

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

NORMA MEXICANA NMX-AA-56-1980,

CONTAMINACION ATMOSFERICA-FUENTES FIJAS.- DETERMINACION DE BIOXIDO DE AZUFRE, TRIOXIDO DE AZUFRE Y NEBLINAS DE ACIDO SULFURICO EN LOS GASES QUE FLUYEN POR UN CONDUCTO

PREFACIO

En la elaboración de la presente Norma participaron las instituciones y Organismos siguientes:

INDUSTRIAS RESISTOL, S.A.
ASOCIACIÓN NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUÍMICA.
COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD.
FERTIMEX, S.A.
CONFEDERACIÓN DE CÁMARAS INDUSTRIALES DE LA REPÚBLICA MEXICANA.
CÁMARA NACIONAL DEL CEMENTO.
CEMENTOS TOLTECA, S.A.
SECRETARÍA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA
Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente.
CÁMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACIÓN,
Departamento de Normas
DIRECCION GENERAL DE NORMAS

1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma establece el procedimiento para la determinación de la emisión de bióxido de azufre, trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico en los gases que fluyen por un conducto. Es específica para los casos en que estén presentes estos tres componentes.

2.- REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las Normas Mexicanas siguientes, en vigor:

NMX-AA-9	"DETERMINACION DEL FLUJO DE GASES EN UN CONDUCTO POR MEDIO DEL TUBO DE PITOT"
NMX-AA-35	"DETERMINACION DE BIOXIDO DE CARBONO, MONOXIDO DE CARBONO Y OXIGENO EN LOS GASES DE COMBUSTION"
NMX-B-231	"REQUISITOS DE LAS CRIBAS PARA CLASIFICACION DE MATERIALES"

3.- SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

- C_1 Concentración de bióxido de azufre a condiciones normales, en g de SO_2 / m^3 .
- C_2 Concentración de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico, en g de $H_2 SO_2 / m^3$.
- E_1 Emisión de bióxido de azufre, en kg. de SO_2 / h .
- E_2 Emisión de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico, en kg de $H_2 SO_4 / h$.

- F Factor de aforo y alícuota, adimensional.
- Gv Gasto volumétrico de la corriente gaseosa, a condiciones normales determinado de acuerdo con la Norma NMX-AA-9. (Veáse inciso 2 REFERENCIAS), en m^3/h .
- I Coeficiente de muestreo isocinético, en por ciento.
- M_1 Masa de Bióxido de azufre colectada, en g.
- M_2 Masa de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico colectadas, como ácido sulfúrico, en g.
- N Normalidad de la disolución de perclorato de bario trihidratado $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ o de cloruro de bario dihidratado $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en greq/l .
- P Presión manométrica promedio registrada en el medidor seco de gases en atm. (1 atm = 101325 Pa)
- Pb Presión barométrica existente en el lugar de la determinación, en atm. (1 atm = 101325 Pa)
- Pc Presión absoluta en el conducto, en atm. (1 atm = 101325 Pa)
- Pn Presión normal, en atm. (1 atm = 101325 Pa)
- Peq_1 Peso equivalente del bióxido de azufre (32 g/g . eq.).
- Peq_2 Peso equivalente del trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico, como ácido sulfúrico (49.0 g/g. eq).
- Sb Sección transversal de la boquilla, en m^2 .
- t Tiempo total de muestreo, en s.
- Tc Temperatura existente en el conducto durante la determinación, en K.
- Tm Temperatura absoluta promedio registrada en el medidor seco de gases, en K.
- Tn Temperatura normal, en K.
-
- v Velocidad promedio de la corriente gaseosa del conducto, en m/s.
- V_1 Diferencia ($V_{\text{SO}_2} - V_{\text{SO}_3}$), en cm^3 .
- V_m Volumen de muestra registrado en el medidor seco de gases, en m^3 .
- V_n Volumen de muestra a condiciones normales, en m^3 .
- V_{so} Volumen de perclorato o cloruro de bario gastado durante la titulación de la alícuota tomada para la cuantificación de la 2 muestra, colectada en los impactores segundo y tercero, en cm^3 de $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ó cm^3 de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- V_{BSO} Volumen de perclorato o cloruro de bario gastado durante la 2 titulación de la alícuota tomada para la cuantificación de la muestra testigo (blanco), en cm^3 de $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ó cm^3 de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

