
 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	


Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂)

Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂)

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

ÍNDICE

1. OBJETO.....	3
2. ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN	3
3. DEFINICIONES	3
4. FUNDAMENTO DEL MÉTODO	4
5. CRITERIOS GENERALES	4
6. EQUIPOS Y MATERIAL DE MUESTREO	5
7. REACTIVOS.....	9
8. OPERATIVA.....	10
9. PARÁMETROS ESPECÍFICOS DEL MUESTREO.....	11
10. VALIDACIÓN DEL MUESTREO	12
11. CÁLCULOS.....	14
12. RESPONSABILIDADES	14
13. REFERENCIAS	15

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

1. OBJETO

La presente Instrucción Técnica tiene como objeto describir y definir el método de referencia para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂).

2. ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método es aplicable a la medida de ácido sulfhídrico (SH₂) en aire ambiente en los alrededores de aquellas instalaciones incluidas en el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras a la atmósfera (CAPCA) vigente y en el texto refundido de la Ley de prevención y control integrados de la contaminación, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2016, de 16 de diciembre, que incluyan obligaciones en materia emisiones en sus autorizaciones, ubicadas en el territorio de la Comunidad autónoma de Castilla-La Mancha.

Para garantizar la correcta realización de las medidas, el Organismo de Control en Atmósfera debe disponer de equipos que cumplan las especificaciones y tolerancias que se detallan en la presente Instrucción Técnica.

3. DEFINICIONES

A efectos de esta Instrucción Técnica se establecen las siguientes definiciones:

Aire ambiente: El aire exterior de la baja troposfera, con exclusión de los lugares de trabajo.

Autoridad competente: Organización que aplica los requisitos de las directivas de la Unión Europea (UE) y regula las instalaciones, conforme a los requisitos de las normas europeas aplicables.

Blanco de campo: Muestra de ensayo obtenida de acuerdo al procedimiento de blanco de campo.

Cabezal de muestreo: Entrada al sistema de muestreo, donde se capta el aire ambiente de la atmósfera.

Condiciones ambientales: Se consideran condiciones ambientales, las existentes durante el periodo de medición.

Contaminante: Cualquier sustancia presente en el aire ambiente, que pueda tener efectos nocivos sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

Control (o campaña de muestreo): La totalidad de los muestreos realizados para determinar la calidad del aire (emisiones difusas y en ocasiones inmisión), en una determinada instalación en un periodo de tiempo.

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

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

Exactitud de la medida: Grado de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mesurando. (el concepto de "exactitud" es cualitativo. No debería utilizarse el término "precisión" para la "exactitud")


Incertidumbre (de medida): Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando.

Objetivo de medición: Alcance del programa de medición.

Organismo de Control en Atmósfera (OCA): Organismo de control acreditado por parte de un organismo de acreditación que forma parte del Acuerdo ILAC (Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios), como LE (Laboratorio de ensayos) de acuerdo con la norma de referencia UNE-EN ISO/IEC 17025, incluida en el Registro de Organismos de Control en Atmósfera de la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha.

Organismo competente: Organización que puede demostrar sus competencias para una tarea específica a la autoridad competente del Estado Miembro de la UE.

Plan de medición: Procedimiento estructurado para cumplir un objetivo de medición definido.

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

Valor límite (VL): Un nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza, que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

4. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El método consiste en la toma de una muestra representativa mediante captación de aire ambiente sobre una solución alcalina de hidróxido de cadmio o de acetato de cinc, donde el sulfuro de hidrógeno queda retenido en forma de un precipitado de sulfuro del catión correspondiente. El sulfuro captado se determina por medición espectrofotométrica del azul de metileno producido por la reacción del sulfuro con una solución muy ácida de N,N-dimetil-p-fenilendiamina y cloruro férrico.

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

En función del rango acreditado del laboratorio en el que se lleve a cabo el análisis, del volumen de las muestras generadas, del tiempo de muestreo y del caudal de muestreo, el rango de trabajo puede variar quedando delimitado por el límite de cuantificación inferior del muestreo (LCIM) y el límite de cuantificación superior del muestreo (LCSM).

