo)y el flujo de muestreo a condiciones estándar.

5.4.1 Cálculos del flujo operacional de muestreo.

5.4.1.1 Muestreadores de bajo volumen , Partisol.

El Partisol opera a un flujo de muestreo de 16.7 l/mn(1 m³/h).

El medidor de flujo másico está calibrado a una temperatura de 0°C y presión de 1 atm(1013.2 mbar o 760 mmHg). El microprocesador calcula el correcto flujo másico empleando la siguiente fórmula:

$$Q_{STP} = Q_{vol} \times \frac{273.15}{T_a + 273.15} \times Pa \quad (6.1)$$

Donde: Q_{STP} = Punto de ajuste de control del medidor de flujo másico(0°C y 1 atm)

Q_{vol} = Punto de ajuste del flujo volumétrico(16.7 l/min).

T_a = temperatura ambiente(°C) promedio medido por el sensor de temperatura montado en el muestreador,

P_a = presión ambiente promedio medida por el sensor de presión montado en el muestreador(atm)

5.4.1.2 Muestreadores de alto volumen, VFC, Andersen.

Estos muestreadores cuentan con una tabla de Flujos, calibrados a diferentes temperaturas y presión barométrica. Para determinar el flujo es necesario tener como datos la presión barométrica ambiente (P_a), en mm Hg o In Hg, y temperatura ambiente(T_a), °F o °C.

Leer la presión diferencial promedio del filtro (P_{fa})en el manómetro en pulgadas(In) o mm Hg

$$P_{fa} = (P_{fi} + P_{ff})/2 \quad (6.2)$$

Calcular la razón de presiones

$$P_o/P_a = (1 - P_{fa}/P_a) \quad (6.3)$$

Luego determinar en la tabla o interpolar si es necesario el flujo ajustado a las condiciones ambientales(Q_a) a la T_a , P_o/P_a .

Donde: Pfi = presión diferencial inicial del filtro, mmHg o In Hg
 Pff = presión diferencial final del filtro, mm Hg o In Hg
 Pa = presión barométrica ambiental promedio, mm Hg o In Hg
 Ta = temperatura promedio ambiente, °C o °F
 Pf y Pa deben tener las mismas unidades

5.4.2 Corrección del flujo operacional a condiciones de referencia estándar.

5.4.2.1 Muestreadores de Bajo Volumen

$$Q_{std} = Q_a (P_a/T_a) (298/760) \quad (6.4)$$

Donde:

Qstd= razón de flujo promedio a condiciones de referencia, std, m³/min

Qa = razón de flujo ajustado a condiciones del lugar de muestreo, m³/ min

Pa = presión ambiente barométrica promedio del lugar de muestreo, mm Hg

Ta = temperatura ambiente promedio del lugar de muestreo. °K

298 = temperatura referencia estándar, °K

760 = presión barométrica de referencia estándar, mm Hg

Para muestreadores de bajo volumen el flujo de muestreo es programado y ajustado 16.7 l/min en forma automática.

5.4.3 Cálculo de volumen estándar de aire muestreado

$$V_{std} = Q_{std} \times t \quad (6.5)$$

Donde: V std = volumen estándar, m³ std

t = duración muestreo, minutos

En el caso de los muestreadores de bajo volumen, Partisol, el microprocesador efectúa los cálculos y muestra en pantalla el valor del volumen estándar muestreado y el tiempo total de muestreo.

5.4.4 Cálculo del peso neto de la muestra en el filtro

$$W_n = W_f - W_i \quad (6.6)$$

Donde: W_n = peso neto de la muestra en el filtro después del muestreo, g

W_f = peso final del filtro mas la muestra colectada, g

W_i = peso inicial del filtro, g

5.4.5 Calculo de la concentración de PM 10

$$PM\ 10 = (W_n) (10^6) / V\ std \quad (6.7)$$

Donde: $PM\ 10$ = concentración de PM 10, $\mu g / m^3\ std$

106 = conversión de gramos a microgramos

Figura 5.1
Muestreador de
Partículas,
PM10, de Alto
Volumen
Andersen
(High Vol)

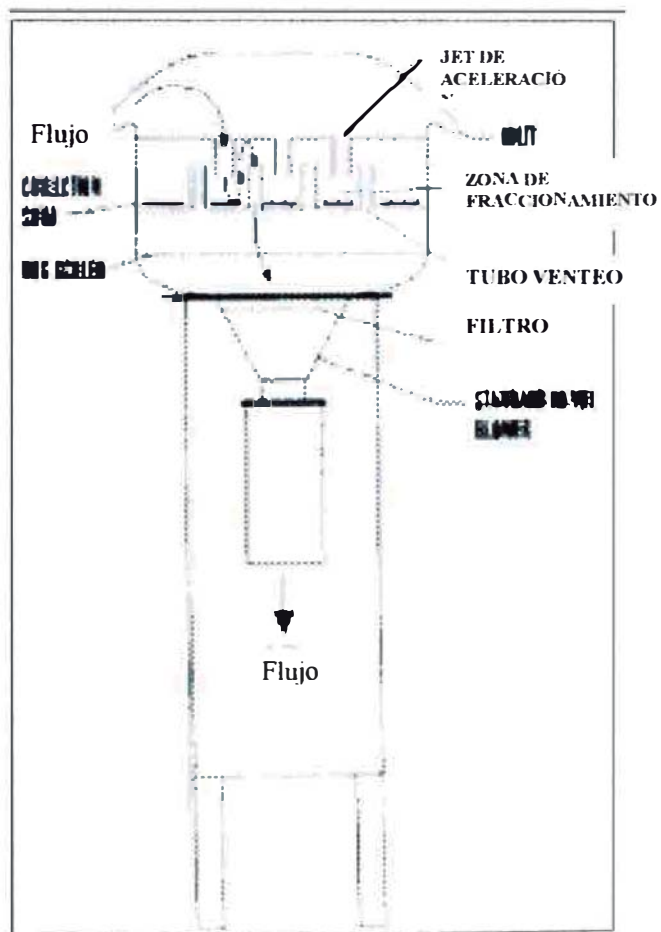


Figura 5.2 Esquema del
 Muestreador de Alto
 Volumen, PM 10, cabezal de
 ingreso de muestra.

Figura 5.3 Muestreador de Partículas de Bajo Volumen (Low Vol) Partisol FRM 2000

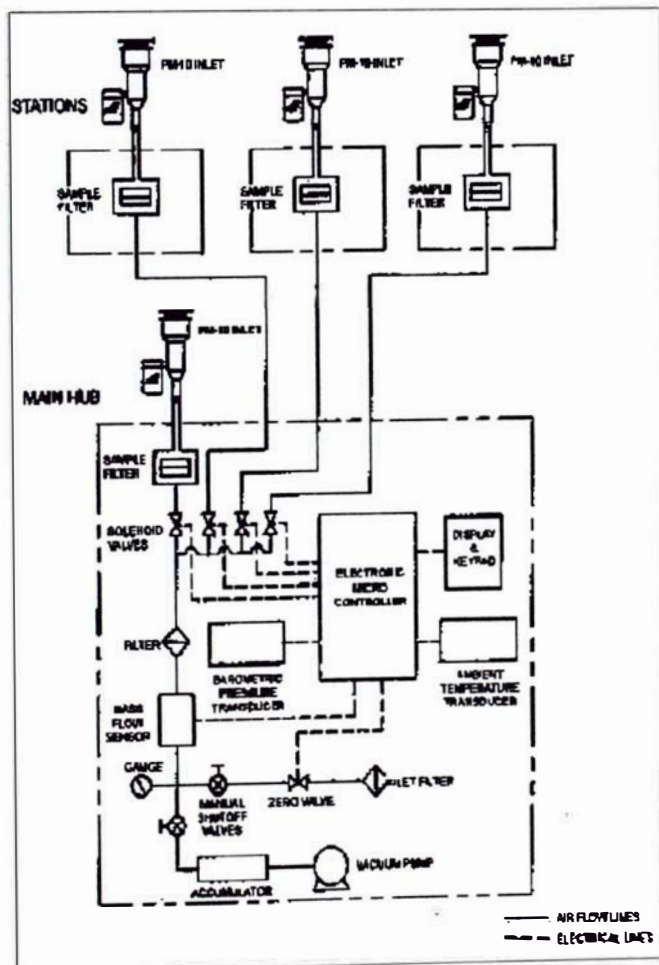
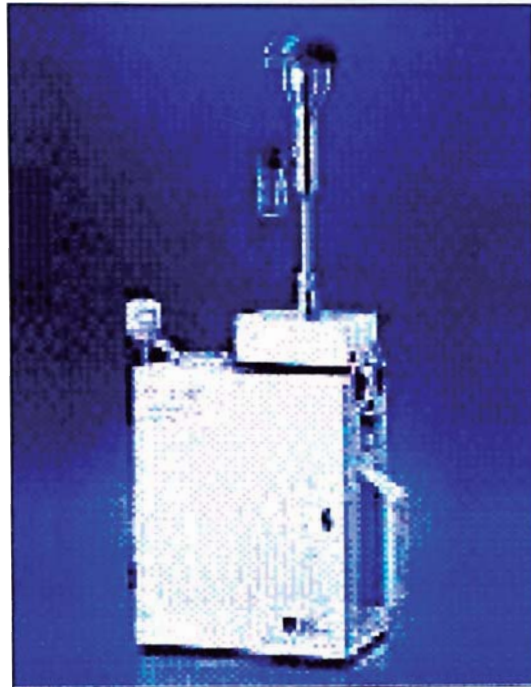


Figura 5.4 Esquema del flujo para Partisol FRM 2000

CAPITULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la parte final de este capítulo se muestra los resultados de partículas PM 10, correspondientes a la empresa A, que se dedica a la elaboración de llantas. La planta se ubica en la zona industrial del Callao.

La finalidad de presentar estos resultados es complementar la teoría y concluir con la importancia de estos muestreos, si se cuenta con base legal o límites permisibles.

Para mantener la confidencialidad y buen manejo de los resultados se ha omitido los nombres de la empresas y se le ha identificado con letra A.

Estos muestreos son parte del programa de monitoreo de la calidad del aire, implementados por las empresa, dentro de su Sistema de Gestión Ambiental y efectuados por el graduando como parte de su labor profesional en la empresa Envirolab Perú S.A.C.

Como ya se menciona en capítulos anteriores, en lo que respecta a los objetivos del muestreo atmosférico, es caracterizar el ambiente cercano a estas empresas. La escala del monitoreo es a nivel micro, es decir las estaciones se encuentran ubicada dentro del área de radio no mayor de 500 m. Se debe resaltar que se encuentra viviendas

frente a la planta en estudio, en dirección noreste (NE), que representan la población sensible al aporte de partículas provenientes de sus fuentes de emisión.

Se ha identificado tres fuentes de emisión puntuales, 02 calderas y 01 colector de partículas, además de las fuentes móviles como son los vehículos, de carga liviana y pesada, que circulan por las avenidas periféricas a la planta, como las que contribuyen a la contaminación por partículas en dicha zona.

El periodo de monitoreo abarca 4 muestreos trimestrales al año. En lo que va del año 2003 se han realizado hasta la fecha, 3 monitoreos.

Se han determinado y seleccionado tres estaciones de monitoreo, teniendo en cuenta la ubicación de las fuentes puntuales y móviles, y además considerando el régimen de vientos de la zona, que en la ciudad de Lima proviene del S-SW. Una estación a barlovento, en relación a las fuentes de emisión, y dos a sotavento a las fuentes de emisión (Ver cuadro 6.1).

Cuadro N° 6.1
Identificación de las estaciones de muestreo

Estación N° 1	Lugar de Muestreo	Coordenadas UTM	Posición
E-1	300 m al norte de chimeneas	0272817 N 8667882 E	Sotavento
E-2	400 m al NE de colector	0272906 N 8667861 E	Sotavento
E-3	100 al S de chimeneas, jardines	0272759 N 8667704 E	Barlovento

Los muestreos se realizaron en los meses de febrero, mayo y agosto del 2003.

Se emplearon muestreadores de bajo volumen Partisol y el periodo de muestreo fue de 24 horas. Además se instaló una estación meteorológica portátil marca Davis, para registrar los parámetros de velocidad y dirección del viento, temperatura, presión ambiental y humedad relativa.