V_2 Diferencia ($V_{H_2SO_4\ SO} - V_{BH_2SO_4}$), en cm^3

$V_{H_2SO_4}$ Volumen de perclorato o cloruro de bario, gastado durante la titulación de la alícuota tomada para la cuantificación de la muestra colectada en el primer impactor, en cm^3 de $[Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ ó cm^3 de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

$V_{BH_2SO_4}$ Volumen de perclorato o cloruro de bario, gasto durante la titulación de la alícuota tomada para la cuantificación de la muestra testigo (blanco), en cm^3 $[Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ ó cm^3 de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

NOTAS.- 1.- Condiciones normales 298 K y 101 325 Pa (25 °C y atm.)

2.- Aunque la unidad oficial de presión es el Pascal, para fines de esta Norma se utilizan otras unidades más usuales.

4.- RESUMEN

Se extrae una muestra de los gases isocinéticamente; el trióxido de azufre y la neblinas de ácido sulfúrico se retienen en una disolución de alcohol isopropílico, el bióxido de azufre absorbe en disolución de peróxido de hidrógeno. Cuantificando por separado trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico y el bióxido de azufre, ambos por titulación con perclorato o cloruro de bario y conociendo el volumen de muestra colectado, se determinan las concentraciones respectivas. Por medio de estas últimas y con el gasto volumétrico se determinan las emisiones correspondientes.

5.- REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa, cuando se hable de agua se debe entender agua destilada o desmineralizada.

5.1 Alcohol isopropílico ($CH_3CHOHCH_3$).

5.2 Disolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Medir 100 cm^3 de peróxido de hidrógeno al 30%, transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm^3 , llevar a la marca con agua y homogeneizar.

NOTA.- Esta disolución debe prepararse diariamente, o bien ante de usarse.

5.3 Disolución de alcohol isopropílico

Mezclar 800 cm^3 de alcohol isopropílico con 200 cm^3 de agua y homogeneizar.

5.4 Gel de Sílice 2-5 M (6 - 16 mallas), provista de indicador para humedad.

5.5 Hielo en trozos

5.6 Disolución de ácido nítrico (HNO_3) 0.5 N.

Medir 7.5 cm^3 de ácido nítrico al 70%, transferir a un matraz volumétrico de 250 cm^3 , llevar a la marca con agua y homogeneizar.

5.7 Disolución de perclorato de bario $[Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ 0.01N.

Pesar 1.95 g de perclorato de bario trihidratado con aproximación de 0.01 g transferir a un vaso de precipitados de 400 cm^3 , agregar 200 cm^3 de agua y agitar hasta disolución total. Transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm^3 , llevar a la marca con alcohol isopropílico y homogeneizar.

5.7.1 Titulación de la disolución de perclorato de bario

Medir con pipeta volumétrica 10 cm³ de la disolución de sulfato de sodio 0.02 N (ver inciso 5.8), transferir a un matraz erlenmeyer de 125 cm³, agregar dos gotas de disolución indicadora de torino (ver inciso 5.9) y una gota de disolución indicadora de azul de metileno (ver inciso 5.10).

Titular con la disolución de perclorato de bario (ver inciso 5.7), hasta el vire de color amarillo verdoso a rosa tenue definitivo.

NOTA.- En caso de no contar con perclorato de bario, la disolución puede

prepararse usando 1.22 g de cloruro de bario dihidratado (BaCl₂ · 2H₂O) y proceder como se indica en los incisos 5.7 y 5.7.1.

5.8 Disolución de Sulfato de Sodio (Na₂SO₄) 0.02 N.

Pesar 1.420 g de sulfato de sodio anhidro con aproximación de 0.0001 g previamente secado a 398 K (125 °C), durante dos horas, transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm³, disolver y llevar a la marca con agua y homogeneizar perfectamente.

5.9 Disolución indicadora de torino (OH)₂ - AsC₆H₄N₂NO₁₀ H (OH)SO₃-N₂.

Pesar 200 mg de la sal disódica del ácido o-(2-hidroxi-3-6-disulfo-1-naftil) -naftil-azo bencenarsónico con aproximación de 0.1 mg, transferir a un vaso de precipitados de 250 cm³, agregar 100 cm³ de agua y agitar hasta disolución total.