El límite de cuantificación inferior para cada muestreo (LCIM), se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$LCIM = \frac{LCIL \times VSC}{VNM \times 1000}$$

Donde:

- **LCIM** es el límite de cuantificación inferior del muestreo, en µg/m³
- **LCIL** es el límite de cuantificación inferior del laboratorio para el análisis en mg/litro
- **VSC** es el volumen de solución de la muestra analizada en ml
- **VNM** es el volumen captado de muestra en Nm³

El límite de cuantificación superior para cada muestreo (LCSM), se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$LCSM = \frac{LCSL \times VSC}{VNM \times 1000}$$

Donde:


- **LCSM** es el límite de cuantificación superior del muestreo, en µg/m³
- **LCSL** es el límite de cuantificación superior del laboratorio para el análisis en mg/litro
- **VSC** es el volumen de solución de la muestra analizada en ml
- **VNM** es el volumen captado de muestra en Nm³

Esta información deberá ser recogida, en el plan de muestreo previo a la actuación.

5. CRITERIOS GENERALES

Ante la indefinición de un emplazamiento concreto en el método de medida, deberá actuarse según lo indicado en el documento normativo de referencia, ya sea de ámbito autonómico o nacional.

No obstante, la metodología de actuación que se propone se basa en hipótesis conservadoras, intentando buscar siempre las condiciones más desfavorables posibles, tanto desde el punto de vista de generación de contaminantes,

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

como de su dispersión. Asegurando así, que si en estas condiciones adversas no se superan los valores límites legales, se puede tener una certidumbre razonable de que dicha superación no se dará en el resto de situaciones.

Por tal motivo, el ensayo se llevará a cabo cuando queden aseguradas las condiciones normales de operación o en las que se estime que se genera la mayor carga contaminante. Se evitarán, asimismo, los periodos en los que las condiciones meteorológicas pudieran incidir significativamente en la generación y dispersión de los contaminantes a evaluar.

Con antelación suficiente, se realizará la adecuada planificación del muestreo, que tendrá en cuenta entre otros, los siguientes aspectos:

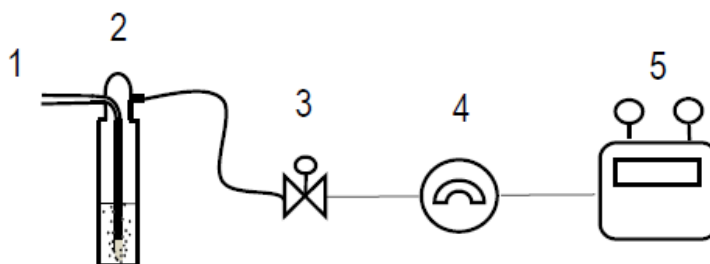
- Solicitud de información al titular de la instalación.
- Objeto del estudio.
- Características y croquis de planta señalando la ubicación de las fuentes de emisión.
- Condiciones de proceso durante la actuación.
- Dirección de los vientos dominantes en la zona.
- Ubicación de áreas vulnerables de afección.
- Topografía del terreno.
- Criterios de microimplantación.
- Condiciones meteorológicas previstas durante la campaña.
- Emisiones de contaminantes de fuentes naturales.
- Contaminación de fondo.


Esta información, y la específica del parámetro objeto de evaluación (ácido sulfhídrico, SH₂), deberá ser recogida en el plan de muestreo previo a la actuación y deberá ser valorada y validada posterior a las mediciones atendiendo a lo que establece la IT-CLM-AT-I-02.

6. EQUIPOS Y MATERIAL DE MUESTREO


Se requiere un equipo de aspiración de bajo volumen con un tren de muestreo apropiado para retención de ácido sulfhídrico (SH₂) mediante solución captadora y diferentes medidores de parámetros auxiliares. Dado que este gas es más pesado que el aire no se dispondrá de embudo que eleve la toma de muestras si no que se realizará a la altura del tren de muestreo ubicado en el suelo, no sobrepasando 1 metro de altura.