Cuadro N° 6.2
Resultados de PM 10 correspondientes al mes de febrero

Fecha muestreo	Estación N°	Tiempo muestreo(h)	PM 10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
03/02/04	E-1	24	38
03/02/04	E-2	24	83
03/02/04	E-3	24	38

Cuadro N° 6.3
Resultados de PM 10 correspondientes al mes de mayo

Fecha muestreo	Estación N°	Tiempo muestreo(h)	PM 10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
03/05/29	E-1	24	79
03/05/29	E-2	24	104
03/05/29	E-3	24	81

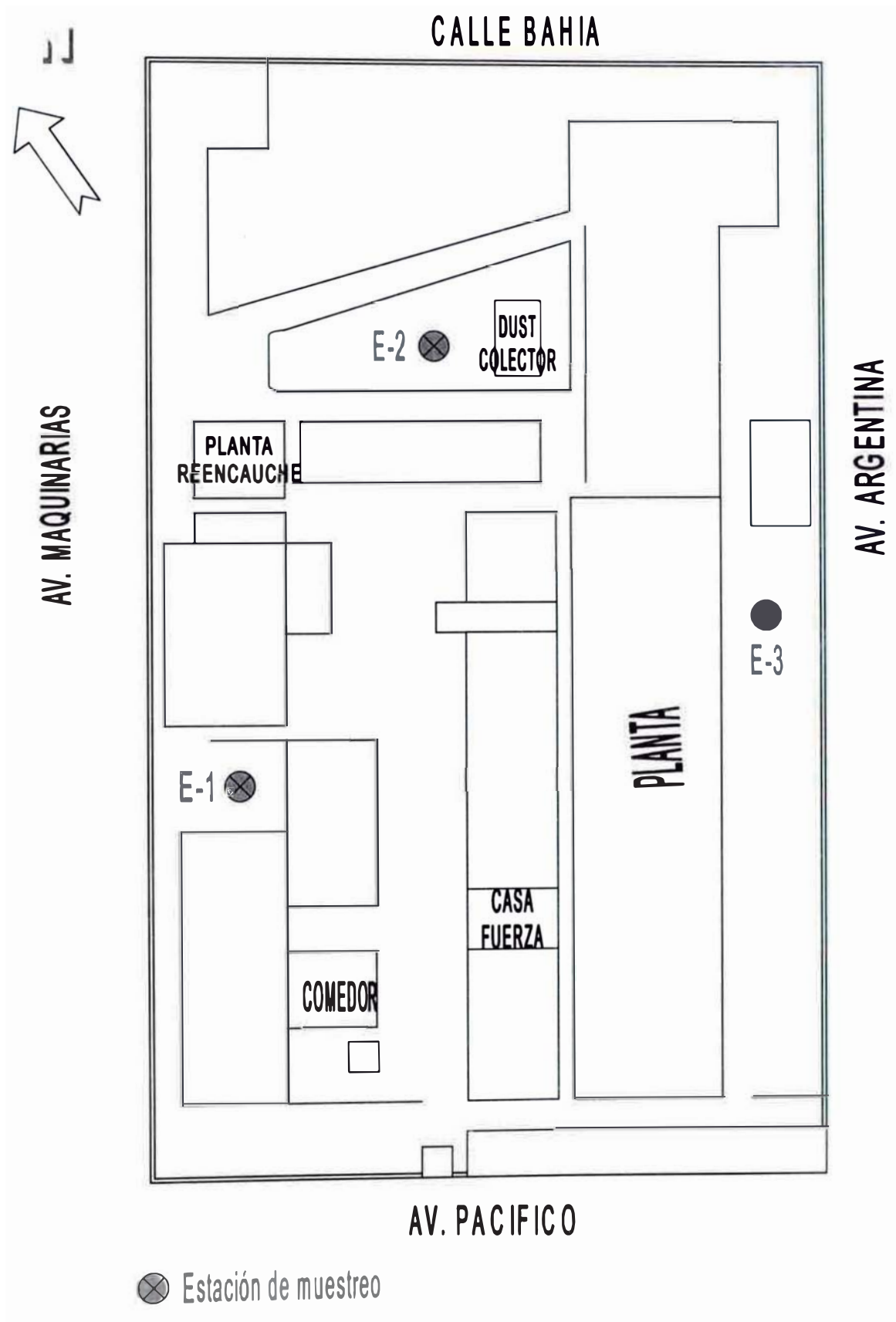
Cuadro N° 6.4
Resultados de PM 10 correspondientes al mes de agosto

Fecha muestreo	Estación N°	Tiempo muestreo(h)	PM 10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
03/08/11	E-1	24	54
03/08/11	E-2	24	62
03/08/11	E-3	24	53

Cuadro N° 6.5
Resultados de la medición de parámetros meteorológicos en los tres muestreos

Fecha muestreo	Dirección predominante del viento	Velocidad del Viento(m/s)	Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)	Presión barométrica mm Hg	Humedad Relativa (%)
03/02/04	S-SW	0.8	19	758	54
03/05/29	S	1.5	16	758	62
03/08/11	S	1.1	18	757	79

Figura N° 6.1 Croquis de ubicación de las Estaciones de Muestreo



6.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La concentración de partículas alcanza valores altos en el mes de mayo(invierno), mientras que los valores mas bajos son encontrados en febrero(verano), siguiéndole en orden creciente agosto(invierno).

Haciendo el análisis de los resultados por cada estación o punto de muestreo (ver figura 6.1), los valores de PM 10 mas altos pertenecen a la estación, E-2, en los tres muestreos. Cabe mencionar que esta estación esta ubicada a 100 m del colector de partículas (sistema de tratamiento), lo cual indica que es la fuente principal de contaminación por partículas. Las partículas en todos los muestreos, presentan un aspecto y consistencia sustuosa de color negro, que llegan incluso hasta sedimentar en el suelo.

En cuanto a las estaciones E-1 y E-3(que esta en dirección norte de E-1) presentan valores similares, lo cual se justifica por la dirección predominante del viento en dirección S-SW, que es donde se encuentra la estación E-2, lo cual reafirma lo anterior mencionado al respecto.

También se debe mencionar que existe tránsito fluido de vehículos de transporte pesados por la Avenida Industrial, que contribuyen a la presencia de partículas que se refleja en las concentraciones encontradas en la estación E-3.

Figura 6.2
Resultados de partículas por día de muestreo

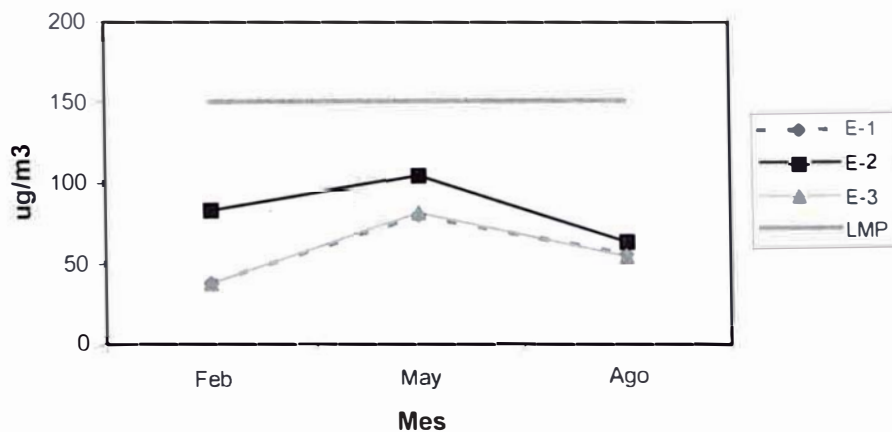
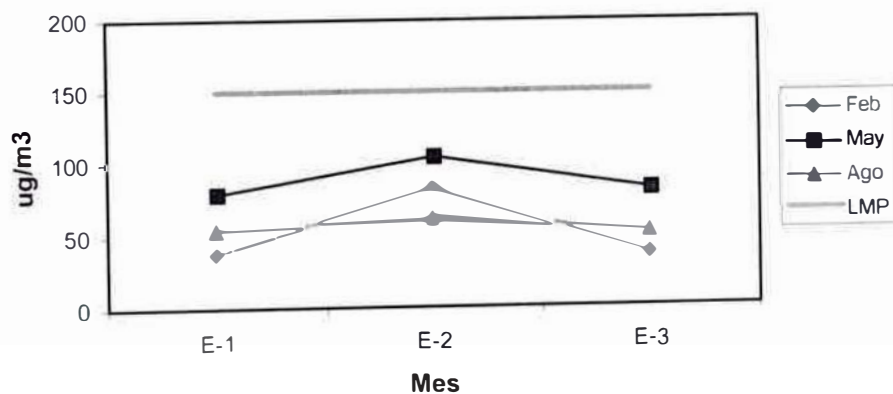


Figura 6.3
Resultados de partículas PM10 por estacion de muestreo



LMP: Limite máximo permisible, 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a condiciones estándar (Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad de Aire, Anexo 1, DS 074-2001-PCM).

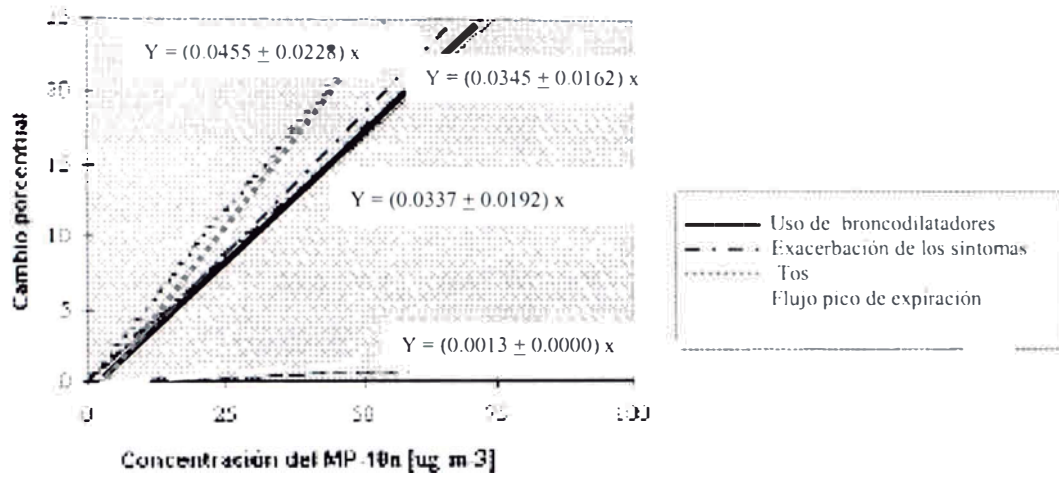
Todos los resultados se encuentran por debajo del LMP de referencia.

Sin embargo esto no significa que no presenten ningún riesgo a la salud. Para este fin la OMS no propone valores guías, puesto que considera que no se puede

establecer un nivel umbral, sino el uso de gráficos que establece el riesgo aceptable

- para un tipo de defecto en el que se considere el riesgo.

Figura 6.4
Cambio porcentual en los efectos sobre la salud con PM 10



CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

- Los criterios para el monitoreo atmosférico consisten en establecer la estrategia de monitoreo (objetivos del monitoreo, el área de influencia, parámetros ambientales, numero y sitios de muestreo); la metodología de monitoreo y análisis.
- El aseguramiento de control de calidad de los datos del monitoreo nos permite obtener resultados confiables bajo procedimientos normalizados de operación, calibración y validación; así mismo depende de los objetivos del monitoreo y de los recursos disponibles.
- Los resultados del monitoreo trimestral (febrero, mayo y agosto) de partículas totales en suspensión de tamaño menor o igual a 10 micras, PM 10, correspondientes al año 2003 de la empresa considerada en el presente informe (ubicada en la Av. Argentina, zona industrial del Callao) no sobrepasan el limite máximo permisible.

Dentro de la planta la principal fuente de emisión de partículas es el sistema de colección de polvos; los mas altos valores de partículas se encontraron en la estación de monitoreo cercanos a este sistema.

En la época de invierno (mayo), la atmósfera es estable, la capa de inversión se encuentra a baja altura lo cual no permite una gran altura de elevación de las partículas obteniéndose las mayores concentraciones en esta temporada. Mientras que en el verano la masa de aire es mas caliente a nivel de la superficie, la atmósfera es inestable y entonces se eleva a una mayor altura que en el caso anterior consiguiendo dispersar las partículas, y en consecuencia disminuye la concentración de partículas.

7.2 RECOMENDACIONES

- La inclusión de los criterios del monitoreo atmosférico en el curso de Química Ambiental, proporcionara al químico egresado de la facultad de Ciencias una mayor competencia en el campo ambiental, satisfaciendo las exigencias de los laboratorios de servicios privados, públicos, investigación, y de las mismas empresas del sector industrial, que se dedican al control ambiental.
- Se recomienda análisis de metales pesados, tamaño y composición química del material particulado colectado en el filtro, por técnicas tales como ICP, AA o difracción de rayos X, para poder relacionar la naturaleza de la fuente y los efectos en la salud.

GLOSARIO

METEOROLOGÍA

1. **Advección:** Transferencia de calor debida al movimiento horizontal de un flujo tal como el aire o el agua.
2. **Albedo:** Fracción o porcentaje de energía solar incidente que refleja una superficie en el espacio. Las diferentes superficies tienen diferentes valores albedo.
3. **Altura de mezcla:** Altura máxima a la cual una porción de aire puede ascender. En un diagrama adiabático, punto en el cual el gradiente vertical adiabático de la porción de aire se intersecta con el gradiente vertical ambiental.
4. **Anemómetro:** Instrumento utilizado para medir la velocidad del viento. Los dos tipos principales de anemómetros son los rotativos de cubeta y los de hélice.

5. **Anticiclón:** Sistema de alta presión. Los vientos superficiales fluyen en movimiento contrario a la dirección de las agujas del reloj alrededor de los anticiclones en el hemisferio sur.
6. **Balance térmico:** Se refiere al hecho de que cada año la Tierra y su atmósfera, en conjunto, descargan al espacio exterior tanta cantidad de energía como la que reciben. De otro modo, la temperatura promedio de la Tierra y su atmósfera cambiaría significativamente.
7. **Calentamiento diferencial:** Propiedad de las diferentes superficies que hace que se calienten y se enfríen a tasas distintas.
8. **Calentamiento global:** Véase efecto invernadero.
9. **Capa de mezcla:** Volumen de aire por debajo de la altura de mezcla. El tamaño de la capa de mezcla determina cuánta contaminación puede ser descargada en el aire sin causar efectos nocivos.
10. **Capa límite atmosférica:** Véase capa límite planetaria.
11. **Capa límite planetaria:** Sección de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre (generalmente a altitudes cercanas a 500-1.000 m) donde la fricción influye en el viento (también se le denomina **capa límite atmosférica**).
12. **Ciclón:** Sistema de baja presión. Los vientos superficiales fluyen en la dirección de las agujas del reloj alrededor de los ciclones en el hemisferio Sur.
13. **Conducción:** Proceso mediante el cual el calor se transfiere a través de la materia sin que se produzca la transferencia de la materia misma.

14. **Constante solar:** Cantidad promedio de radiación recibida en un punto perpendicular a los rayos del sol, ubicado fuera de la atmósfera terrestre, en la distancia media entre la Tierra y el sol.
15. **Convección:** Transferencia de calor producida por el movimiento masivo de un fluido tal como el aire o el agua.
16. **Corriente a chorro:** Bandas estrechas de vientos de alta velocidad que generalmente se encuentran entre 7 y 12 km por encima de la Tierra. Estos vientos de gran altitud ayudan a dirigir los sistemas superficiales de clima.
17. **Efecto invernadero:** Capacidad de la atmósfera (nubes, vapor de agua y en un menor grado, gases atmosféricos tales como dióxido de carbono) para absorber la radiación de onda más larga emitida por la Tierra. El efecto invernadero es un fenómeno que ocurre de manera natural y permite que la superficie terrestre se caliente más que lo que se calentaría en ausencia de la atmósfera. Algunos científicos creen que las crecientes emisiones de dióxido de carbono y metano provocadas por el hombre durante la combustión de combustibles fósiles incrementarán la magnitud del efecto invernadero, lo cual aumentará la temperatura en la atmósfera. Este fenómeno se conoce como *calentamiento global*.
18. **Gradiente vertical:** Gradiente en el cual la temperatura del aire cambia con la altura. El verdadero gradiente vertical en la atmósfera es aproximadamente -6 a -7 °C/km.
19. **Gradiente vertical adiabático húmedo:** Gradiente en el cual la temperatura de una porción de aire que contiene vapor de agua cambia con la altura por encima de su

punto de rocío. A diferencia del gradiente vertical adiabático seco, el gradiente vertical adiabático húmedo no es constante pero depende de la temperatura y la presión.