NOTA.- Esta disolución debe almacenarse en recipientes de polietileno, ya que en recipientes de vidrio se descompone rápidamente.

5.10 Disolución indicadora de azul de metileno (C₁₆H₁₆ClN₁₈S₃ · 2H₂O).

Pesar 200 mg. de 5 cloruro (3.5 dimetil amino) cenotiazina (azul de metileno), con aproximación de 0.1 mg, transferir a un matraz volumétrico de 100 cm³, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

Medir con pipeta volumétrica 10 cm³, transferir a un matraz volumétrico de 100 cm³, llevar a la marca y homogeneizar. Esta última disolución es la que se utiliza en el procedimiento.

6.- APARATOS

6.1 Sonda de acero inoxidable, de longitud suficiente para muestrear todos los puntos de medición y provista de adaptador para boquillas.

NOTA.- Para conductos de diámetro, relativamente grande, se debe considerar la posibilidad de realizar la toma de la muestra mediante puertos de muestreo diametralmente opuestos.

6.2 Boquillas de acero inoxidable, de punta afilada con ángulo de 30° y de diámetro interior adecuado para realizar el muestreo en forma isocinética.

6.3 Impactores: dos provistos de difusor y tres de diseño modificado.

NOTA.- El diseño modificado se obtiene reemplazando el tubo difusor del impactor, por un tubo de 13 mm de diámetro interior cuyo extremo inferior quede colocado a 13 mm de la base del impactor.

6.4 Portafiltros.

6.5 Medio filtrante. Lana de vidrio, con tamaño máximo de poro 0.8 μm , sin material orgánico de unión, inerte al SO_2 , libre de impurezas, no higroscópica y resistente a la corrosión.

6.6 Medidor seco de gases, con sensibilidad de $\pm 560 \text{ cm}^3$, provisto de termómetro, vacuómetro y válvula reguladora de flujo.

6.7 Fuente de succión.

6.8 Tubo de pitot tipo S o invertido.

6.9 Manómetro diferencial inclinado con ámbito de operación de 0.00 a 2.54 cm. de H_2O con sensibilidad de + 2.57 Pa (0.0254 cm) de H_2O .

6.10 Barómetro con ámbito de operación de 66660 Pa a 101325 Pa (0.65 a 1 atm con sensibilidad de ± 2.57 Pa (0.0254 cm) de H_2O .

6.11 Juntas esmeriladas de cuenca y bola para unir los impactores.

NOTA.- Las juntas de cuenca y bola son las recomendables para armar el tren de impactores, también se pueden usar las juntas de material flexible inerte a la corriente gaseosa, que se va a muestrear.

6.12 Cronómetro, con precisión de 0.Z s.

6.13 Equipo y materiales comunes de laboratorio.

7.- PROCEDIMIENTO

7.1 Preparación del tren de muestreo.

7.1.1 Montar el tren de muestreo de acuerdo a la figura 1.

7.1.2 Colocar 100 cm^3 de la disolución de alcohol isopropílico (ver inciso 5.3.) en el primer impactor y 100 cm^3 de la disolución de peróxido de hidrógeno (ver inciso 5.2.) en los impactores segundo y tercero.

7.1.3 Dejar vacío el cuarto impactor, en el quinto colocar una capa de lana de vidrio en la base del impactor, de espesor suficiente para que cubra el extremo del tubo de vidrio.

Sobre esta capa colocar aproximadamente 100 g de gel de sílice previamente secada a 398 K (125 °C), durante dos horas.

7.1.4 Colocar una capa de lana de vidrio a manera de medio filtrante en el portafiltros y ubicarlo entre el primero y el segundo impactor.

7.1.5 Verificar la hermeticidad del tren de muestreo, colocando un tapón en la entrada de la sonda de muestreo; hacer funcionar la fuente de succión hasta que la lectura del manómetro llegue a su valor máximo estable. Cerrar la válvula de regulación de flujo, detener la fuente de succión, después de lo cual la lectura del manómetro no debe variar durante por lo menos 30 s, de lo contrario será indicativo de que existen infiltraciones, mismas que se deben localizar y eliminar, hasta que se logre lo indicado anteriormente.