Descripción de las principales partes y sus características:



 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

Tren de muestreo			
Nº	Elemento	Características	
1	Punto de toma de muestras	Tipo	De unos 8 - 10 mm de diámetro. Altura respecto al suelo ≤ a 1 metro.
		Material	Tubo previo a la entrada de muestras, de material inerte (vidrio o teflón p.ej.) con un diámetro interior de entre 6 – 10 mm y una longitud no superior a 30 cm. Dotado de un elemento de filtración, de fibra de vidrio o de cuarzo o empaquetamiento de fibra mineral. Se permite el uso de tubo de silicona, únicamente para unión entre elementos, con un tamaño no superior a 5 cm y minimizando el contacto del gas en su interior.
2	Borboteadores	Aspectos clave	Borboteadores de alta eficiencia con fritado de porosidad gruesa (capacidad 50 - 150 ml). La capacidad (volumen mínimo de 50 ml) debe ir en consonancia con el volumen de solución captadora y esta a su vez con el límite de cuantificación que se requiere obtener. Se debe considerar, y prestar especial atención, a la espuma que se forme durante el borboteo. Debe permitir el borboteo fino y vigoroso. Igualmente, es necesario envolver totalmente el borboteador con papel de aluminio para proteger la muestra de la luz. La muestra debe encontrarse en todo momento en total oscuridad. Deberá disponerse de al menos dos juegos de borboteadores independientes por campaña para poder reemplazar los muestreados por unos limpios.
		Material	Vidrio borosilicato, teflón o policarbonato. Será necesario proteger la muestra de la luz. Es necesario envolver totalmente el borboteador con papel de aluminio o sistema similar.
		Disposición	<u>4 borboteadores</u> : se dispondrán en serie dos borboteadores con solución captadora. Se dispondrá de un tercer borboteador vacío a modo de trampa. El cuarto borboteador se rellenará con gel de sílice. <u>3 borboteadores</u> : en función de las necesidades del muestreo, se puede reducir a un borboteador con solución captadora, otro vacío y otro con gel de sílice.
3 y 4	Bomba de muestreo	Tipo	Bomba de bajo caudal (0,5 a 1,5 l/m) tipo membrana con válvula de ajuste y control o indicador de la presión de vacío.
		Material	Las conexiones que se empleen para conectar la bomba con el tren de muestreo se realizarán con el mínimo recorrido posible y de un material resistente al estrangulamiento por presión de vacío.
5	Contador de gas seco	Aspectos clave	Contador de gas seco analógico o digital con lectura totalizadora de volumen aspirado. <u>Medidor de temperatura</u> : estará dotado de sensor de temperatura digital a la entrada y/o salida del contador, con capacidad de almacenar datos en continuo medidos, con valores medios, al menos horarios. <u>Medidor de presión</u> : será necesario en aquellas configuraciones en que la bomba de muestreo se posicione después del contador de volumen (depresión), debiendo en este caso, tener la capacidad de almacenar datos en continuo medidos, con valores medios al menos horarios. Por el contrario, no será necesario disponer de medidor de presión en contador, en configuraciones en que la bomba anteceda al contador de volumen (sobre presión), asimilando la presión del contador, aspirando a bajo volumen, a la presión ambiental.
		Características	Resolución mínima de 0,2 litros (recomendable 0,1 litros) <ul style="list-style-type: none"> Incertidumbre expandida del contador de volumen ≤ al 5% del valor medido.

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

Tren de muestreo

Nº	Elemento	Características
		<ul style="list-style-type: none"> Incertidumbre expandida de medidor de temperatura de contador ≤ al 2% del valor medido en kelvin, K. Incertidumbre expandida de medidor de presión de contador ≤ al 2% del valor medido.