20. **Gradiente vertical adiabático seco:** Gradiente en el cual la temperatura de una porción de aire seco cambia con la altura. Porción de aire seco que se eleva en la atmósfera, se enfría en el gradiente de $9,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ y tiene un gradiente vertical adiabático seco de $-9,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$.
21. **Gradiente vertical ambiental:** Perfil real de temperatura del aire ambiental, generalmente considerado como una disminución en la temperatura con la altura (también se denomina **gradiente ambiental prevalente** o **atmosférico**).
22. **Gradiente vertical subadiabático:** Gradiente vertical ambiental que cambia a una *tasa menor* que el gradiente vertical adiabático.
23. **Gradiente vertical superadiabático:** Gradiente vertical ambiental que cambia a una *tasa mayor* que el gradiente vertical adiabático.
24. **Inestabilidad:** Característica de la atmósfera que promueve el movimiento vertical del aire.
25. **Inestabilidad condicional:** Característica de la atmósfera por la cual la capa inferior de aire se clasifica como estable y resiste el movimiento vertical del aire y una capa superior se clasifica como inestable y promueve el movimiento vertical del aire. La inestabilidad condicional ocurre cuando el gradiente vertical ambiental se enfría a una tasa menor que el gradiente vertical adiabático seco (capa estable) pero a una tasa mayor que el gradiente vertical adiabático húmedo (capa inestable).

26. **Inversión de la temperatura:** Condición atmosférica en que la temperatura se incrementa con la altitud.
27. **Inversión frontal:** Inversión que generalmente está asociada con frentes fríos y cálidos. En el avance de cada frente, el aire cálido desplaza al frío y crea una inversión que generalmente se debe al movimiento horizontal de los frentes.
28. **Inversión por advección:** Inversión basada en la superficie asociada con el flujo horizontal de aire cálido que se mueve encima de una superficie fría.
29. **Inversión por radiación:** Es la forma más común de inversión superficial que ocurre con el enfriamiento acelerado de la superficie terrestre.
30. **Inversión por subsidencia:** Tipo de inversión elevada, casi siempre asociada con sistemas de alta presión cuando el aire desciende y se calienta sobre una capa de aire más frío.
31. **Isobaras:** Líneas que conectan puntos de igual presión.
32. **Masa de aire:** Volumen de aire relativamente homogéneo con respecto a la temperatura y a la humedad, que adquiere las características de la región donde se forma y viaja.
33. **Mesosfera:** Es la tercera capa más baja de la atmósfera, que se inicia a una altitud de aproximadamente 50 km y termina a una altitud de aproximadamente 80 km por encima de la Tierra.
34. **Meteorología:** Ciencia de la atmósfera.

35. **Meteorología de la contaminación del aire:** Estudio de la forma como los procesos atmosféricos –tales como el viento y el intercambio de calor– afectan el destino de los contaminantes del aire.
36. **Radiación:** Energía que viaja en forma de ondas electromagnéticas desde una fuente, tal como el sol.
37. **Termosfera:** es la cuarta capa más alta de la atmósfera, que se inicia a una altitud de aproximadamente 80 km y termina a una altitud de aproximadamente 320 km por encima de la Tierra.
38. **Topografía:** Características físicas de la superficie terrestre tales como terreno plano o presencia de montañas y valles. La topografía influye en la manera como la Tierra y su aire circundante se calientan, así como en la manera como fluye el aire.
39. **Transductor de velocidad del viento:** Instrumento que se usa para convertir la tasa de rotación de las cubetas o hélices de un anemómetro a una señal eléctrica apropiada para el registro y/o procesamiento.
40. **Transparencia:** Calidad de la atmósfera que se refiere a la cantidad de radiación que penetra en la atmósfera y llega a la superficie terrestre sin ser agotada.
41. **Troposfera:** La capa más baja de la atmósfera, que representa cerca de tres cuartos de la masa de la atmósfera y brinda a la Tierra su clima. La troposfera es la capa más importante de la atmósfera con respecto a la contaminación del aire, ya que virtualmente toda esta contaminación es emitida dentro de la troposfera.

42. **Vientos alisios:** Vientos constantes que soplan desde las zonas de calma (30° de latitud) hacia el ecuador. Debido a la fuerza de Coriolis, los vientos alisios soplan desde el noreste en el hemisferio norte y desde el sudeste en el hemisferio Sur.
43. **Viento geostrófico:** Viento que sopla por encima de la capa límite planetaria, donde no influye la fricción. El viento geostrófico sopla paralelamente con las isobaras.
44. **Viento prevalente:** Dirección predominante desde donde sopla el viento en una ubicación específica.

CALIDAD DE AIRE

1. **Aerosol:** Suspensión de partículas sólidas, partículas líquidas o partículas sólidas y líquidas en un medio gaseoso, tienen una velocidad de caída despreciable.
2. **Aire ambiente:** Aire libre en el cual las personas, animales o materiales pueden ser expuestas.
3. **Calidad de aire ambiente:** Estado del aire ambiente indicado por el grado de contaminación.
4. **Condiciones de Referencia:** Todas las determinaciones de la calidad del aire son corregidas con referencia a una temperatura de 25°C y a una presión de $101,325$ kPa. Todas las determinaciones de contaminantes atmosféricos efluentes gaseosos están referidas al aire seco (sin humedad) y se corrigen a 25°C , 101.325 kPa y 11% de oxígeno.

5. **Contaminante del aire:** Cualquier material emitido a la atmósfera por procesos de actividades humanas o naturales, que afectan adversamente al hombre o el medio ambiente.
6. **Burbujeador:** Aparato por el cual pasa una muestra de gas a través de un medio absorbente líquido. El tubo por el cual ingresa el gas termina bajo la superficie del líquido y puede ser frito con un distribuidor que dispersa el gas uniformemente en el líquido.
7. **Emisión:** Descarga de sustancias en la atmósfera. El punto o área desde el cual tiene lugar la descarga es llamada “fuente”. El término es usado para describir la descarga y la tasa de descarga.
8. **Inmisión(termino alemán, pronunciado en ingles “eye-mission”):** Transferencia de contaminantes de la atmósfera a un “receptor”. Es lo opuesto a emisión.
9. **Limite Máximo Permissible (LMP):** Es la concentración ó grado de elementos, sustancias ó parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a un efluente ó a una emisión, que al ser excedido causa ó puede causar daños a la salud, bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente (CONAM).
10. **Método:** Método de muestreo y análisis del aire ambiental o del efluente de una fuente de emisión de contaminantes atmosféricos.
11. **Método Automatizado o Analizador:** Método para determinar las concentraciones de un contaminante del aire ambiental en el cual la recolección, el análisis y las lecturas para cada muestra se realizan automáticamente.

12. **Método Equivalente:** Método de muestreo y análisis de muestras de aire ambiental para un contaminante del aire, el mismo que ha sido catalogado como método equivalente por la Agencia de Protección del Medio Ambiente o el MEM.
13. **Método Manual:** Método utilizado para determinar las concentraciones de un contaminante en el aire o en un flujo gaseoso en el cual la recolección, el análisis y las lecturas de las muestras o una combinación de estos procesos, se realizan manualmente.
14. **Método Referencial :** Método de muestreo y análisis de muestras de aire ambiental para un contaminante atmosférico, el mismo que ha sido catalogado como método referencial por la
15. Agencia de Protección del Medio Ambiente o por el MEM.
16. **Monitoreo:** Mediciones repetidas para seguir los cambios sobre un periodo de tiempo. Mediciones regulares de niveles de contaminantes en relación a un estándar para asegurar el cumplimiento de un sistema de regulación y control.
17. **Muestreo continuo:** Muestreo, sin interrupciones a lo largo de una operación o por un tiempo determinado.
18. **NO₂ :** Bióxido de nitrógeno.
19. **NO :** Oxido de nitrógeno
20. **NO_x :** Óxidos de nitrógeno y se define como la suma de las concentraciones de NO₂ y NO.
21. **O₃ :** Ozono.
22. **SO₂ :** Anhídrido sulfuroso.

23. **HCT:** Hidrocarburos Totales.

ASEGURAMIENTO Y CONTROL DE LA CALIDAD (7)

1. **Auditoria de Sistema:** Es una revisión sistemática cualitativa in situ de las instalaciones, equipo, sistemas de entrenamiento, procedimientos, mantenimiento de registros, convalidación y administración de datos así como aspectos relacionados con la preparación de informes referidos a la garantía de calidad (GC): (a) para establecer una capacidad de medición y generación de datos de la calidad necesaria y/o (b) determinar el grado de cumplimiento del sistema GC operativo comparado con lo previsto en el Plan de Garantía de Calidad, previamente aprobado.
2. **Convalidación de Datos:** Es el esfuerzo sistemático de revisar los datos para identificar cualquier divergencia o error y eliminar o reducir los valores dudosos que garanticen al usuario la validez de la información registrada. Este proceso de selección puede realizarse en forma manual o computarizada utilizando técnicas apropiadas tales como límites de concentración de contaminantes o relaciones de parámetros para excluir los valores imposibles o improbables.
3. **Garantía de Calidad :** Es el sistema que integra los esfuerzos de varios grupos de trabajo de una organización para el planeamiento, evaluación y mejora de la calidad, con el fin de que las operaciones satisfagan las necesidades del usuario en términos económicos. En los sistemas de medición de contaminantes del aire, la garantía de calidad comprende a todas las actividades que tengan un efecto importante sobre la

calidad de estas mediciones, así como el establecimiento de métodos y técnicas para determinar esa calidad.

4. **Manual de Calidad:** Documento que especifica el sistema de gestión de la calidad de una organización
5. **Método de Ensayo No Normalizado:** Es aquel método de ensayo desarrollado por el propio laboratorio u otras partes no reconocidas. Por ejemplo métodos de ensayo publicados ó recopilados en revistas técnicas ó textos; métodos de ensayo de fabricantes de bienes tales como: equipos, Kits de ensayo, instrumentos portátiles. Un método de ensayo normalizado modificado, ampliado ó aplicado a un alcance diferente al originalmente establecido en la norma, se considera también un método de ensayo no normalizado.
6. **Método de Ensayo Normalizado:** Es aquel método de ensayo desarrollado por un organismo de normalización u otras organizaciones reconocidas nacional e internacionalmente, y que son aceptados por el sector técnico involucrado. Por ejemplo: EPA, ISO, ASTM, AOAC, APHA, INDECOPI, etc.

ESTADÍSTICA (7)

1. **Condiciones de Repetibilidad:** Condiciones bajo las que se obtienen resultados independientes, con el mismo método, sobre idénticas muestras, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, y utilizando los mismos equipos de medición, durante un corto intervalo de tiempo.
2. **Condiciones de Reproducibilidad:** Condiciones bajo las cuales los resultados se obtienen con el mismo método, sobre muestras idénticas, en laboratorios diferentes, con operadores distintos y utilizando equipos diferentes.
3. **Confiabilidad General :** Es la capacidad de un elemento o sistema para realizar con certeza una función requerida bajo condiciones establecidas para un período de tiempo definido.
4. **Confiabilidad Específica :** Es la probabilidad de que un elemento cumpla una función requerida bajo condiciones establecidas en un período de tiempo determinado.
5. **Error :** Es la diferencia entre el valor medido u observado y la mejor estimación del valor verdadero.
6. **Error Aleatorio:** Son variaciones de mediciones repetidas de naturaleza aleatoria e impredecibles en forma individual. Se asume que las causas del error aleatorio son indeterminadas o no precisables. Por lo general, se acepta que la distribución de los errores aleatorios sigue la ley normal (Gaussiano).
7. **Error Relativo:** Es aquel expresado como porcentaje del valor real o valor referencial

aceptado. Todas las estimaciones de precisión o exactitud deben indicar claramente si están expresados en sentido absoluto o relativo; esto se complica cuando el valor absoluto es en sí mismo un porcentaje como es el caso de muchos análisis químicos.

8. **Error Sistemático:** Es una desviación persistente de los resultados obtenidos a partir de un proceso de mediciones, con respecto a un nivel referencial o conocido.
9. **Repetibilidad:** Precisión bajo condiciones de repetibilidad .
10. **Representatividad de la Muestra:** Los parámetros en la muestra deben tener el mismo valor en el cuerpo de agua en el lugar y tiempo de muestreo. El cuerpo de agua debe estar mezclado totalmente en el lugar de muestreo.
12. **Reproducibilidad:** Precisión bajo condiciones de reproducibilidad .

BIBLIOGRAFIA

1. UNEP/WHO. GEMS/AIR Methodology Review Handbooks. Nairobi: United Nations Environment Programme; 1994.
 - Vol.1. Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring.
 - Vol.2. Primary Standard Calibration Methods and Network Intercalibrations for Air Quality Monitoring.
 - Vol.3. Measurement of Suspended Particulate Matter in Ambient Air.
 - Vol.4. "Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality". WHO/EOS/94.4, UNEP
2. 40 CFR (Code of Federal Regulations), Parts 50 and 58. Washington, D.C.: Protection of the Environment. National Archives and Records Administration; 1994.
3. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Washington, DC.: EPA. Volumens: I, II, IV, V.
 - Vol. I: A Field Guide to Environmental Quality Assurance. April, 1994.
 - Vol. II: Ambient Air Specific Methods (Interim Edition). April, 1994.
 - Vol. IV: Meteorological Measurements. March, 1995.
 - Vol. V: Precipitation Measurement Systems. March, 1995.
4. Compendio de Normas ISO: Environmental Management Air Quality:
 - 4225: Air Quality-General Aspects-Vocabulary 12pp. 1994.
 - 4226: Air Quality-General Aspects-Units of measurement 2pp. 1993.
 - 6879: Air Quality-Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods. 4pp. 1983.
 - TR 7708: Air Quality-Particle size fraction definitions for health-related sampling. 13pp. 1983.
 - 8756: Air Quality-Handling of temperature, pressure and humidity data. 4pp. 1994.
5. ASTM. Atmospheric Analysis; Occupational Health and Safety. Volume 11.03. 1990.
6. Selected Methods of Measuring Air Pollutants, Geneva: WHO/OMS; Publ. No.24, 1969.
7. Ministerio de Energía y Minas. Dirección General de Asuntos Ambientales. Protocolo de Monitoreo de Calidad de Aire. Sub Sector Minería. Protocolo de Monitoreo de calidad de Aire. Sub Sector Hidrocarburos.
8. Ministerio de la Producción. Protocolo de Monitoreo de Efluentes Líquidos y Emisiones Atmosféricas. RM N° 026-2000/ITINCI/DM. El Peruano, 28 de febrero de 2000.