7.2 Colección de la muestra.

7.2.1 Previamente seleccionado el sitio de muestreo y el número de puntos de medición, de acuerdo a la Norma NMX-AA-9, (véase inciso 2, REFERENCIAS), determinar la velocidad de la corriente gaseosa en cada uno de ellos.

7.2.2 Seleccionar una boquilla con diámetro interior tal, que sea posible tomar una muestra en forma isocinética en todos los puntos de medición.

7.2.3 Adaptar la boquilla a la sonda y colocar esta última en la corriente gaseosa por muestrear; en dirección normal al conducto y con la boquilla apuntando en dirección del flujo de la corriente gaseosa.

7.2.4 Girar la sonda 180° (3.1416 rad) y simultáneamente poner a funcionar la fuente de succión y el cronómetro. Muestrear isocinéticamente en todos los puntos de medición. El tiempo de muestreo para cada punto debe ser 5 minutos como mínimo.

NOTAS.-

- 1.- Si el perfil de la velocidad de la corriente gaseosa por muestrear es tal, que no existan diferencias de 10% o más entre la magnitud de la velocidad en un punto cualquiera y la velocidad promedio de la corriente gaseosa, es suficiente muestrear en el 50% del total de los puntos de medición.
- 2.- El procedimiento de muestreo descrito, presupone que en los puntos de medición, no existen variaciones de velocidad con el tiempo, en caso de existir se debe hacer uso del tubo de pitot y del manómetro diferencial en forma simultánea con la sonda, para realizar el muestreo en forma isocinética.
- 3.- En caso de que el muestreo isocinético implica gastos de muestreo superiores a $0.01 \text{ m}^3 / \text{min}$ (debido a la presencia de altas velocidades de circulación de los gases por muestrear), introducir un impactor extra, entre el tercero y el cuarto provisto de 100 cm^3 de disolución de peróxido de hidrógeno y en caso necesario, utilizar burbujeadores de punta filtrada, para conservar la eficiencia original del tren de muestreo.
- 4.- Si se observa condensación antes de que la corriente gaseosa llegue al tren de impactores, ésta se debe evitar proporcionando calentamiento a la sonda.

7.2.5 Registrar las condiciones de presión y de temperatura en el medidor seco de gases para cada punto muestreado, registrar el volumen de muestra tomado en cada uno de dichos puntos.

7.2.6 Al finalizar el muestreo, permitir un gasto extra, aproximadamente igual al volumen interno del tren de muestreo para tener en cuenta que éste se debe purgar. Detener la fuente de succión y el cronómetro y simultáneamente girar la sonda 180° (3.1416 rad). Registrar el volumen de muestra tomado.

7.3 Recuperación de la muestra.

7.3.1 Transferir el contenido del primer impactor a un matraz volumétrico de 250 cm^3 , lavar el impactor tres veces con agua, recibiendo el agua de lavado en el matraz volumétrico, llevar a la marca con agua y homogeneizar, transferir a un recipiente de plástico de boca ancha, agregando a este último la lana de vidrio del portafiltras.

7.3.2 Transferir el contenido de los impactores segundo y tercero a un matraz volumétrico de 500 cm^3 , lavar cada impactor tres veces con agua, recibiendo el agua del lavado en el matraz volumétrico, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

7.4 Cuantificación de la muestra.

7.4.1 Para la determinación del SO_3 y la niebla de $\text{H}_2 \text{SO}_4$, medir 10 cm^3 de alícuota del recipiente de plástico obtenido según el inciso 7.3.1., y para la determinación del SO_2 , medir una alícuota que contenga entre 10 y 15 mg de SO_2 del matraz volumétrico de 500 cm^3 obtenido según el inciso 4

7.3.2. Tomar la misma cantidad de agua como testigo.

NOTA.- Las alícuotas usadas para la cuantificación de la muestra deben ser de 5 ó 10 cm³, ya que una alícuota mayor conduce a una mayor visibilidad del cambio de color durante la titulación.

7.4.2 Transferir las muestras a matraces erlenmeyer de 125 cm³ y agregar 20 ó 40 cm³ de alcohol isopropílico (ver inciso 5.1.), si se tomaron alícuotas de 5 ó 10 cm³ respectivamente.

7.4.3 Agregar dos gotas de ácido nítrico 0.5 N (ver inciso 5.6), tres gotas de disolución indicadora de torino (ver inciso 5.9) y una gota de indicador de azul de metileno (ver inciso 5.10).

7.4.4 Titular con disolución de perclorato de bario (ver inciso 5.7.) hasta que el color amarillo-verdoso cambie a rosa tenue definitivo.

NOTA.- Interfieren en la determinación el amoníaco libre, los fluoruros y los cationes solubles en agua.

8.- EXPRESION DE RESULTADOS

8.1 Método de cálculo y fórmulas.

8.1.1 El volumen de muestra a condiciones normales, se obtiene con la siguiente expresión:

$$V_n = V_m \cdot T_n (P_b + P)/T_m \cdot P_n$$

8.1.2 Las cantidades de bióxido de azufre y de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico, se obtienen con las siguientes expresiones:

$$M_1 = P_{eq1} \cdot N \cdot V_1 \cdot F \cdot 10^{-3}$$

$$M_2 = P_{eq2} \cdot N \cdot V_2 \cdot F \cdot 10^{-3}$$

(10⁻³ es el factor de coinversión)

8.1.3 Las concentraciones de bióxido de azufre y de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico, a condiciones normales, se obtienen con las siguientes expresiones:

$$C_1 = \frac{M_1}{V_n}$$

$$C_2 = \frac{M_2}{V_n}$$

8.1.4 Las emisiones de bióxido de azufre y de trióxido de azufre mas neblinas de ácido sulfúrico, se obtienen con las siguientes expresiones:

$$E_1 = C_1 \cdot G_v \cdot 10^{-3}$$

$$E_2 = C_2 \cdot G_v \cdot 10^{-3}$$

NOTA: 10^{-3} es el factor de coinversión a kg.

8.2 Cálculos del coeficiente de muestreo isocinético.

8.2.1 Obtener el coeficiente de muestreo isocinético mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{TcVm (Pb + P)}{\bar{v} t Pc Sb Tm} \times 100$$

8.3 Representatividad.

El coeficiente de muestreo isocinético debe estar comprendido entre 90 y 110%, de no ser así repetir la determinación.

9.- INFORME DE RESULTADOS

9.1 Datos respecto a la corriente gaseosa.

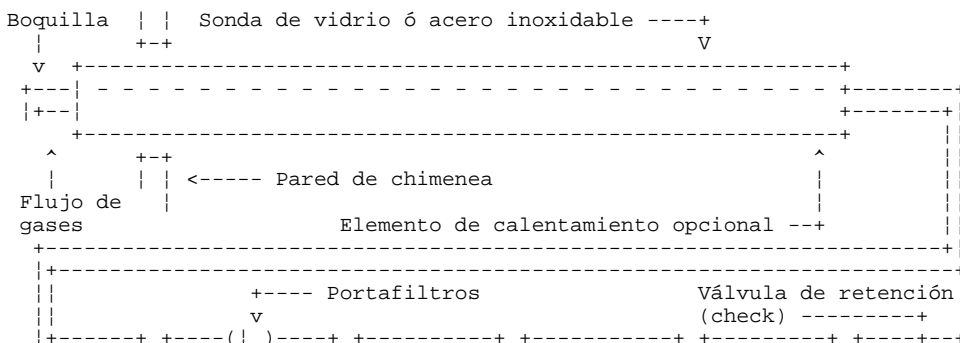
- 9.1.1 Composición.
- 9.1.2 Peso molecular.
- 9.1.3 Densidad.
- 9.1.4 Gasto volumétrico.
 - a) A las condiciones de operación durante la determinación.
 - b) A condiciones normales.
- 9.1.5 Volumen de muestra a condiciones normales.
- 9.1.6 Emisión de bióxido de azufre.
- 9.1.7 Emisión de trióxido de azufre más neblinas de ácido sulfúrico.
- 9.1.8 Valor del coeficiente de muestreo isocinético.

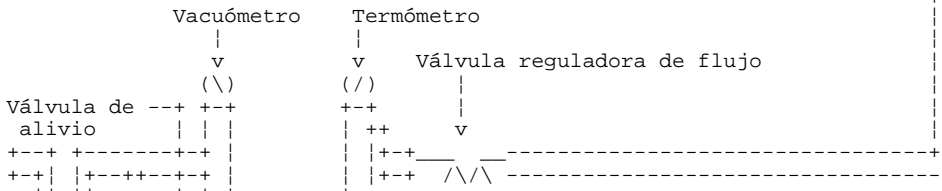
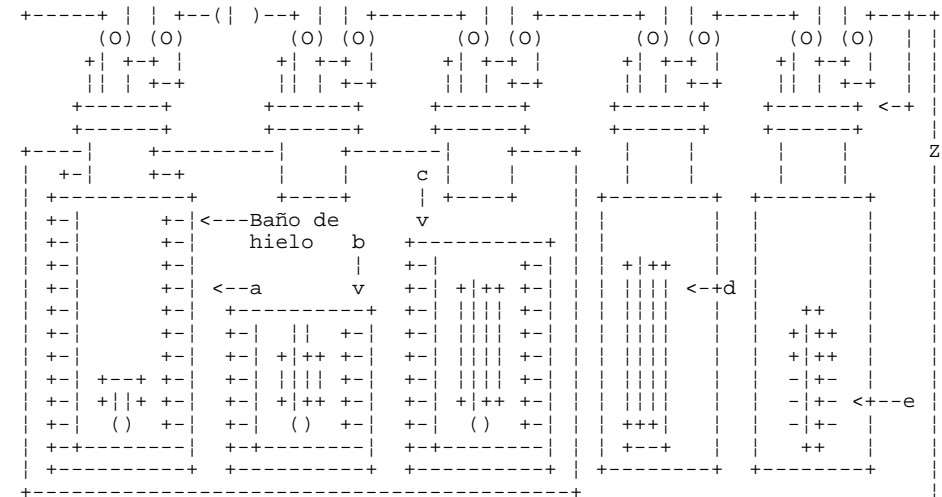
9.2 Respecto a la muestra tomada.

- a) Identificación y descripción.
- b) Datos sobre la toma de la misma.

- 9.2.1 Referencia al método empleado.
- 9.2.2 Aspectos irregulares observados durante la determinación.
- 9.2.3 Cualquier operación no incluida en esta norma y que pudiera afectar los resultados.

TREN DE MUESTRA





- a. Impactor provisto de difusor diseño normal con 400 cm³ de disolución de alcohol isopropílico al 80%.
- b. Impactor provisto de difusor diseño normal, con 100 cm³ de disolución de peróxido de hidrógeno al 3%.
- c. Impactor diseño modificado, con 100 cm³ de disolución de peróxido de hidrógeno al 3%.
- d. Impactor diseño modificado, vacío.
- e. Impactor diseño modificado con lana de vidrio y gel de sílice.

10.- BIBLIOGRAFIA

10.1 Brenchley D.L., Turley C.D. and Yarmac R.F. Industrial Sources Sampling Ann Arbor Science. Michigan U.S.A. 1973. 225-234.

10.2 Cooper H.B.H. and Rossano Jr. A.T. Source Testing for Air Pollution Contro. McGraw-Hill Book Company. Washington D.C. 1974. 137-161.

10.3 Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Part 23. Philadelphia, Pa. 1972. 852-878.

10.4 Federal Register. Vol. 42 No. 160 U.S.A. 1977 41786-41789

10.5 DETERMINATION OF SULFUR DIOXIDE. SULFUR TRIOXIDE AND SULFURIC ACID MIST IN STACK GAS. TEXAS AIR CONTROL BOARD COMPLIANCE SAMPLING MANUAL P. 22-1-22-3. 1972.

10.6 METHODS. DETERMINATION OF SULFURIC ACID MIST AND SULFURIC DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES, EPA. P. 85-87-1976.

11.- CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES.

Esta norma está acorde con la Norma ISO/T. C. 146/SC 2 N. 16 "Sulfur Dioxide in Air Physical and Chemical Analysis Branch. Analytical Method.