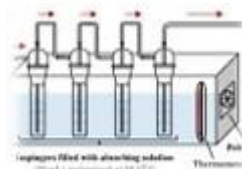
6



7



8



9




10




11



 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	


Material complementario

Nº	Elemento	Características	
6	Auxiliares	Características	<p>Los siguientes parámetros deben ser controlados, ya sea por una estación meteorológica o por medidores independientes. En cualquier caso:</p> <p><u>Medidor de presión ambiental</u>: dispositivo digital, capaz de registrar valores de presión medidos en continuo, valores medios al menos horarios, durante todo el periodo de medida.</p> <ul style="list-style-type: none"> Incertidumbre expandida de medidor de presión ambiental \leq al 2% del valor medido. <p><u>Medidor de temperatura ambiental</u>: dispositivo digital, capaz de registrar valores de temperatura medidos en continuo, valores medios al menos horarios, durante todo el periodo de medida.</p> <ul style="list-style-type: none"> Incertidumbre expandida de medidor de temperatura ambiental \leq al 2% del valor medido
7	Estación meteorológica	Tipo	<p>Será recomendable instalar una estación meteorológica, dentro o cercana al perímetro de los muestreos, para evaluar y validar las condiciones ambientales.</p> <p>Parámetros para controlar: datos de presión y temperatura ambiente para el seguimiento de las condiciones meteorológicas, durante todo el tiempo que dura el muestreo, velocidad y dirección de viento.</p> <p>En caso de no disponer de estación propia, deberá hacerse con la estación meteorológica externa más cercana.</p>
8	Caja fría	Características	<p>Recipiente contenedor de los borboteadores capaz de mantenerlos a temperatura $<$ a 20 °C durante todo el periodo de muestreo, ya sea con medios eléctricos o físicos (hielo).</p> <p>Nota: la transferencia de frío aportada por acumuladores de frío tipo "frigolines", suele ser menor que la del hielo, no garantizando en ocasiones, la conservación fría requerida.</p>
9	Contenedores de muestras	Tipo	De capacidad acorde con la muestra a recoger. Cierre hermético.
		Material	Vidrio topacio. Vidrio, plástico PE o PVC que evite la entrada de la luz.
10	Probeta de ensayo	Características	<p>Vidrio o material inerte con el SH₂.</p> <p>Probeta/s certificadas con resolución de 1 ml.</p> <p>Determinación del volumen de la solución de absorción (mediante probeta de ensayo)</p> <ul style="list-style-type: none"> Incertidumbre $\leq \pm 1,0$ % de volumen de solución.
11	Termógrafo o datalogger de control de temperatura de las muestras	Características	<p>Capaz de registrar datos en continuo exportables con periodicidad, al menos, cincominutales, durante 7 días.</p> <p>Tolerancia demostrada de $\pm 0,5$ °C</p>

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

7. REACTIVOS

Reactivos	
Elemento	Características
Soluciones captadoras y de lavado	<p>Solución captadora: la captación puede hacerse mediante dos diferentes tipos de soluciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <u>Hidróxido de cadmio</u> <ul style="list-style-type: none"> ○ Preparar una nueva solución cada tres días. ○ El pH recomendado de la solución absorbente es de aproximadamente 10. ○ En el caso de utilizar hidróxido de cadmio como solución captadora, se adicionarán 0,3 g de arabinogalactan (previamente pesado en el laboratorio) y 15 ml de etanol al 95% a 30 ml, justo antes del muestreo, de la solución absorbente siguiente: <div>Disolver 4,3 g de 3CdSO₄·8H₂O y, separadamente 1,8 g de NaOH en 250 ml de agua cada uno. Mezclar las dos disoluciones y enrasar a 1 litro. Agitar vigorosamente la solución antes de coger una alícuota.</div> ○ Arabinogalactan <ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>El arabinogalactan, que forma parte de la solución absorbente del borboteador, se añade en una proporción de 10 g por cada litro de solución absorbente de hidróxido de cadmio utilizada. Se adiciona en cada borboteador, justo antes de su colocación.</i> <p>Se consideran adecuados, el material de Grado 1 de Sigma Chemical Company o el surfactantSTRactan 10 (Stein-Hall and Co.).</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Acetato de cinc</u> <ul style="list-style-type: none"> ○ Preparar una nueva solución cada tres días. ○ En el caso de utilizar acetato de cinc como solución captadora, en el borboteador se colocarán entre 30 y 50 ml de la solución absorbente siguiente: <div>Disolver 10 g de acetato de cinc en 500 ml de agua. Añadir 5 gotas de NaOH 1 M. Agitar vigorosamente la solución antes de coger una alícuota. Preparar una nueva solución cada tres días. El pH de la solución absorbente recomendado está comprendido entre 9 y 10.</div> <p>Nota: Las solución captadoras, una vez preparadas, deben encontrarse en todo momento protegidas de la luz</p> <p>Solución de lavado: misma solución que de captación.</p> <p>Solución de lavado entre muestreos: No permitido. Necesita al menos 2 juegos de borboteadores sometidos a una limpieza previa.</p>
Limpieza	<p>El material que va a estar en contacto con la muestra deberá someterse al siguiente procedimiento de limpieza:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Lavar con detergente y aclarar dos veces con agua del grifo y después con agua destilada. 2. Poner los borboteadores en remojo con ácido nítrico concentrado 1:1 durante 30 minutos y luego aclarar con el agua del grifo, después con agua destilada y por último con agua de calidad para análisis.