9. Organización Panamericana de la Salud. *Diseño de Programas de Vigilancia del Aire para Zonas Urbanas e Industriales*. Washington, D.C.: OPS; Publicación Científica núm. 371; 1978.
10. D.J. Spedding . *Contaminación Atmosférica*. Ed. Reverte. España.
11. Folleto: Sierra Andersen; A Division of Andersen Samplers, Inc. PM - 10 Size Selective Hi Volume Air Samplers. U.S.A.
12. Folleto: Rupprecht and Patashnick Co., Inc. Partisol Model 2000. Air Sampler, U.S.A.
13. SKC Comprehensive Catalog and Sampling Guide. SKC West Inc. 2001.

Normas Legales Peruanas, referentes a la Protección Ambiental en materia de Contaminación Atmosférica:

14. D.S. N° 074-2001-PCM: “Aprueban El Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire”. El Peruano, 24 de junio de 2001.
15. D.S. N° 046-93-EM: “Reglamento para La Protección Ambiental de las Actividades de Hidrocarburos”. El Peruano, 12 de noviembre de 1993.
16. D.S. N° 059-95-EM: “Modifican El Reglamento de Medio Ambiente para las Actividades de Hidrocarburos”. El Peruano, 13 de mayo de 1995.
17. R.M. N° 315-96-EM/VMM: “Aprueban Niveles Máximos Permisibles de Elementos y Compuestos presentes en Emisiones Gaseosas provenientes de las Unidades Minero-Metalúrgicas”. El Peruano, 19 de julio de 1996.
18. D.S. N° 007-2002-MTC: “Establecen Procedimiento para Homologación y Autorización de Equipos a Utilizarse en el Control Oficial de Límites Máximos Permisibles de Emisión de Contaminantes para Vehículos Automotores”. El Peruano, 28 de febrero de 2002.
19. R.D. N° 008-2002-MTC/15.23: “Aprueban Homologación de Equipos para el Control de Límites Máximos Permisibles de Emisiones Contaminantes de Vehículos”. El Peruano, 2 de mayo de 2002.
20. D.S. N° 002-2003-MTC: “Precisan y Modifican Disposiciones del Anexo N° 1 del D.S. N° 047-2001-MTC Que Estableció Límites Máximos Permisibles de Emisiones Contaminantes para Vehículos Automotores”. El Peruano, 16 de enero de 2003
21. Ordenanza Municipal N° 000009 Municipalidad Provincial Del Callao: “Control de la Contaminación Atmosférica producida por El Parque Automotor en la Provincia Constitucional Del Callao”. El Peruano, 26 de mayo de 2002.
22. Resolución Presidencial N° 022-2002-CONAM/PCD: “Aprueban Directrices para la Elaboración de los Planes de Acción para Mejorar la Calidad del Aire, Denominados Planes “A Limpiar El Aire”. El Peruano, 20 de abril de 2002.

23. Strauss W. Air Pollution Control. Part III Measuring and Monitoring Air Pollutants. USA: John Wiley and Sons; 1978.
24. VDI # 2449. Determination of Performance Characteristics for the Measurement of Gaseous Pollutants. (Immission), Germany February 1995.
25. Hering S.V. Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 7th. Edition. USA: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 1989.
26. ISO 7708. Air Quality - Particle size fraction definitions for health-related sampling. Geneve, Switzerland, 1995.
27. Manual de auto-instrucción "Conceptos básicos sobre meteorología de la contaminación del aire". Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). Pagina Web: www/cepis.org.pe. 2002
28. Manual de auto-instrucción "Curso de orientación para el control de la contaminación del aire". Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). Pagina Web: www/cepis.org.pe. 2002

ANEXOS

ANEXO A. REGLAMENTACIÓN AMBIENTAL

El reconocimiento de la contaminación atmosférica y los esfuerzos por controlarla, no son contemporáneos de nuestro tiempo. Ya desde el siglo IV en Inglaterra, debido al uso de carbón bituminoso, se preveían regulaciones para controlar las emisiones del humo y para el siglo XVII, se proponía para el abatimiento de estas emisiones la relocalización de las industrias viento abajo de la ciudad.

A mediados del siglo XVIII, la revolución industrial incrementa notablemente este deterioro del medio ambiente y a pesar de que existía la preocupación de organismos públicos y privados, que proponían la adopción de medidas tendientes a controlar, restaurar y mejorar las condiciones ambientales, no es sino hasta mediados del siglo XX que empiezan a crearse programas de control de contaminación del aire, políticas y estrategias de mejoramiento del ambiente tanto nacionales como internacionales(7,8).

De esta manera, el 16 de junio de 1972 se lleva a cabo en Estocolmo la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano y del 3 al 14 de junio de 1992, se realiza en Río de Janeiro la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, basándose esta última en la primera, con el objetivo de establecer una alianza Mundial y de procurar alcanzar acuerdos internacionales en los que se respeten los intereses de todos y se proteja la integridad del sistema ambiental y de desarrollo mundial. Estas conferencias han traído como consecuencia la adopción de mayores compromisos ambientales de las naciones que participan, además de que se han fortalecido los acuerdos de cooperación ambiental entre países y regiones(9).

DEFINICIÓN DE NORMA Y SU IMPORTANCIA

Para cada contaminante criterio se han establecido guías y normas. Las guías son recomendaciones para los niveles de exposición a contaminantes atmosféricos a fin de reducir los riesgos o proteger de los efectos nocivos(10).

Las normas establecen las concentraciones máximas permisibles de los contaminantes atmosféricos durante un período definido. Son los valores límites diseñados con un margen de protección ante los riesgos. La finalidad de las normas es proteger la salud humana (normas primarias) y proteger el bienestar del ser humano y los ecosistemas (normas secundarias).Las normas son un instrumento muy poderoso no sólo por su capacidad de regular y controlar los procesos productivos, si no particularmente por su capacidad de inducir cambios de conducta e internalizar costos ambientales, lo que las convierte en un mecanismo que promueve cambios tecnológicos(14).

En el establecimiento o definición de estas normas, se llevan a cabo estudios epidemiológicos, toxicológicos y de exposición en animales y en seres humanos y se toman en cuenta las experiencias resultado de las exposiciones a episodios de contaminación. Para ello se determina el efecto de cada contaminante en la visibilidad, vegetación y materiales, pero tomando en cuenta principalmente, como ya se dijo, los efectos toxicológicos en el hombre y en los animales, y traduciéndose luego a concentraciones de calidad de aire.

Existen organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), la

Comunidad Europea (EC) y los diversos países de América Latina que han establecido sus propias normas. En el cuadro siguiente se muestran estos valores.

Cuadro N° A.1
Estándares de Calidad de Aire para diferentes países de América Latina en
 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)

Contaminante	Tiempo Promedio	BRASIL	CHILE	COLOMBIA	MÉXICO
Partículas Suspendidas Totales (PTS)	Anual ^a 24 horas	80 240	75 260	76.8 400	75 ^b 260
Partículas Fracción (PM ₁₀)	Anual ^a 24 horas	50 150	180		50 ^b 150
Dióxido de Azufre (SO ₂)	Anual ^b 24 horas 1 hora	80(0.03) 365(0.14)	80(0.03) 365 (0.14)	100(0.04) 400 (0.15)	79(0.03) 341 (0.13)
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	Anual ^b 24 horas 1 hora	100(0.05) 320	100(0.05) 470(0.25)	100(0.05)	395(0.21)
Ozono (O ₃)	8 horas 1 hora	160(0.08)	160(0.08)	170(0.09)	216(0.11) ^c
Hidrocarburos No Metano	3 horas	160			
Monóxido de Carbono (CO)	Media día 8 horas ^b 1 hora	10000(9) 40000(35)	10000(9) 40000(35)	15000 50000	12595(11)
Plomo (Pb) ^b	Trimestral Anual				1.5

^a Media Geométrica

^b Media Aritmética

^c No debe exceder mas de una vez cada tres años. Todos los demás valores horarios y de 24 horas, no deberán exceder mas de una vez por año.

Cuadro A.2
Estándares de Calidad de Aire para diferentes países en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)

Contaminante	Tiempo Promedio	GUIAS OMS	EUA EPA	JAPON	ALEMANIA	GUIA EC HASTA 1997
Partículas Suspendidas Totales(PTS)	Annual ^a 24 horas		75 260		150 ^b 300 ^c	150 300 ^c
	Annual ^a 24 Horas 1 Hora		50 150	100 200		20 50 ^c
Partículas Fracción, PM10	Annual ^b 24 Horas 1 Hora 10 min.	50 (0.02) 125(0.04) 500(0.18)	79(0.03) 341(0.13) 1046(0.40)	125(0.04) (0.1)	140 400 ^c	125 350 ^c
	Annual ^c 24 Horas 1 Hora	40-50(0.02) 200(0.11)	100(0.05) 300(0.16)	(0.04-0.06)	80 200 ^c	40 200 ^c

Nota: Dados los posibles efectos en la salud a muy bajas concentraciones de partículas la OMS no recomienda ninguna guía.
 Todos los valores horarios y de 24 horas no deberán excederse mas de una vez por año.

- ^a Media Geométrica
- ^b Media Aritmética
- ^c 98 Percentil
- ^d Valores de alerta

Cuadro A.2 (continuación)
Estándares de Calidad de Aire para diferentes países en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)

Contaminante	Tiempo Promedio	GUIAS OMS	EUA EPA	JAPON	ALEMANIA	GUIA EC HASTA 1997
Ozono (O_3)	8 Horas 1 Hora	120(0.06)	235(0.12)	118(0.06)	180-360 ^d	
Hidrocarburos (no metano)	3 Horas		160			
Monóxido de Carbono(CO)	Media Diaria 8 Horas ^c 1 Hora 30 min. 15 min.	10 000(10) 30 000(25) 60 000(50) 100 000(90)	10 000 40 000	10 000(10) (20)	10 000 30 000 ^c	
Plomo (Pb)	Anual Trimestral		1.5		2	0.5

Nota: Dados los posibles efectos en la salud a muy bajas concentraciones de partículas la OMS no recomienda ninguna guía.
 Todos los valores horarios y de 24 horas no deberán excederse mas de una vez por año.

- ^a Media Geométrica
- ^b Media Aritmética
- ^c 98 Percentil
- ^d Valores de alerta

En nuestro país, la reglamentación ambiental en cuanto a calidad de aire se viene aplicando a partir de la década de los 90, siendo el Sector Energía y Minas(15, 16, 17), el primero en establecer Límites Máximos Permisibles para los sectores Minería e Hidrocarburos. A continuación se presentan las normas o reglamentos promulgadas en materia de calidad de aire vigentes en nuestro país.

- Resolución Ministerial N° 315-96-EM/VMM (19 de julio de 1996). APRUEBAN NIVELES MÁXIMOS PERMISIBLES DE ELEMENTOS Y COMPUESTOS PRESENTES EN EMISIONES GASEOSAS PROVENIENTES DE LAS UNIDADES MINERO-METALÚRGICAS.
- Decreto Supremo N° 046-93-EM(12 de noviembre de 1993). REGLAMENTO PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL EN LAS ACTIVIDADES DE HIDROCARBUROS.
- Decreto Supremo N° 074-2001-PCM (24 de junio de 2001). APRUEBAN EL REGLAMENTO DE ESTANDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL DEL AIRE.

ANEXO A2. METODOS DE ENSAYO DE GASES CONTAMINANTES DEL AIRE.

- ISO 6767:1990. Determinación de la concentración de dióxido de azufre.
Método de tetracloromercurato(TCM)/pararosanilina.
- ISO 6768: 1985 Determinación de la concentración de dióxido de nitrógeno.
Método modificado de Griess-Saltzman.

Ambient air — Determination of the mass concentration of sulfur dioxide — Tetrachloromercurate (TCM)/pararosaniline method

1 Scope

This International Standard specifies a spectrophotometric method, known as the tetrachloromercurate (TCM)/pararosaniline method, for the determination of the mass concentration of sulfur dioxide in ambient air within the range of 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to about 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

The sampling period is 30 min to 60 min.

If a longer sampling period than 60 min is used, or higher concentrations of sulfur dioxide (up to about 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) are expected, care is necessary to ensure that the concentrations of sulfur dioxide in the absorption solution given in clause 6, paragraph 2 are not exceeded. This can be achieved by a reduction of the volume flow rate during sampling. Sample solutions obtained by this procedure may be stored for up to 24 h before making measurements, provided that they are kept in a refrigerator at about 5 °C.

Substances which are known to interfere and which might be present in the air being sampled are listed in 7.5.

Indications of the precision and accuracy of the method, and of the lower detection limit are given in 8.2.

Detection limit, standard deviations and interferences qualify the TCM-method for orientating field measurements in the higher concentration range. When more accurate measurements are necessary, instruments which are specially tested and calibrated should be used.

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publi-

cation, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 4219:1979, *Air quality — Determination of gaseous sulphur compounds in ambient air — Sampling equipment*.

ISO 6349:1979, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method*.

3 Principle

Absorption of sulfur dioxide present in the air sample by passage through a sodium tetrachloromercurate (TCM) solution within a specified period resulting in the formation of a dichlorosulfitomercurate complex.

Destruction of any nitrite ions formed in the sodium tetrachloromercurate solution, by nitrogen oxides present in the air sample, by adding sulfamic acid solution. Conversion of the dichlorosulfitomercurate complex into intensely violet coloured pararosaniline methyl sulfonic acid, by adding a formaldehyde solution and an acidified pararosaniline hydrochloride solution to the resultant solution.