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

8. OPERATIVA

Colocación del punto de muestreo: El sistema completo de captación de ácido sulfhídrico (SH₂), se situará en un lugar tal que cumpla los criterios establecidos en la Instrucción Técnica IT-CLM-AT-I-02.

Filtro y soluciones captadoras: En ausencia de fuentes de posible contaminación, utilizando guantes de látex o similar, se colocará el filtro en el portafiltros y en el borboteador o borboteadores, una cantidad de solución captadora de al menos el 25% de su capacidad y que cubra el fritado de los mismos.

- Esta cantidad de solución captadora, podrá variar y adaptarse en función del material de muestreo empleado, la concentración esperada y/o el valor límite aplicable.

Blanco de campo: Como criterio general, se realizará un blanco por campaña de medida y punto de muestreo. El blanco deberá realizarse, antes del muestreo.

Se procederá de la misma forma que para realizar un muestreo normal, pero sin aspirar aire por el tren de muestreo.

Ensayo de fugas: Se deberá tener la precaución de que el conjunto quede hermético. Para ello, se realizará un test de fugas previo y otro posterior al muestreo, que valide el ensayo.

Deben cumplir el 2% del caudal máximo que se prevé aspirar y la prueba se debe realizar en un tiempo suficiente, para poder contabilizar al menos la resolución mínima del contador de volumen utilizado.


Muestreo: Una vez realizado el blanco de campo y garantizado el ensayo de fugas, se realizará el muestreo durante el periodo de tiempo establecido (normalmente 24h)

- Se programarán los sensores de temperatura de contador y presión ambiental (o contador), asegurando obtener datos en continuo semihorarios (preferiblemente cada 5 min y al menos cada 20 min), que permitan normalizar el volumen del periodo de muestreo.
- Es necesario anotar las lecturas iniciales del contador de volumen, temperatura de contador, presión ambiente y hora de inicio.
- Los borboteadores deberán estar refrigerados a lo largo de todo el muestreo, evitando evaporaciones de la solución captadora.
- Una vez comprobado todo el sistema de muestreo, se arrancará la bomba, se regulará el caudal a los l/m calculados, (en función de las variables influyentes, para cuantificar al menos el 10 % del valor límite), asegurando que esta permanece estable, sin pérdidas de carga en los valores programados, dentro de un intervalo de $\pm 10\%$.
- Transcurrido el periodo de toma de muestra, se parará la bomba procediendo a una nueva lectura del contador. La diferencia de lecturas determinará el volumen del aire captado sin normalizar.

Se pararán los medidores auxiliares en continuo de temperatura y presión, asegurando que los datos quedan guardados, para su posterior descarga.

Recuperado de las muestras: En ausencia de fuentes de posible contaminación, utilizando guantes de látex o similar y bajo condiciones seguras:

- Se comprueba el estado del filtro, si lo hubiere, asegurando la ausencia de roturas y de colmatación que pueda evidenciar condiciones anómalas de muestreo. Una vez comprobado, este puede ser desechado.
- Después del muestreo, el contenido de los borboteadores y la limpieza de los vástagos, se verterán en uno o varios recipientes adecuados, en función de si se realiza eficiencia de captación o no.
 - Para el lavado de los vástagos, se tocará suavemente con el vástago la pared interior del borboteador, con el fin de recuperar la mayor cantidad posible de solución captadora. A continuación, se lavará el

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

vástago con una pequeña cantidad (1-2 ml) de solución captadora sin utilizar y se añade el lavado al borboteador.

- Se deberá repetir la operación anterior tantas veces como sean necesarias para recoger la totalidad del precipitado en el caso de observar un precipitado:
 - amarillo si se utiliza hidróxido de cadmio (sulfuro de cadmio).
 - blanquecino si se utiliza acetato de cinc (sulfuro de cinc).
- El lavado de los absorbedores se realiza con la solución de absorción, este lavado se realiza de manera vigorosa.
- En el caso de realizar prueba de eficiencia, verter el contenido y lavado de cada borboteador por separado.
- En caso de limpieza de piezas posteriores al filtro verterlo en el frasco del borboteador 1.
- Los frascos contenedores de las muestras serán de vidrio topacio o material no reactivo que no permita la entrada de la luz. No se debe utilizar caucho en ningún elemento de sellado de los frascos. Se podrán enviar directamente los borboteadores completos al laboratorio asegurándose de que los orificios y las juntas quedan perfectamente selladas.
- Una vez tenemos la muestra en el contenedor (muestra + lavado) se determina el volumen de la misma anotándolo en la hoja de campo.
- Las muestras deben permanecer en total oscuridad hasta su análisis.
- En todo momento las muestras deberán ir refrigeradas por debajo de 15 °C garantizando que no haya pérdida de muestra por evaporación.


Nota: dado que hay que someter a los borboteadores a una exhaustiva limpieza, previamente antes del muestreo, deberá disponerse de un juego limpio para cada muestreo.

Análisis: el análisis debe ser realizado aproximadamente dentro de las 24 horas siguientes a la toma de muestras, no obstante, es posible ampliar el plazo para realizar el análisis a 72 horas e incluso a 7 días contados desde la recogida de la muestra si, adicionalmente a la refrigeración de las muestras, éstas se estabilizan en medio alcalino (con NaOH a un pH > 9).

9. PARÁMETROS ESPECÍFICOS DEL MUESTREO

Aspectos y requisitos a tener en cuenta, previos y durante el muestreo:

Parámetros específicos del muestreo		
Requisito	Valor / Características	
Período de toma de muestra	24 horas	Será normalmente de 24 horas, procurando cambiar los muestreos de diferentes días a la misma hora.
Caudal de muestreo	1 l/m (aprox.)	El caudal de aspiración medio durante el muestreo, deberá mantenerse en un ratio de +/- 10%, del caudal de aspiración seleccionado.
Blanco de campo	1 por punto y día	El blanco deberá realizarse antes del primer muestreo.
Test de fugas	< 2%	<p>Deben cumplir el 2% del caudal máximo (l/m) que se prevé aspirar, y la prueba se debe realizar en un tiempo suficiente para poder contabilizar al menos la resolución mínima del contador de volumen utilizado mediante la siguiente fórmula</p> $T_{\min} = \frac{RC}{CMF \cdot 0,02}$ <p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T min: Tiempo mínimo del ensayo de fugas • RC: Resolución del contador (mínimo 0,2 litros)

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas		IT-CLM-AT-I-07
	<div>Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂)</div> <div>Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂)</div>		

Parámetros específicos del muestreo


Requisito	Valor / Características	
		<ul style="list-style-type: none"> CMF: Es el caudal máximo al que se prevé aspirar 0,02: Es el criterio máximo permitido de fugas (2%) <p>La validación final se hará sobre el caudal medio del muestreo.</p>
Eficiencia absorción	> 95%	Al menos una vez al año para cada tren de muestreo y siempre que este no se modifique.
Parámetros auxiliares	Registro en continuo de Tª y P	Dado que la temperatura durante todo un muestreo de 24h puede variar sustancialmente (día de la noche, p.ej.), se deberá normalizar el volumen aspirado en tramos horarios, a partir de los datos registrados de temperatura y presión semihorarios, tomando valores de volumen medios horarios, obtenidos del cálculo del volumen total aspirado entre el tiempo total de muestreo.
	Control sobre las precipitaciones y vientos	Será recomendable instalar una estación meteorológica en el perímetro de los muestreos, para evaluar y validar las condiciones ambientales. En caso de no ser posible, deberá hacerse con la estación meteorológica externa más cercana.
Tª de borboteadores	Control sobre la Tª	Tª < a 20 °C durante todo el periodo de muestreo.
Volumen de las muestras	Anotar volumen en campo y disponer de protocolo de validación por pérdidas	<p>Se anotará en campo el volumen recogido en la solución captadora, mediante volumetría y previo al transporte. Será este dato, el que se utilizará para el cálculo de expresión de resultados en unidades absolutas (por ejemplo, mg/muestra).</p> <p>Se debe comprobar y garantizar la ausencia de pérdidas de muestra en todo el proceso desde la recogida en la toma de muestras hasta la llegada al laboratorio de análisis. Para ello deberá tener desarrollado un protocolo de control/evaluación de la cadena de custodia en convenio con el laboratorio de análisis.</p>
Conservación de las muestras	Temperatura controlada inferior a 15 °C en todos los casos	<p>Se debe evitar conservar las muestras por encima de 15 °C.</p> <p>Las analíticas se deberán realizar dentro de las 24 horas siguientes a la toma de muestras.</p> <ul style="list-style-type: none"> Es posible ampliar el plazo para realizar el análisis a 72 horas si se mantienen refrigeradas a una Tª inferior a 6 °C. Se puede ampliar el plazo a 7 días, contados desde la recogida de las muestras si, adicionalmente a la refrigeración de éstas, se estabilizan en medio alcalino (con NaOH a un pH > 9). <p>En todos los casos anteriores se deberá disponer de un termógrafo o datalogger registrador que muestre la temperatura desde su recogida hasta su entrada en laboratorio de análisis</p>