Determination of the absorbance of the sample solution at a wavelength of about 550 nm using an appropriate spectrophotometer (or colorimeter) and calculation of the mass concentration of sulfur dioxide by means of a calibration graph prepared using calibration gas mixtures.

Depending on the the equipment available in the laboratory, it may be convenient to use sodium disulfite solutions for routine checks. However, the

solutions are only used after proper calibration using a permeation device.

4 Reagents

During the analysis, use only reagents of recognized analytical grade and only distilled water, preferably double-distilled water, or water of equivalent purity, free from oxidants.

WARNING — Use the reagents in accordance with the appropriate health and safety regulations.

4.1 Sodium tetrachloromercurate (TCM), absorption solution, $c(\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]) = 0,04 \text{ mol/l}$.

Dissolve 10,9 g of mercury(II) chloride (HgCl_2), 4,7 g of sodium chloride (NaCl) and 0,07 g of ethylenedinitrilo tetraacetic acid, disodium salt dihydrate $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ EDTA in water in a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with water and mix well.

Store the solution in a well stoppered bottle.

The solution is stable for several months, but discard it if a precipitate is formed.

NOTE 1 A procedure for recovering mercury from fresh and used solutions is given in annex C.

4.2 Pararosaniline hydrochloride (PRA), 0,16 g/l solution.

4.2.1 Transfer 86 ml of approximately 38 % (*m/m*) hydrochloric acid (HCl) ($\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$) into a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with water and mix well.

4.2.2 Transfer 205 ml of approximately 85 % (*m/m*) phosphoric acid H_3PO_4 ($\rho \approx 1,69 \text{ g/ml}$) into a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with water and mix well.

4.2.3 Dissolve 0,2 g of pararosaniline hydrochloride ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$), the purity of which has been tested for each new PRA batch according to annex A, in 100 ml of the hydrochloric acid solution prepared in 4.2.1.

4.2.4 Pipette 20 ml of the solution prepared in 4.2.3 into a 250 ml one-mark volumetric flask. Add 25 ml of the phosphoric acid solution prepared in 4.2.2. Mix well, and make up to the mark with water.

The solution is stable for several months if stored in the dark.

If the PRA solution is prepared from a PRA stock solution obtained by the purification of PRA in accordance with clause A.2, for each 1 % of difference

between a degree of purity of 100 % and the degree of purity obtained, add an additional 0,2 ml of PRA stock solution before making up to the mark with water.

4.3 Formaldehyde, approximately 2 g/l solution.

Pipette 5 ml of a commercially available 36 % (*m/m*) to 38 % (*m/m*) formaldehyde (HCHO) solution into a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with water and mix well.

Prepare this solution on the day of use.

4.4 Sulfamic acid, 6 g/l solution.

Dissolve 0,6 g of sulfamic acid ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) in 100 ml of water.

This solution is stable for a few days, if protected from air.

4.5 Sodium disulfite, 0,012 g/l solution.

4.5.1 Dissolve 0,3 g of sodium disulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) in 500 ml of freshly distilled water which has been de-aerated, for example by boiling and cooling to room temperature.

This solution is not stable.

This solution contains the mass equivalent of 320 μg to 400 μg of sulfur dioxide per millilitre. Determine, as specified in annex B, the actual mass concentration of sulfur dioxide present in the solution.

4.5.2 Immediately after the determination of the actual mass concentration of sulfur dioxide present in the solution as specified in 4.5.1, pipette 2,0 ml of this solution into a 100 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with absorption solution (4.1) and mix well.

This solution is stable for 30 days, if stored at about 5 °C, or for one day only, if stored at room temperature.

4.6 Calibration gas mixtures.

Immediately before use, prepare zero gas and gas mixtures of sulfur dioxide and air, using the permeation technique specified in ISO 6349. The latter shall be available in at least four different mass concentration levels of sulfur dioxide covering the desired working range.

5 Apparatus

Ordinary laboratory apparatus and

5.1 Sampling equipment, as specified in ISO 4219 and in 5.1.1 to 5.1.5.

5.1.1 **Air Intake** (see ISO 4219), made of polytetrafluoroethylene or borosilicate glass washed with perchloric acid then with distilled water and dried.

5.1.2 **Filter for particulate matter** (see ISO 4219).

Whenever possible, avoid the use of a filter for particulate matter. However, if a filter for particulate matter is used it shall be made of a material which meets the requirements specified in ISO 4219.

5.1.3 **Absorber** (see ISO 4219).

The absorption efficiency of the absorption bottle for sulfur dioxide shall be determined before use and shall be at least 0,95. Examples of suitable absorption bottles are given in figure 1.

The absorption efficiency varies with the geometry of the bottle, the size of the gas bubbles and their contact time with the solution. It can be determined by inserting into the sampling train a second absorber in series with the first, and relating the amount of sulfur dioxide found in the first bottle to the total amount of sulfur dioxide found in the two absorbers. When working with midjet impingers under the conditions described in clause 6, the absorption efficiency was found to be better than 0,98.

The use of mixtures of sulfur dioxide and air for calibration, as described in 7.1, automatically takes into account the absorption efficiency of the system.

5.1.4 **Gas meter or air-flow regulator** (see ISO 4219).

As an alternative to the gas meter, a critical orifice in a temperature controlled box can be used. In this case, the pump shall be able to reach $p_d/p_u < 0,5$, where p_d and p_u are the pressures downstream and upstream of the needle, respectively (see 5.1.5).

5.1.5 **Two manometers**, accurate to 1 kPa, for measurement of pressure when using a critical orifice instead of a gas meter.

5.2 **Spectrophotometer or colorimeter**, suitable for measuring the absorbance at about 550 nm. If a spectrophotometer is used, carry out the measurements with the instrument set at a wavelength of 548 nm. If a colorimeter is used, use a filter that has its transmittance maximum at a wavelength between 540 nm and 550 nm. Reagent blank problems may occur with apparatus having a spectral bandwidth greater than 20 nm.

5.3 Optical cells, plane matched pairs, with an optical path length of 1,0 cm to 5,0 cm.

5.4 Polyethylene bottle, of capacity 100 ml, for transferring the exposed absorption solutions to the laboratory.

6 Sampling

Assemble a sampling train in accordance with the examples shown in figure 2 and any special requirements for the air mass under investigation.

Transfer 10 ml of the absorption solution (4.1) to an absorption bottle (5.1.3) and insert it into the sampling train. Choose a sampling period of either 30 min or 60 min and a volume flow rate between 0,5 l/min and 1 l/min.

The best results are obtained if 0,25 µg to 2,5 µg (0,1 µl to 0,95 µl at 25 °C and 101,3 kPa) of sulfur dioxide per millilitre of absorption solution is trapped.

After sampling, determine the volume of air sampled and note the atmospheric pressure (see 8.1, note 3). If the laboratory sample has to be stored before analysis, it may be kept at 5 °C for not longer than 24 h.

If the laboratory sample shows a precipitate, it is probably due to the reaction of mercury(II) with a reducing sulfur compound. Remove the precipitate by filtration or centrifugation before the analysis.

7 Procedure

7.1 Calibration

7.1.1 Preparation of a set of calibration solutions

Mixtures of sulfur dioxide and air are prepared according to ISO 6349.

In order to prepare the calibration graph, which is a plot of absorbance versus sulfur dioxide concentration, at least four different concentration levels of sulfur dioxide within the range specified in clause 2 are needed.

Sample each gas mixture under the same conditions as are used for the unknown air sample, in particular for the same sampling period and at the same flow rate. Treat the obtained sample solutions as described in 7.3 (see 4.6).

7.1.2 Zero member solution

Prepare a zero member solution from zero gas (see 4.6). This preparation is carried out according to 7.1.1.

7.1.3 Plotting the calibration graph

Correct the absorbance values to allow for the absorbance of the blank solution (7.4). Plot the net absorbance of each solution against the mass, in micrograms, of sulfur dioxide in the gas sample from which it was derived. Calculate the calibration factor f (reciprocal of the slope of the line) for use in the calculation of results (8.1).

7.2 Preparation of routine check graph

Pipette 0 ml, 1.0 ml, 2.0 ml, 3.0 ml and 4.0 ml of sodium disulfite solution (4.5.2) into a series of 25 ml one-mark volumetric flasks. Add sufficient absorption solution (4.1) to each flask to bring the volume to approximately 10 ml. Then carry out the analysis as described in 7.3.2.

Plot the absorbances of the solutions as ordinates against the mass, in micrograms, of sulfur dioxide calculated according to annex B. A linear relationship is obtained. The intercept of the line best fitting the points with the vertical axis is usually within 0.02 absorbance units of the zero member solution reading if 1 cm cells are used. Calculate the calibration factor f' (reciprocal of the slope of the line). This calibration factor can be used for routine purposes; the value obtained when dividing f' by the volume, in cubic metres, of air sampled during the calibration procedure according to 7.1, shall differ by less than 10 % from the calibration factor f obtained with calibration gas mixtures.

7.3 Determination

7.3.1 Leave the sample (clause 6) for at least 10 min after sampling to allow trapped ozone to decompose. Then transfer the sample solution quantitatively to a 25 ml one-mark volumetric flask, using about 5 ml of water for rinsing.

7.3.2 Add 1 ml of the sulfamic acid solution (4.4) to each flask and allow to react for 10 min to destroy the nitrites from oxides of nitrogen. Then pipette 1.0 ml of the formaldehyde solution (4.3) followed by 1 ml of the pararosaniline reagent (4.2.4) into the flasks. Make up to the mark with freshly boiled and cooled distilled water and store at $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Using the spectrophotometer or colorimeter (5.2) measure the absorbance of the sample solution and the zero member solution, against distilled water in the reference cell, between 30 min and 60 min after the addition of the reagents and immediately after closing the cells.

Do not allow the coloured solutions to remain in the cell as a coloured film will be deposited on the inside walls.

NOTE 2 Fixed time intervals between the addition of each reagent, for example 1 min, ensure a better

reproducibility of the formation of the absorbing compound.

7.4 Preparation of the blank solution

Prepare a blank by pipetting 10 ml of unexposed absorption solution (4.1) into a 25 ml one-mark volumetric flask, add the reagents as before, treat the solution as described in 7.3.2 and read the absorbance against distilled water using 1 cm cells. Compare this value with the one recorded for the zero member solution obtained when preparing the calibration graph (7.1). Differences of more than 10 % between the two values indicate contamination of the distilled water or the reagents or decomposition of the latter, in which case fresh reagents shall be prepared.

7.5 Interference

The amount of EDTA added eliminates interference from heavy metals: up to 30 μg of manganese(II), 10 μg of chromium(III), 10 μg of copper(II) and 22 μg of vanadium(V) in 10 ml of the absorption solution.

If sulfamic acid (4.4) is used with the described procedure, up to 50 μg of nitrogen dioxide per 10 ml of absorption solution can be tolerated.

Interference from oxides of nitrogen, ozone and reducing sulfur compounds (for example hydrogen sulfide and mercaptans) are eliminated or minimized. Sulfuric acid and sulfates do not interfere. No interference by sulfur trioxide has been proved experimentally, since this presumably becomes hydrolysed to sulfuric acid in the absorption solution.

8 Expression of results

8.1 Calculation

Calculate the mass concentration of sulfur dioxide, $\rho(\text{SO}_2)$, expressed in micrograms per cubic metre, by using the equations

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{f(A_s - A_b)}{V_1}$$

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{f'(A_s - A_b)}{V_1}$$

where

f and f' are calibration factors (see 7.1 and 7.2);

A_s is the absorbance of the sample solution;

A_b is the absorbance of the blank;

V_1 is the volume, in cubic metres, of the air sample.

NOTE 3 If the sulfur dioxide concentration at reference conditions (298 K, 101,3 kPa \approx 10² kPa) is needed, replace the volume V_1 of air sampled by the corresponding value V_2 of the volume under the reference conditions:

$$V_2 = \frac{298 V_1 p}{(273 + t) 10^2}$$

where

- p is the barometric pressure, in kilopascals;
 t is the temperature, in degrees Celsius, of the air sample.

3.2 Performance characteristics

3.2.1 Precision and accuracy

The method is not known to have any inherent bias or inaccuracy. The accuracy achieved in practice will depend on the care used in performing the various calibrations and measurements.

As an indication of performance, a relative standard deviation of the order of $\pm 10\%$ should be achievable for a measured concentration between 80 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ and 200 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ in ambient air.

8.2.2 Lower detection limit

The lower detection limit of sulfur dioxide in 10 ml of TCM sample solution is between 0,2 μg and 1,0 μg , based on twice the standard deviation of the zero member solution, (7.1.2). This corresponds to a concentration between 7 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ and 33 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ [0,002 ppm (V/V) to 0,011 ppm (V/V) in an air sample of 30 litres (for example 1 h sampling at 0,5 l/min)].

9 Test report

The test report shall include the following information:

- a complete identification of the air sample;
- a reference to this International Standard;
- the results obtained;
- any unusual features noted during the determination;
- any operation not specified in this International Standard or in the International Standards to which reference is made, or regarded as optional.

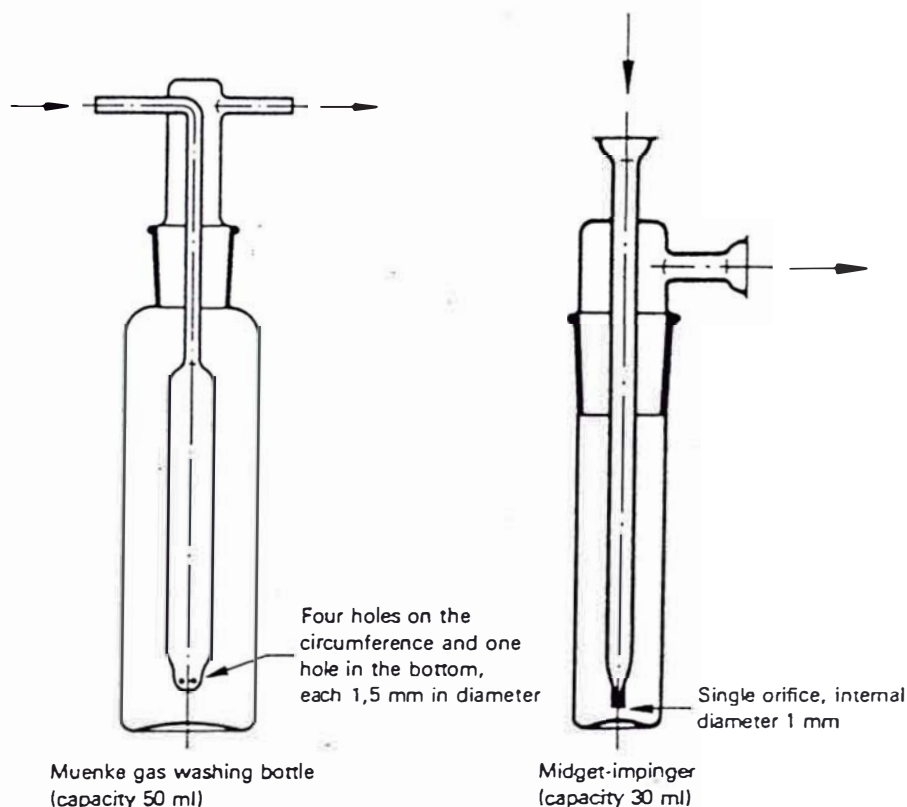


Figure 1 — Examples of absorption bottles suitable for sampling sulfur dioxide in air

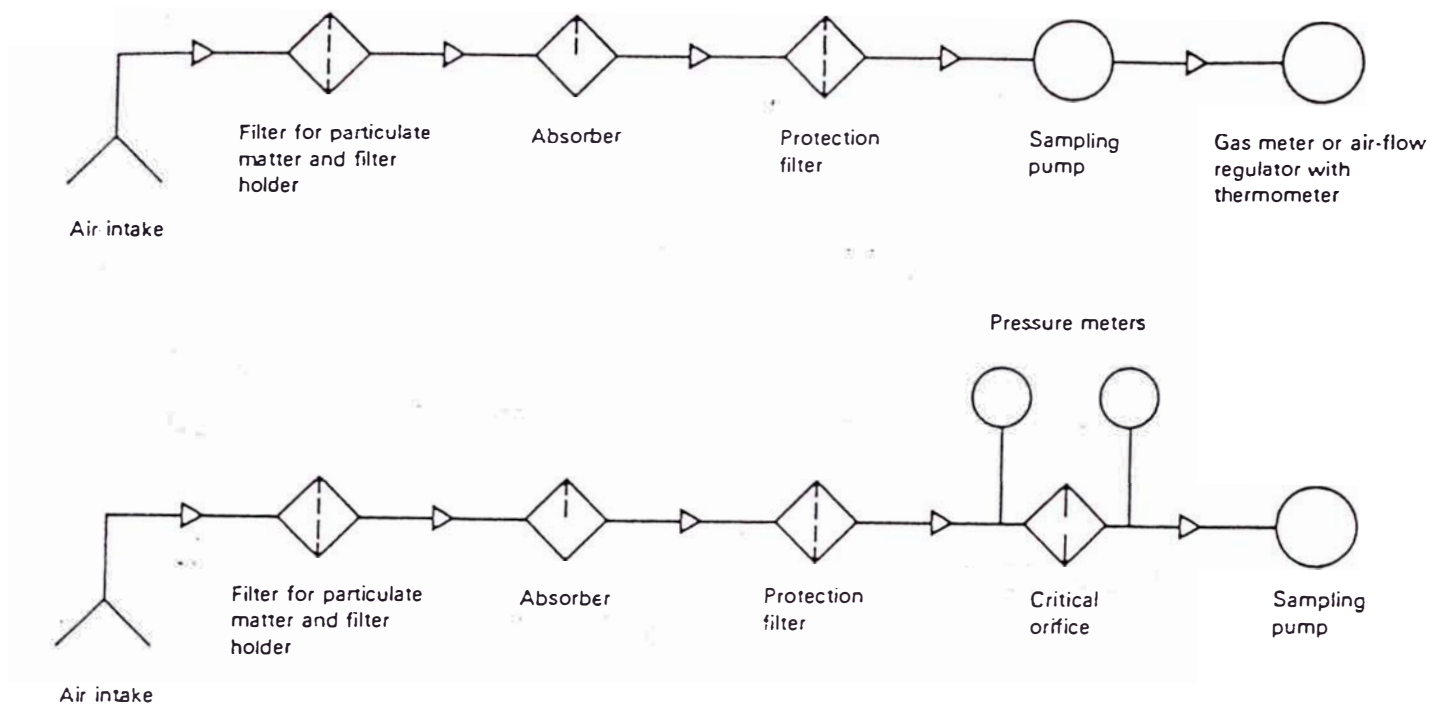


Figure 2 — Examples of sampling trains for the determination of the mass concentration of sulfur dioxide in ambient air

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{(V_4 - V_5)32,02c_2}{V_6}$$

where

V_4 is the volume, in millilitres, of the sodium thiosulfate solution (B.1.7) used for the titration of the blank;

V_5 is the volume, in millilitres, of the sodium thiosulfate solution used for the titration of the sample;

V_6 is the volume, in millilitres, of the sodium disulfite solution (4.5.1) used;

c_2 is the amount-of-substance concentration, in moles per litre, of sodium thiosulfate in the sodium thiosulfate solution (B.1.7);

32,02 is the relative molecular mass of $(\text{SO}_2)/2$.

The concentration of sulfur dioxide in the sodium disulfite solution (4.5.2) is found by dividing the result by 50.

Annex C (informative)

Recovery of mercury from fresh and used solutions

C.1 Scope

This annex describes a method for the removal of mercury from the residual solutions obtained when using the absorption solution (4.1).

C.2 Reagents

C.2.1 Sodium hydroxide (NaOH), approximately 400 g/l solution

C.2.2 Hydrogen peroxide (H₂O₂), approximately 30 % (m/m)

C.2.3 Sodium sulfide nonahydrate (Na₂S·9H₂O).

C.3 Procedure

Collect the residual solutions whose mercury content is too high to allow them to be discarded down the sink in a polyethylene container of volume 50 litres. When the collected volume reaches approximately 40 litres, add, in the following order, with stirring by means of air bubbling through the solution, a volume of sodium hydroxide solution (C.2.1) sufficient for neutralisation, an additional 400 ml sodium hydroxide solution, 100 g of sodium sulfide nonahydrate (C.2.3) and, after 10 min, slowly add 400 ml of hydrogen peroxide solution (C.2.2).

Leave the mixture for 24 h and then draw off and discard the clear liquid.

Discard the residue according to the national regulations.

Ambient air — Determination of the mass concentration of nitrogen dioxide — Modified Griess-Saltzman method

1 Scope

This International Standard specifies a modified Griess-Saltzman method for the determination of the mass concentration of nitrogen dioxide present in ambient air.

2 Field of application

The method is applicable to the determination of the mass concentration of nitrogen dioxide present in ambient and confined air within the range 0,010 to about 20 mg/m³. Sampling times can range from 10 min to 2 h.

Due to the limited time stability of the sample solution, the interval of time between the end of sampling and the beginning of measurements to be carried out with the sample solution should not exceed 8 h.

Substances present in the air mass under investigation, and thus in the air sample, and known to have an effect on the instrument reading, are given in 8.5. Information on the performance characteristics is given in 9.2.

The method is not suitable for personal breathing-zone sampling.

3 Reference

ISO 6349, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method*.

4 Principle

Absorption of the nitrogen dioxide present in an air sample by passage through an azo-dye forming reagent within a specified period, resulting in the formation of a pink colour within 15 min.

Determination of the absorbance of the sample solution at a wavelength of between 540 and 550 nm using an appropriate spectrophotometer (or colorimeter) and evaluation of the mass concentration of nitrogen dioxide by means of a calibration graph prepared using calibration gas mixtures obtained following the permeation technique.

According to the equipment available in the laboratory it may be convenient in certain cases to use, for routine tests, sodium nitrite solutions. However, this procedure shall only be used after a proper calibration by use of a permeation device.

5 Reagents

During the analysis, use only reagents of recognized analytical grade and only nitrite-free water (5.1).

5.1 Nitrite-free water.

Available distilled or deionized water may contain nitrite as impurity, and consequently may produce a distinct pink colour in solutions specified in 5.3, 5.4.3 and 8.3.1 when used for preparing these solutions. Therefore, redistill it, if necessary, in an all-glass still after adding a crystal of each of potassium permanganate (KMnO₄) and barium hydroxide [Ba(OH)₂], and check again.

5.2 *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride, 0,9 g/l stock solution.

Dissolve 0,45 g of *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride [C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂·2HCl] in 500 ml of nitrite-free water (5.1).

The solution is stable for several months if stored in a well-stoppered brown glass vessel in a refrigerator.

NOTE — It is also possible to store small weighed amounts of the solid reagent.

5.3 Absorption solution.

Dissolve 4,0 g of *p*-aminobenzenesulfonamide (sulfanilamide, NH₂C₆H₄SO₂NH₂), 10,0 g of tartaric acid [HOOC(CHOH)₂COOH], and 100 mg of disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate [(HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COONa)₂·2H₂O] in about 100 ml of hot nitrite-free water (5.1) in a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Cool the solution to room temperature, add 100 ml of *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride solution (5.2) and 10,0 ml of acetone (CH₃COCH₃), mix and make up to the mark with nitrite-free water (5.1).

Store the absorption solution at a temperature below 25 °C. The absorption solution is stable for 3 months, if stored in a well-stoppered bottle in the dark.

5.4 Calibration gas mixtures.

Immediately before use, prepare, following the permeation technique specified in ISO 6349, zero gas and gas mixtures of at least four different concentration levels of nitrogen dioxide covering the whole desired working range.

5.5 Reagents for preparation of the routine test graph

5.5.1 Nitrite, 250 mg/l solution.

Dissolve 375 mg of sodium nitrite (NaNO_2) and 0.2 g of sodium hydroxide (NaOH) in nitrite-free water (5.1) in a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with nitrite-free water and mix well.

The solution is stable for at least 3 months, if stored in a well-stoppered bottle.

1 ml of this solution contains 250 μg of NO_2^- .

5.5.2 Nitrite, 2,5 mg/l solution.

Transfer 10,0 ml of nitrite solution (5.4.1) to a 1 000 ml one-mark volumetric flask. Make up to the mark with nitrite-free water (5.1) and mix well.

Prepare this solution immediately before use.

1 ml of this solution contains 2,5 μg of NO_2^- .

5.5.3 Colour test solution.

Dissolve 4,0 g of *p*-aminobenzenesulfonamide (sulfanilamide), 10,0 g of tartaric acid and 100 mg of disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate in 400 ml of hot nitrite-free water (5.1) in a 500 ml one-mark volumetric flask. Cool the solution to room temperature and dissolve in it 90 mg of *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride. Add 10,0 ml of acetone, mix and make up to the mark with nitrite-free water.

Store the solution at a temperature below 25 °C. The solution is stable for 3 months, if stored in a well-stoppered bottle in the dark.

6 Apparatus

Ordinary laboratory apparatus and

6.1 Sampling equipment, as specified in 6.1.1 to 6.1.7.

6.1.1 Sampling probe.

Borosilicate glass, stainless steel or polytetrafluoroethylene tube the internal diameter of which is approximately 6 mm and which is as short as possible, but in any case not longer than 2 m, provided with a downward facing air intake.

If the use of such short sampling probes is not possible, an auxiliary sampling pipe consisting of a sampling probe of internal diameter about 50 mm, provided with a joint for attachment to the sampling train, and a pump drawing air at a volume flow rate of about 2 m³/h should be used (see figure 2).

6.1.2 Cotton wool filter.

Borosilicate glass tube, the internal diameter of which is at least 15 mm and which is about 20 mm long, loosely packed with

bleached, not optically brightened, and non-finished cotton wool. It shall only be a component of the sampling train if it is considered necessary to remove ozone from the air before it enters the fritted bubbler (see also 8.5).

6.1.3 Absorber.

Borosilicate all-glass bubblers equipped with a frit, the porosity of which should be fine enough to enable an absorption efficiency of at least 0,95 to be attained without providing too great a pressure drop in use. Frits having pore diameters between 40 and 60 μm are suitable; the test factor as defined in 8.1.1 shall not be lower than 0,9. Three examples of fritted bubblers (types A to C) that have been found to be suitable are shown in figure 1.

The retention efficiency and the absorption efficiency of each individual fritted bubbler should be tested at least once a year using calibration gas mixtures prepared following the permeation technique specified in ISO 6349.

Coloured frits should be cleaned with a mixture of a potassium dichromate solution and concentrated sulfuric acid or other appropriate cleaning agents. When a dichromate-sulfuric acid mixture is used, care shall be taken that the frits are thoroughly rinsed with nitrite-free water (5.1).

WARNING — Avoid physical contact with dichromate and reagents containing dichromate, in particular with a dichromate-sulfuric acid mixture.

6.1.4 Trap.

Conical flask of capacity 100 ml, filled with glass wool.

6.1.5 Membrane filter.

6.1.6 Sampling pump and control system, capable of drawing air at a volume flow rate of about 0,4 l/min during the sampling period.

6.1.7 Air metering device.

Use either a wet test meter, a calibrated all-glass variable area flowmeter or a calibrated critical orifice. In all cases, the air volume flow rate of about 0,4 l/min should be known \pm 5 %.

A wet test meter or a soap bubble meter is convenient for testing the calibration of the variable area flowmeter or the critical orifice.

6.2 Spectrophotometer (or colorimeter), capable of determining absorbance at a wavelength of between 540 and 550 nm, and capable of taking optical cells for spectrophotometric measurements of liquids as specified in 6.3.

6.3 Optical cells, plane, matched pairs, having an optical path length of 1,0 to 5,0 cm.

6.4 One-mark pipettes, of capacities 5; 10; 15; 20; 50 ml.

Sampling

Assemble a sampling train in accordance with the examples shown in figure 2 and any special requirements for the air mass under investigation. Use ground glass joints upstream from the fritted bubbler or butt-to-butt glass with polyvinyl-chloride or polytetrafluoroethylene connections.

- Transfer, by means of a pipette (6.4), a suitable volume of absorption solution (5.3) into the dry fritted bubbler (6.1.3), namely 10 ml for fritted bubblers of type A, 20 ml for fritted bubblers of type B and 50 ml for fritted bubblers of type C. Connect the fritted bubbler to the sampling train.

Record the reading on the wet test meter (6.1.7) and the time and start of the sampling pump (6.1.6). Adjust the air-volume flow regulator to give an air-volume flow rate of about 2.4 l/min.

The sampling period is 10 min to 2 h as required. Protect the absorption solution from light during sampling.

At the end of the sampling period, switch off the sampling pump, note the reading on the wet test meter and the time. Remove the fritted bubbler from the sampling train and mix the bulk of the sample solution outside the frit with the small quantity of the sample solution inside the frit. This mixing is carried out by sucking a sufficient portion through the frit and then releasing. This is repeated several times.

Stopper the fritted bubbler carefully and protect the sample solution from light. Allow the sample solution to stand for 15 min.

NOTE — Generally, the influence of evaporation can be neglected for short sampling periods. However, with an extended sampling period, a small volume of absorption solution and dry air conditions, the influence of evaporation should be taken into account.

8 Procedure

8.1 Test of fritted bubblers

8.1.1 Test of retention efficiency and of absorption efficiency

In accordance with the examples shown in figure 2 assemble a sampling train where two fritted bubblers of the same type are connected in series, each of them containing the appropriate volume of absorption solution, as specified in clause 7.

Introduce the inlet of the sampling train into the outlet of a permeation device (see figure 3) capable of producing gas mixtures (see 5.4) at a volume flow rate higher than that expected to be present at the intake area of the sampling train. Prepare a gas mixture having a mass concentration of nitrogen dioxide of about 1 mg/m³. Avoid mass concentrations of nitrogen dioxide higher than 2 mg/m³, since above this mass concentration level the test factor f_T (see 9.1.2) may be up to 10 % lower depending on the mass concentration.

Choose a sampling period resulting in the absorption of a mass of nitrogen dioxide of about 0,5 µg per 1 ml of the absorption

solution exposed in the first fritted bubbler, and carry out sampling as specified in clause 7.

Calculate the absorption efficiency by dividing the absorbance of the sample solution in the first fritted bubbler by the sum of the absorbances of the sample solution in the first and the second fritted bubbler.

Calculate the test factor, f_T , by dividing the nitrite equivalent of the quantity of nitrogen dioxide absorbed in the absorption solution exposed in the first fritted bubbler by the quantity of nitrogen dioxide present in the volume of the calibration gas mixture passed through the sampling train.

The absorption efficiency shall be at least 0,95 and the test factor f_T at least 0,9. Fritted bubblers that do not fulfil these requirements should not be used.

8.1.2 Test of the porosity of frits

The porosity of the frits may be affected by repeated cleaning. Therefore, the frits should be checked, if such a change is believed to have occurred.

The porosity of the frits can be measured by a suitable surface tension method.

NOTE — Experienced and trained persons may judge the usefulness of a frit by observing the gas distribution obtained in a liquid.

8.2 Calibration

8.2.1 Preparation of a set of calibration solutions

Assemble the sampling train in the same way as that used for sampling, and place into the fritted bubbler the appropriate volume of absorption solution, as specified in clause 7.

Introduce the inlet of the sampling train into the outlet of a permeation device (see figure 3) capable of producing gas mixtures (see 5.4) at a volume flow rate higher than that expected to be present at the intake area of the sampling train. Prepare a gas mixture in accordance with the requirements given in 5.4 and carry out a similar procedure to that specified in clause 7 for an interval of time approximately equal to that to be used for sampling. Proceed likewise at each of the mass concentration levels of nitrogen dioxide selected.

After switching off the sampling pump allow the respective solutions to stand for 15 min.

8.2.2 Zero member solution

Prepare a zero member solution from the zero gas (5.4). This preparation is carried out according to 8.2.1.

8.2.3 Spectrophotometric measurements

Test the spectrophotometer (or colorimeter) (6.2) in accordance with the manufacturer's instructions and after stabilization, set the wavelength to a fixed value in the range 540 to 550 nm.

Transfer a sufficient portion from each of the four or more calibration solutions (8.2.1) to optical cells (6.3) and read the absorbance of each against an optical cell containing a sufficient portion of the zero member solution (8.2.2).

8.2.4 Plotting the calibration graph

Prepare a calibration graph by plotting the absorbance, A , of each calibration solution with respect to the absorbance of the zero member solution (8.2.2), versus the mass of nitrogen dioxide contained in the volume of the calibration gas mixture passed through the sampling train divided by the volume of absorption solution placed into the fritted bubbler, ρ_B (see figure 4).

The slope of the straight part of the calibration graph is given by the equation

$$\frac{\Delta A}{\Delta \rho_B} = \frac{1}{f_G}$$

Take the reciprocal of the slope as the calibration factor f_G .

8.3 Routine test graph

8.3.1 Preparation of a set of calibration solutions

Prepare a set of calibration solutions having mass concentrations of nitrite ions of 0,25; 0,5; 0,75 and 1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ by pipetting 5; 10; 15; and 20 ml, respectively, of the nitrite solution (5.5.2) into a series of 50 ml one-mark volumetric flasks, adding 25 ml of the colour test solution (5.5.3), making up to the mark with nitrite-free water (5.1) and mixing.

Allow the solutions to stand for 15 min.

8.3.2 Zero member solution

Transfer, by means of a pipette (6.4), 25 ml of the colour test solution (5.5.3) into a 50 ml one-mark volumetric flask, make up to the mark with nitrite-free water and mix well.

Allow the solution to stand for 15 min.

8.3.3 Spectrophotometric measurements

Test the spectrophotometer (or colorimeter) (6.2) in accordance with the manufacturer's instructions and after stabilization, carry out any necessary adjustments and set the wavelength to a fixed value in the range 540 to 550 nm.

Transfer a sufficient portion from each of the four calibration solutions (8.3.1) into optical cells (6.3) and read the absorbance of each against an optical cell containing a sufficient portion of the zero member solution (8.3.2).

8.3.4 Plotting the routine test graph

Prepare a routine test graph by plotting the absorbance, A' , of each calibration solution (8.3.1) with respect to the absorbance of the zero member solution (8.3.2) versus the mass concentration of nitrite ions, ρ_L , in the corresponding solution (see figure 5).

Note that the slope of the straight line, which is defined by the equation

$$\frac{\Delta A'}{\Delta \rho_L} = \frac{1}{f_L}$$

should be $(0,992 \pm 0,030) \text{ ml}/\mu\text{g}$. If it is not, test all reagents.

8.4 Determination

The measurement of the absorbance of the sample solution should be carried out as soon as possible, i.e. with a delay longer than 8 h.

Transfer a sufficient portion of the sample solution into an optical cell and measure its absorbance as specified in 8.2.3 and 8.3.3, but using a matched optical cell containing a sufficient portion of absorption solution (5.3) as reference. Evaluate the mass of nitrogen dioxide contained in the air sample divided by the volume of the sample solution by reference to the calibration graph (8.2.4) or the mass concentration of nitrite ions in the sample solution by reference to the routine test graph (8.3.4).

NOTES

- 1 Use cells of long optical path length when high sensitivity is needed.
- 2 It is also possible to use a matched optical cell containing distilled water or air as reference; the absorbance of the absorption solution (5.3) is then deducted from the absorbance of the sample solution.

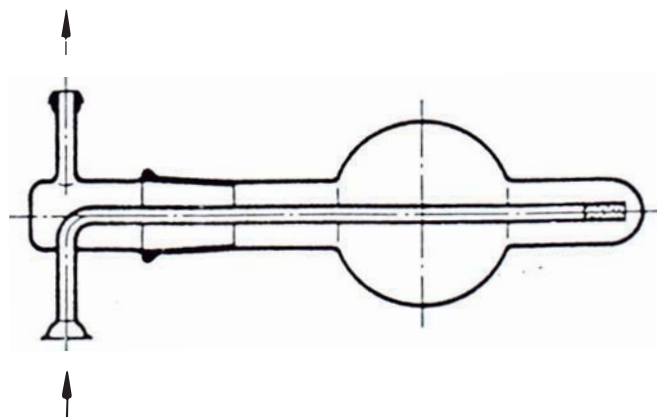
8.5 Interferents

The mass concentrations of nitrogen monoxide, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, chlorine, hydrogen chloride and fluorine compounds generally present in ambient air have no effect on the determination of the mass concentration of nitrogen dioxide.

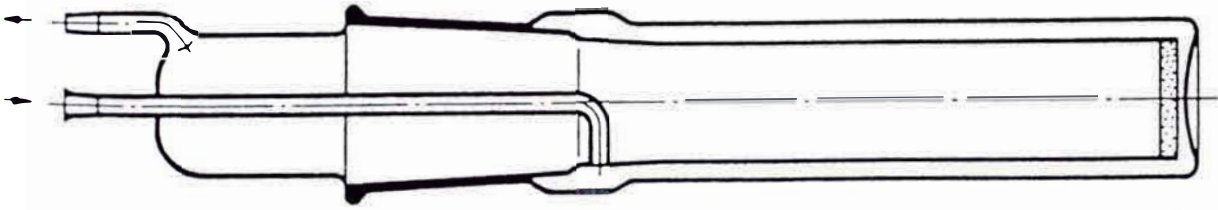
Ozone interferes slightly with the determination by increasing the instrument reading if the mass concentration of ozone in the air sample is higher than $0,25 \text{ mg}/\text{m}^3$. This interfering effect can be avoided by the use of a cotton wool filter (6.1.2).

Peroxyacetyl nitrates (PAN) can give a response of approximately 15 % to 35 % of an equimolar concentration of nitrogen dioxide. In ambient air, however, the mass concentrations of peroxyacetyl nitrates are usually too low to cause any significant error.

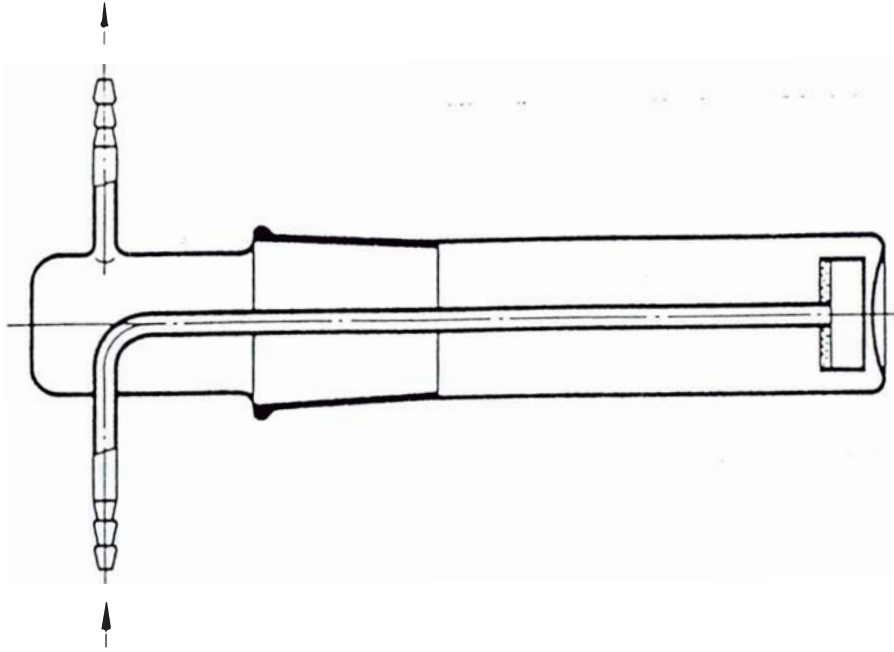
Nitrite and nitrous acid, which may be present in the air sample, produce a pink colour in the absorption solution like nitrogen dioxide.



a) Fritted bubbler of type A



b) Fritted bubbler of type B



c) Fritted bubbler of type C

Figure 1 — Examples of absorbers suitable for sampling nitrogen dioxide
(The ends of the glass tubes of each of these absorbers can be designed as spherical ground joints, conical ground joints

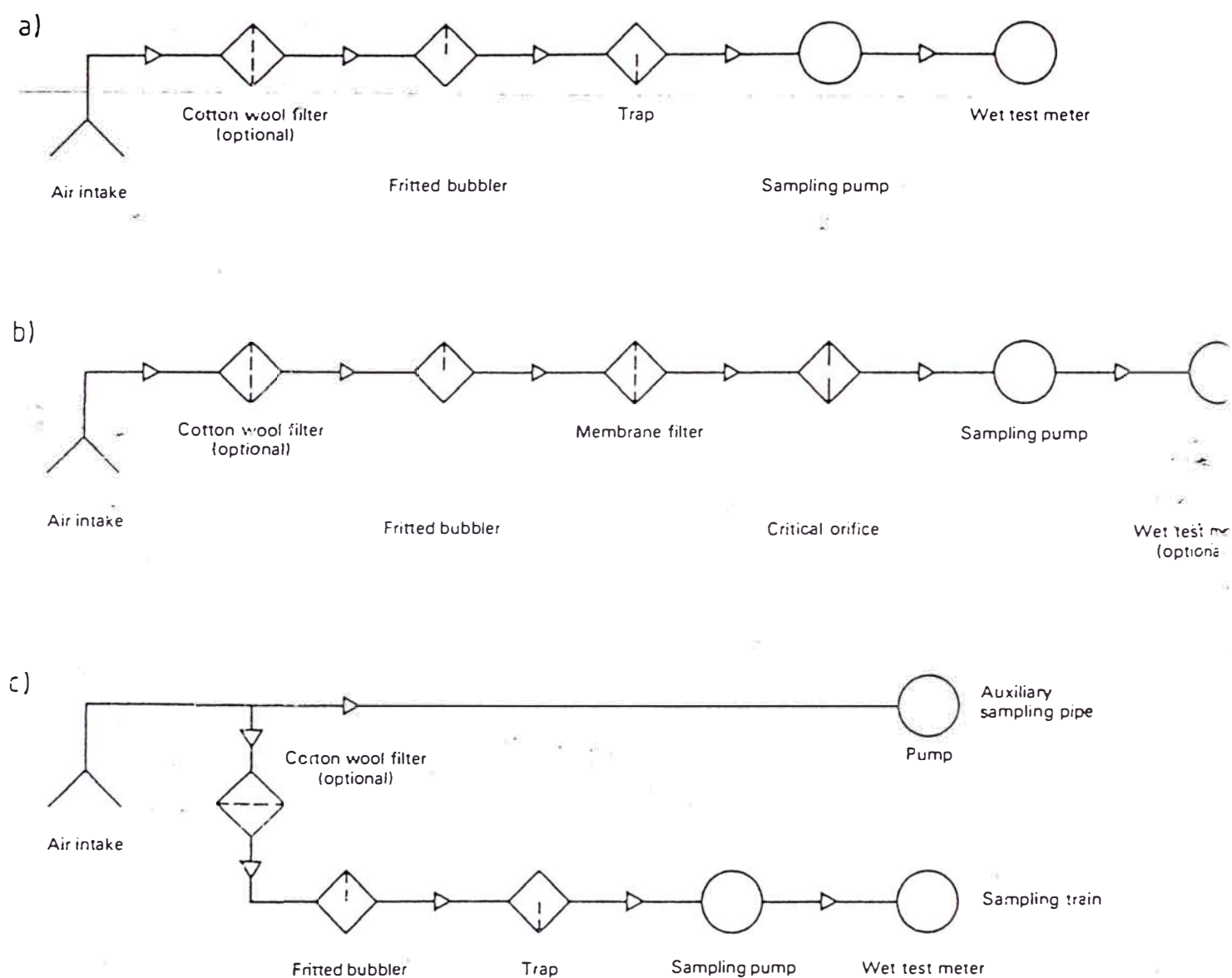
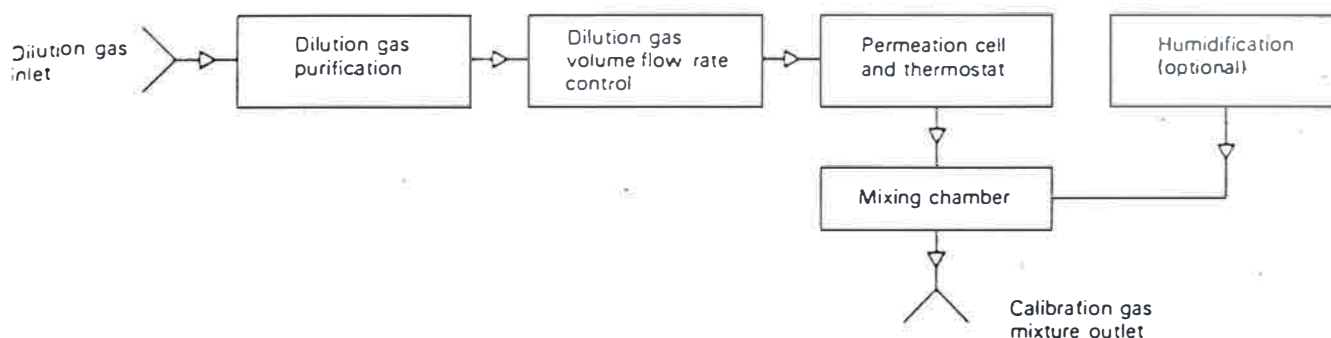
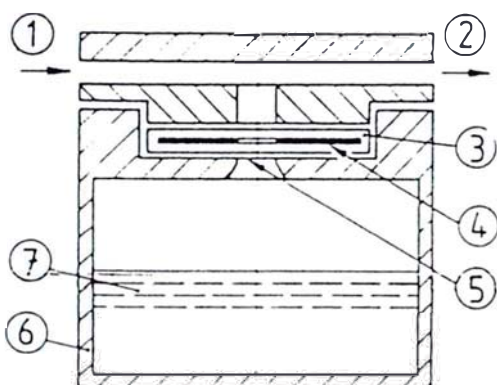


Figure 2 — Examples of sampling trains capable of the determination of the mass concentration of nitrogen dioxide in ambient air

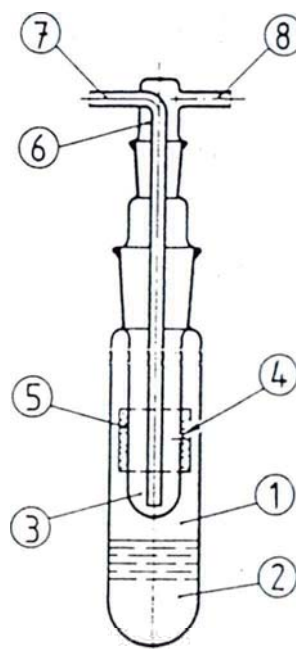


Schematic representation of a permeation system



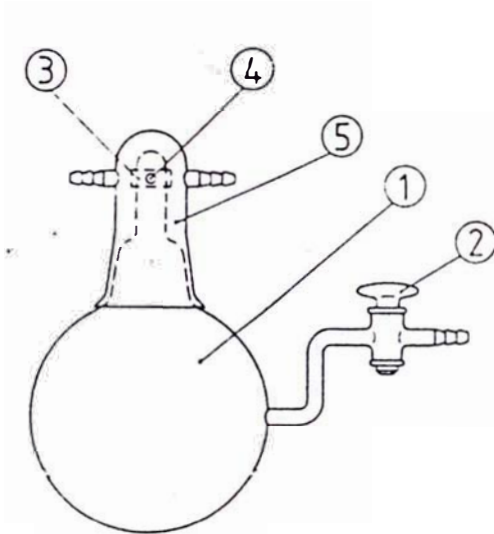
Permeation cell with flat membrane

- ① dilution gas inlet
- ② test mixture outlet
- ③ permeation membrane
- ④ metal diaphragm
- ⑤ permeation cross-section
- ⑥ storage vessel
- ⑦ trace component stock



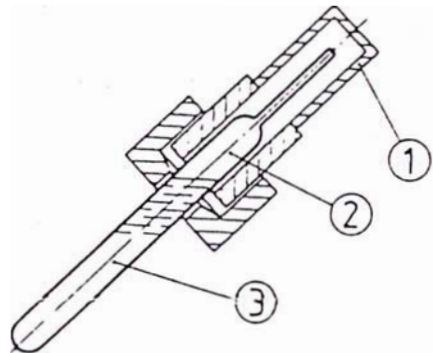
Permeation cell with tube-shaped permeation membrane

- ① storage vessel
- ② trace component stock
- ③ "finger tube"
- ④ bore (i.e. permeation cross-section)
- ⑤ permeation membrane
- ⑥ inlet-outlet head with ground glass connections
- ⑦ dilution gas inlet
- ⑧ test mixture outlet



Permeation cell

- ① storage vessel
- ② gas store inlet with stopcock
- ③ permeation membrane
- ④ bore (i.e. permeation cross-section)
- ⑤ cap with dilution gas inlet and test mixture outlet



Permeation cell with polymer cap

- ① permeation membrane (cap)
- ② storage vessel (before use break off the tip of the ampouie)
- ③ liquefied gas stock

Figure 3 — Permeation device and permeation cells

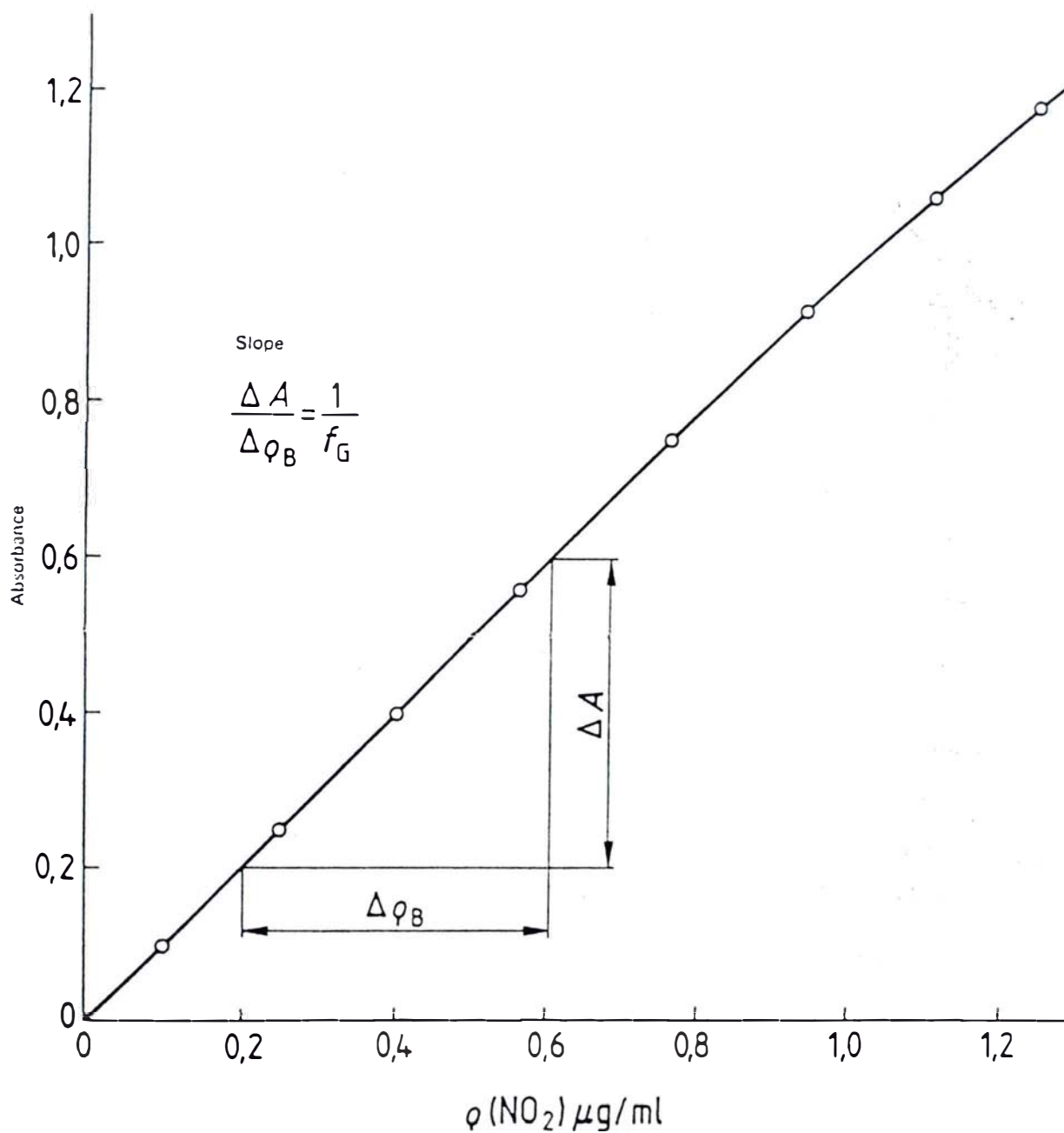


Figure 4 — Typical calibration graph

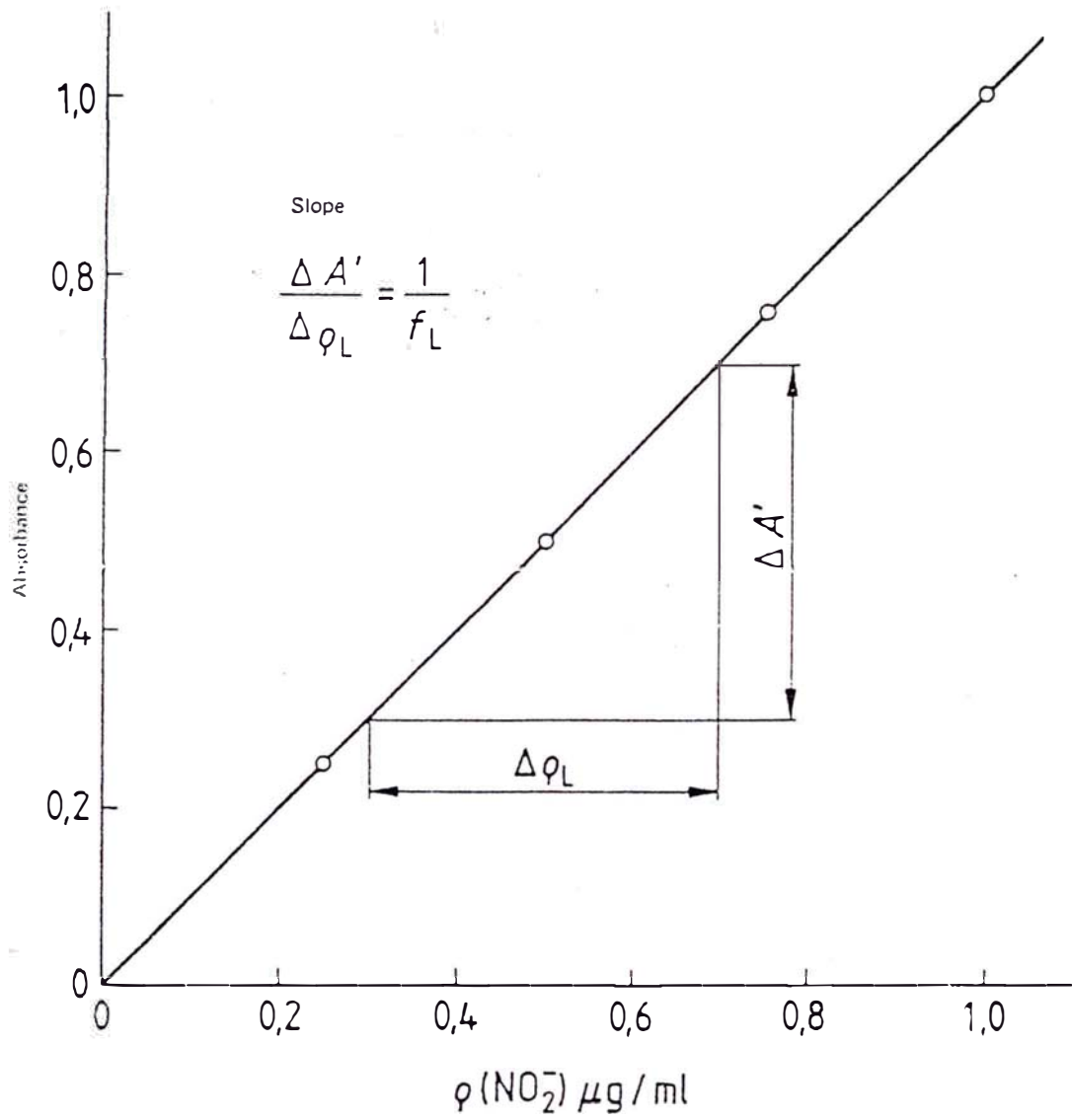


Figure 5 — Typical routine test graph