10. VALIDACIÓN DEL MUESTREO


Aspectos y requisitos a tener en cuenta, después del muestreo y que deben ser comprobados para dar validez al mismo y sus resultados.

Se desestimará cualquier muestra que tenga signos evidentes de manipulación, interferencia o alteración de la misma.

El usuario debe recopilar, evaluar y validar en cada muestreo, los detalles y requisitos derivados del muestreo, en relación a los siguientes aspectos:

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

Control de calidad de los muestreos		
Requisito	Valor / Características	
Período de toma de muestra	24 horas	Periodos diarios inferiores a 22 horas, no se consideran válidos, debiéndose repetir el día de medida en el captador o captadores, en los cuales se ha producido esta incidencia.
Caudal de muestreo	1 l/m (aprox.)	Debiendo ser comprobado al finalizar el muestreo, con una desviación máxima aceptada de 10 % del caudal seleccionado.
Blanco de campo	1 por punto y día	<p>< 10% del VL.</p> <p>Si el valor calculado de la medición es inferior al blanco de campo, el resultado del valor medido, se debe indicar como inferior o igual al blanco de campo.</p> <p>Si el blanco de campo es > 10% del VL la medición no es válida.</p>
Test de fugas	< 2% del caudal medio	Deben cumplir el 2% del caudal medio (l/m) obtenido a lo largo del muestreo.
Eficiencia absorción	> 95%	<p>Cantidad retenida en borboteador de control < 5% del total del contaminante retenido en el tren de borboteadores. Analizando por separado las muestras correspondientes al borboteador 1 y al borboteador 2.</p> <p>La eficiencia de absorción, se determina como sigue:</p> $Ef = cS1 \times 100 / (cS1 + cS2)$ <p>Dónde:</p> <ul style="list-style-type: none"> Ef es la eficiencia de absorción, en % cS1 es el contenido de sulfatos en el primer borboteador, cS2 es el contenido de sulfatos en el segundo borboteador <p>Nota: Al tratarse de un criterio expresado en % relativo, pueden darse resultados inferiores al criterio, cuando se obtengan valores cuantificados muy bajos en el borboteador de control. En tal caso, si los valores obtenidos en la toma de muestras, son inferiores al 40% del VLE, el muestreo se considerará igualmente válido, siempre que el borboteador de control, no supere en concentración el 10% del VL</p>
Parámetros auxiliares	Registro en continuo de Tª y P	<p>A partir de los datos obtenidos, registrados en continuo, se obtendrán datos medios horarios. Estos datos medios horarios, se utilizarán para normalizar el volumen horario captado, tomando como dato el volumen total captado, dividido entre el tiempo total.</p> <p>P.ej.: Volumen total de 3172,5 litros en un periodo de muestreo de 23h y 30 min min (1410 min).</p> <ul style="list-style-type: none"> 3172,5 / 1410 min = 2,25 litros/min. 2,25 * 60 = 135 litros (0,135 m³), que se deberán normalizar por los datos horarios que correspondan de Tª de contador y presión ambiente (o contador).
Volumen de las muestras	Anotar volumen en campo y disponer de protocolo de validación por pérdidas	<p>Se debe comprobar y garantizar la ausencia de pérdidas de muestra en todo el proceso, desde la recogida en la toma de muestras, hasta la llegada al laboratorio de análisis.</p> <p>Para ello, se deberá tener desarrollado un protocolo de control/evaluación de la cadena de custodia, en convenio con el laboratorio de análisis.</p>
Conservación de las muestras	Temperatura controlada inferior a 15 °C en todos los casos	<p>Se debe evitar conservar las muestras por encima de 15 °C en las primeras 24h.</p> <p>En el caso de no analizar en las primeras 24h, las muestras deberán mantenerse refrigeradas en todo momento a una Tª inferior a 6 °C.</p> <p>Las analíticas se deberán analizar lo más próximo posible a la fecha de muestreo, no superando las 72 horas posteriores a su captación</p> <p>Se puede ampliar el plazo de análisis a 7 días si, adicionalmente a la refrigeración de las muestras, estas se estabilizan en medio alcalino (con NaOH a pH > 9).</p> <p>En todos los casos anteriores se deberá disponer de un termógrafo o datalogger registrador de temperatura que muestre la misma desde su recogida hasta su entrada en laboratorio de análisis</p>

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

11. CÁLCULOS

El cálculo de la concentración de SH₂ en el aire muestreado, en microgramos por metro cúbico (µg/m³) en condiciones estándar, (referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101,3 kPa), vendrá expresado por medio de la siguiente fórmula:

$$C = \frac{M}{\sum V_{cn}}$$

Donde:

- **C**: es la concentración de SH₂ en la muestra de aire, expresada en microgramos por metro cúbico en condiciones estándar.
- **M**: es la masa (en microgramos) del SH₂ recogida en la solución captadora.
- $\sum V_{cn}$: es la suma de los volúmenes horarios calculados en condiciones estándar (m³) con los datos de temperatura y presión tal como lo indica la expresión:

$$V_{cn} = \frac{V_t \times 101,3 \times 293}{P_o \times (293 + t)}$$

Donde:

- **V_t**: volumen de aire aspirado (m³) en un período de tiempo, generalmente 1 hora.
- **P_o**: presión atmosférica, expresada en kPa, de la presión registrada durante el muestreo.
- **t**: temperatura (° C) media del aire aspirado en el contador de volumen en el sub intervalo de 1 hora quedando un resultado final de volumen proveniente del \sum de los **V_{cn}**.

Nota: En caso de que el laboratorio exprese los resultados como amonio, será preciso multiplicar el resultado por **1,06**.


12. RESPONSABILIDADES

Es responsabilidad del titular de la instalación:

- Facilitar al OCA cualquier información previa al control para desarrollar un plan de muestreo acorde a las emisiones difusas a evaluar.
- Facilitar datos de producción fehacientes para poderlos extrapolar con los datos de los parámetros evaluados, así como cualquier otra información necesaria para completar el contenido mínimo de los informes.

Es responsabilidad del Organismo de Control en Atmósfera:

- Adecuarse a esta Instrucción Técnica, en la disponibilidad de equipos que cumplan las especificaciones y tolerancias que se detallan en la misma y aquellas definidas en las normas de referencia.
- Adecuarse a criterios de obligado cumplimiento recogidos en la presente Instrucción Técnica y no contemplados de manera explícita, en las normas de referencia.
- Todo el instrumental de medida descrito en la presente Instrucción Técnica deberá estar en disposición del Organismo de Control en Atmósfera.
- Dotar de material suficiente y en estado óptimo de medida al personal técnico para el objeto de la actuación a desarrollar.
- Deberán mantener y asegurar la trazabilidad de los registros primarios con los resultados de las medidas declaradas.

 Castilla-La Mancha	Emisiones a la atmósfera difusas	IT-CLM-AT-I-07
	Determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH₂) Instrucción Técnica para la determinación de las emisiones difusas de ácido sulfhídrico (SH ₂)	

Nota: Dispondrá de un periodo transitorio de **un año** para adecuar su alcance de acreditación a dicha IT. No obstante, la aplicación de esta IT será de obligado cumplimiento a los **seis meses** del momento de su publicación.

13. REFERENCIAS

- Normas de referencia como UNE-EN 15259
- Intersociety Committee of Air Sampling. Method 701. Determination of Hydrogen Sulfide Content of the Atmosphere.
- Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Instrucciones Técnicas de la Consejería de Medio Ambiente, ordenación del territorio y sostenibilidad de la Comunidad de Madrid.
- Documentación técnica de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC).