

**METODO CH-6: DETERMINACION DE EMISIONES DE DIOXIDO DE AZUFRE PROVENIENTES DE FUENTES ESTACIONARIAS**

**1.0 Principio y Aplicabilidad**

1.1 Principio

Se toma una muestra de gas desde un punto de muestreo en una chimenea. Se separa el vapor del ácido sulfúrico del dióxido de azufre. La fracción de este último se mide con el método de titulación de torio y bario.

1.2 Aplicabilidad

Este método se aplica para determinar las emisiones de dióxido de azufre provenientes de fuentes fijas. Se ha determinado que el límite mínimo detectable del método corresponde a 3,4 mg.de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (2,12x10<sup>-7</sup> Lb/pies<sup>3</sup>).

Aunque no se han establecido los límites máximos, pruebas han demostrado que las concentraciones tan altas como 80.000 mg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> se pueden obtener eficientemente en 2 pequeños impinger, donde cada uno contiene 15 ml de peróxido de hidrógeno al 3%, a una velocidad de 1,0 lt/min., durante 20 minutos. Basándose en cálculos teóricos, el límite máximo de concentración en una muestra de 20 lt. corresponde aproximadamente a 93.300 mg/m<sup>3</sup>.

1.3 Interferencias

Las posibles interferencias en este método son los fluoruros, cationes solubles en agua y amoniaco libre. Los fluoruros y cationes se eliminan con filtros de lana de vidrio y con un burbujeador de isopropanol y, por lo tanto, no afectan el análisis de SO<sub>2</sub>. Cuando se toman muestras de una corriente de gas la cual contiene una gran concentración de vapores metálicos muy finos (tales como en la entradas de dispositivos de control), un filtro de fibra de vidrio se debe usar en lugar de un tapón

de lana de vidrio (es decir, en el de la sonda), para así eliminar los cationes interferentes.

El amoniaco libre interfiere al reaccionar con SO<sub>2</sub> formando sulfito particulado y además reacciona con el indicador. Si hay amoniaco libre (esto se puede determinar mediante conocimiento del proceso y por la presencia de material particulado blanco en la sonda y en el burbujeador de isopropanol), se debe usar un procedimiento alternativo.

## **2.0 Aparatos**

### 2.1 Muestreo

Se entrega un esquema del tren de muestreo en la Fig. 6-1 y se examinan los componentes más adelante.

#### 2.1.1 Sonda

De vidrio con 5% de óxido de boro o de acero inoxidable (es posible usar otros materiales, sujeto a la aprobación del Servicio de Salud respectivo), con un diámetro interior de aproximadamente 6 mm., un sistema calefactor para evitar la condensación del agua y un filtro calentado dentro o fuera de la chimenea) para extraer el material particulado, incluido vapor de ácido sulfúrico. Un tapón de lana de vidrio resulta ser un filtro satisfactorio.

#### 2.1.2 Burbujeador e Impingers

Un burbujeador pequeño, con una frita de vidrio esmerilado y relleno con lana de vidrio de cuarzo o boro silicato en el extremo superior, (ver figura 6-1) para evitar que el vapor del ácido sulfúrico se escape, y tres impingers pequeños de 30 ml. El burbujeador y los impingers deben estar conectados en serie, con conexiones de vidrio libre de fugas; en caso de ser necesario, se puede usar grasa de silicona para evitarlas.

Como una opción para el operador, se puede usar un impinger pequeño en lugar de un burbujeador pequeño.

También se pueden usar otras velocidades de flujo y absorbedores de recolección, pero sujetos a la aprobación del Servicio de Salud respectivo. Además se debe mostrar una eficiencia de al menos 99% para una corrida de muestreo y debe estar documentada en el informe. Si se considera aceptable la eficiencia, después de una serie de 3 muestreos, no se requiere una mayor documentación. Para realizar el test de eficiencia, se debe agregar un absorbedor extra y analizador por separado. Este absorbedor extra no debe contener más del 1% del SO<sub>2</sub> total.

2.1.3 Lana de vidrio

Con 5% de óxido de boro o de cuarzo.

2.1.4 Grasa de sellado

Se puede usar en caso de ser necesario, grasa de silicona estable al calor, e insoluble en acetona.

2.1.5 Medidor de temperatura

Termómetro de dial o equivalente, para medir la temperatura de gas que sale del tren de impingers dentro de 1°C (2°F).

2.1.6 Tubo secador

Tubo relleno de sílica gel entre 6 y 16 mallas, se utiliza para secar la muestra de gas y para proteger el medidor y la bomba. Si la sílica gel se ha utilizado previamente, secarla a 175°C (350°F) durante 2 horas. Se puede utilizar sílica gel nueva, tal como se recibió. Como alternativa, se pueden usar otros tipos de desecantes (equivalentes o mejores), sujeto a la aprobación del Servicio de Salud respectivo.

2.1.7 Válvula

Válvula de aguja, para regular la velocidad de flujo del gas.

2.1.8 Bomba

Bomba de diafragma, libre de filtraciones, o equivalente, para llevar el gas a través del tren. Instalar un pequeño tanque igualador entre la bomba y el medidor de velocidad para eliminar el efecto de pulsación de la bomba de diafragma en el rotámetro.

2.1.9 Medidor de la velocidad, o equivalente.

Con la capacidad para medir flujos dentro de un 2% de la velocidad de flujo seleccionada, aproximadamente 1000 cc/min.

2.1.10 Medidor de volumen

Medidor de gas seco, lo suficientemente preciso como para medir el volumen de la muestra dentro de 2%, calibrado a la velocidad de flujo seleccionada y a condiciones reales que se presentan durante el muestreo, equipado con un termómetro (termómetro de dial o equivalente), con la capacidad para medir temperaturas dentro de 3°C (5,4°F).

2.1.11 Barómetro

De mercurio o aneroide u otro barómetro con la capacidad para medir la presión atmosférica dentro de 2,5 mm Hg (0,1 pulg. Hg). En muchos casos, se puede obtener la lectura barométrica de una estación del Servicio Nacional Meteorológico, y en ese caso, se pedirá el valor entregado por la estación (que corresponde a la presión barométrica absoluta) y se aplicarán ajustes para las diferencias de elevación entre la estación y el

punto de muestreo a una razón de menos 2,5 mm Hg (0,1 pulg. Hg) por 30 m (100 pies) de aumento de elevación o viceversa para la disminución de la elevación.

2.1.12 Medidor de vacío y rotámetro

Se usa un medidor de al menos 760 mm Hg (30 pulg. Hg) y un rotámetro de 0-40 cc/min para efectuar la revisión de fugas en el tren de muestreo.

2.2. Recuperación de muestras

2.2.1 Botellas de lavado

Dos picetas de polietileno o de vidrio, de 500 ml.

2.2.2 Botellas para almacenar

De polietileno, de 100 ml para almacenar las muestras de los impingers (uno por muestra).

2.3 Análisis

2.3.1 Pipetas

Tipo volumétrica, de 5 ml, 20 ml (una por muestra) y de 25 ml.

2.3.2 Matraces volumétricos

De 100 ml (uno por muestra) y de 1000 ml.

2.3.3 Buretas

De 5 ml y 50 ml.

2.3.4 Matraces Erlenmeyer

De 250 ml (uno para cada muestra, blanco y estándar).

2.3.5 Botella cuentagotas

De 125 ml para agregar indicador

2.3.6 Probeta

De 100 ml.

2.3.7 Espectrofotómetro

Para medir las absorbancias a 352 nanometros.

**3.0 Reactivos**

A menos que se indique lo contrario, todos los reactivos deben cumplir con las especificaciones establecidas por el "Committee on Analytical Reagents" de la "American Chemical Society". Cuando no se tienen a disposición estas especificaciones, se debe usar el mejor grado disponible.

3.1 Muestreo

3.1.1 Agua

Desionizada, destilada para cumplir con la especificación ASTM D1193-77, tipo 3. A opción del analista, se puede omitir el test de  $\text{KMnO}_4$  para materia orgánica oxidable cuando no se espera encontrar altas concentraciones de esta. A menos que se especifique lo contrario, se debe usar esta agua para la aplicación de todo el Método.

3.1.2 Isopropanol, 80%.

Mezclar 80 ml de isopropanol con 20 ml de agua. Revisar cada porción de isopropanol para detectar impurezas de peróxido, del siguiente modo: mezclar 10 ml de isopropanol con 10 ml de una solución de Yoduro de Potasio al 10% recientemente preparada y

agitar. Preparar un blanco, tratado en forma similar de 10 ml de agua.

Después de 1 minuto, leer la absorbancia a 352 nanómetros en un espectrofotómetro. Si la absorbancia excede 0,1, se debe rechazar el uso de alcohol.

Se pueden eliminar los peróxidos del isopropanol al destilar este nuevamente o al pasarlo por una columna de alúmina activada. Sin embargo, se puede obtener isopropanol grado reactivo con niveles bajos adecuados de peróxido en el comercio. Por lo tanto, rechazar las porciones contaminadas puede ser un procedimiento más eficiente.

### 3.1.3 Peróxido de hidrógeno 3%

Hacer una dilución 1:9 (v/v) con peróxido de hidrógeno al 30% y agua (se necesitan 30 ml por muestra). Preparar todos los días.

### 3.1.4 Solución de Yoduro de Potasio, 10%

Disolver 10 gramos de KI en agua y diluir a 100 ml. Preparar en el momento de su uso.

## 3.2 Recuperación de muestras

### 3.2.1 Agua

Igual que en la sección 3.1.1.

### 3.2.2 Isopropanol, 80%.

Mezclar 80 ml de isopropanol con 20 ml de agua.

## 3.3 Análisis

### 3.3.1 Agua

Igual que en la sección 3.1.1.

3.3.2 Isopropanol, 100%.

3.3.3 Indicador de Thorin.

Acido 1 - ( 0 - Arsenofenilazo) - 2 - Naftol - 3, 6-Disulfónico, disódico, o equivalente. Disolver 0,20 g. en 100 ml de agua.

3.3.4 Solución de Perclorato de Bario, 0,0100 N.

Disolver 1,95 g de perclorato de bario trihidratado ( $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) en 200 ml de agua y diluir a 1 litro con isopropanol. Alternativamente, se pueden usar 1,22 g de ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) en vez de perclorato. Estandarizar como en la sección 5.5.

3.3.5 Estándar de ácido sulfúrico, 0,0100 N.

Comprar o estandarizar a  $\pm 0,0002$  N con NaOH 0,0100 N el cual se ha estandarizado previamente con ftalato ácido de potasio (grado estándar primario).

3.3.6 Muestras de auditoria de aseguramiento de calidad

Muestras de sulfato en matraces de vidrio preparadas por el Laboratorio de Referencia del Servicio de Salud respectivo. Cada set consistirá en 2 matraces con soluciones de concentraciones desconocidas. Cada vez que se fiscalice una fuente, el Servicio de Salud podrá enviar estas muestras de auditoria para hacer determinaciones de cumplimiento de la legislación.

NOTA: El Laboratorio de medición y análisis que realiza la medición debe notificar al Servicio de Salud respectivo, con un plazo mínimo de 15 días antes de la fecha del muestreo, para permitir el tiempo suficiente para la entrega de la muestra de auditoria.



- 3.3.7 Solución de ácido clorhídrico (HCl), 0,1 N (para usar en la sección 7.2).

Con una pipeta transferir cuidadosamente 8,6 ml de HCl concentrado a un matraz volumétrico de 1 litro que contiene agua.

#### **4.0 Procedimiento**

##### 4.1 Muestreo

###### 4.1.1 Preparación del tren de recolección.

Medir 15 ml de isopropanol al 80% en un burbujeador pequeño y 15 ml de peróxido de hidrógeno al 3% en los 2 primeros impingers. Dejar el último impinger seco. Montar el tren según se indica en la Fig.6-1. Ajustar el calefactor de sonda a una temperatura suficiente para evitar la condensación del agua. Agregar hielo molido y agua alrededor de los impingers.

###### 4.1.2 Procedimiento de revisión para detectar fugas

La revisión para detectar fugas previo a la corrida de muestreo es opcional. Sin embargo, es obligatorio una revisión de filtraciones después del corrida de muestreo. El procedimiento es el siguiente:

Colocar temporalmente un rotámetro adecuado (por ejemplo, 0-40 cc/min) en la boca de salida del medidor de gas seco y ubicar un medidor de vacío en el lugar o cerca de la bocatoma de la sonda. Conectar la bocatoma de la sonda, crear un vacío de al menos 250 mm Hg (10 pulg. Hg) y observar la velocidad de flujo que indica el rotámetro. Se considera aceptable una velocidad de fuga que no sobrepase el 2% de la velocidad promedio de muestreo.

NOTA: Sacar cuidadosamente el tapón de la bocatoma de la sonda antes de apagar la bomba.

Se sugiere (no es obligatorio) revisar por separado la bomba para ver si existen fugas, ya sea antes o después de la corrida de muestreo. Si se efectúa antes del muestreo, la revisión de la bomba por filtraciones debe preceder a la del tren de muestreo, descrita justo más arriba. Si se realiza después del muestreo, la revisión de la bomba por filtraciones debe seguir a la revisión del tren de muestreo. Para llevar a cabo dicha revisión se debe seguir el siguiente procedimiento:

Desconectar el tubo secador del ensamble sonda-impinger. Colocar un medidor de vacío en la bocatoma del tubo secador o de la bomba, crear un vacío de 250 mm (10 pulg.) Hg, conectar o desconectar la boca de salida del medidor de flujo y luego apagar la bomba. El vacío debe permanecer estable durante al menos 30 segundos.

Se puede usar otro procedimiento para realizar la revisión de filtraciones, sujeto del Servicio de Salud respectivo.

#### 4.1.3 Recolección de muestras

Registrar la lectura inicial del medidor de gas seco y la presión barométrica. Al comenzar el muestreo, ubicar la punta de la sonda en el punto de muestreo, conectar la sonda con el burbujeador y hacer funcionar la bomba. Ajustar el flujo de la muestra a una velocidad constante de aproximadamente 1 litro/min según lo indique el rotámetro. Mantener la velocidad constante ( $\pm 10\%$ ) durante todo el muestreo. Tomar las lecturas (medidor de gas seco, temperaturas del medidor de gas seco y en la boca de salida del último impinger y medidor de velocidad) durante al menos cada 5 minutos. Agregar más hielo durante la corrida de muestreo para mantener la temperatura de los gases

que salen del último impinger a 20°C (68°F) o menos. Al final de cada corrida de muestreo, apagar la bomba, retirar la sonda de la chimenea y registrar las lecturas finales. Realizar una revisión de fugas como se indica en la sección 4.1.2 (esta revisión es obligatoria). Si se detectan fugas se debe eliminar la corrida del muestreo o usar procedimientos aceptados por el Servicio de Salud respectivo para ajustar el volumen de la muestra producida por la filtración. Dejar drenar el baño de hielo y purgar el resto del tren, pasar aire ambiente limpio a través del sistema durante 15 minutos a velocidad de muestreo.

Se puede obtener el aire ambiente limpio al pasar el aire a través de un filtro de carbón vegetal o a través de un impinger pequeño extra con 15 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%. El operador puede optar por usar simplemente aire ambiente, sin purificación.

#### 4.2 Recuperación de muestras

Desconectar los impingers después de la purga. Desechar los contenidos del burbujeador. Vaciar los contenidos de los impingers en una botella de polietileno que no se filtre durante el traslado. Lavar con agua los 3 impingers y los tubos conectores y agregar los lavados al mismo recipiente para almacenar. Marcar el nivel de fluido. Sellar e identificar el recipiente con muestras.

#### 4.3 Análisis de muestras.

Observar el nivel del líquido en el recipiente y confirmar si se perdió algo de muestra durante su transporte. Anotar esto en la hoja de datos analíticos. Si hubo una considerable cantidad de filtraciones, se debe desechar la muestra o usar métodos, sujetos a la aprobación del Servicio de Salud respectivo, para corregir los resultados finales.

Transferir los contenidos del recipiente para almacenar a un matraz volumétrico de 100 ml y

diluir con agua a 100 ml exactos. Con una pipeta llevar una alícuota de 20 ml de esta solución a un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agregar 80 ml de isopropanol 100% y entre 2 y 4 gotas de indicador de Thorin y titular hasta un punto final rosado, usando perclorato de bario 0,0100 N. Repetir y promediar los volúmenes de titulación. Efectuar un blanco con cada serie de muestras. Las titulaciones repetidas deben concordar dentro 1% o 0,2 ml, el que sea mayor.

NOTA: Proteger en todo momento la solución de perclorato de bario, 0,0100 N de la evaporación.

#### 4.4 Análisis de muestras de auditoría

Analizar simultáneamente las 2 muestras de auditoría y un set de muestras de fiscalización (sección 4.3) del mismo modo para evaluar la técnica del analista y la preparación de los estándares.

(NOTA: Se recomienda analizar las muestras de control de calidad conocidas antes del análisis de muestras de auditoría y de fiscalización para optimizar la precisión y exactitud del sistema. Una fuente de estas muestras es la indicada en la sección 3.3.6). Se deben emplear los mismos analistas, reactivos analíticos y sistemas analíticos para las muestras de fiscalización y las muestras de auditoría del laboratorio de referencia del Servicio de Salud respectivo.

Calcular las concentraciones en mg/dscm, usando un volumen de muestras especificado en las instrucciones de auditoría. (NOTA: Se puede obtener inmediatamente indicaciones de resultados aceptables al informar los resultados de auditoría en mg/dscm y los resultados de muestras de fiscalización en mg SO<sub>2</sub>. Incluir los resultados de ambas muestras de auditoría, números de identificación y el nombre del analista con los resultados de las muestras de determinación del

cumplimiento en informes adecuados para el Servicio de Salud respectivo.

Las concentraciones de las muestras de auditoría obtenidas por el analista deben concordar dentro de 5% de la concentración real. Si no se cumple con la especificación de 5%, se debe volver a analizar las muestras de fiscalización y de auditoría e incluir los valores de los nuevos análisis en el informe de medición (ver NOTA en el primer párrafo de esta sección).

El incumplimiento de la especificación del 5% puede requerir nuevos tests hasta que se solucionen los problemas de auditoría. Sin embargo, si los resultados de la auditoría no afectan el estado de cumplimiento o incumplimiento de la emisión de la fuente medida, el Servicio de Salud puede desistir del requerimiento de nuevos análisis, auditorías o muestreo y aceptar los resultados del muestreo de fiscalización.

## **5.0 Calibración**

### 5.1 Sistema de medición.

#### 5.1.1 Calibración inicial.

Antes de uso inicial en terreno, revisar el sistema de medición para detectar filtraciones (tubo secador, válvula de aguja y medidor de gas seco) del siguiente modo: colocar un medidor de vacío en la bocatomía del tubo secador y crear un vacío de 250 mm (10 pulg.) Hg. Conectar o desconectar la boca de salida del medidor de flujo y enseguida apagar la bomba. El vacío debe permanecer estable durante al menos 30 segundos. Desconectar cuidadosamente el medidor de vacío antes de desconectar el extremo del medidor de flujo.

Luego retirar el tubo secador y calibrar el sistema medidor (a la velocidad de flujo de muestreo especificada en el Método) del siguiente modo: conectar un medidor de gas húmedo del tamaño

adecuado (por ejemplo, 1 litro por revolución) con la bocatoma. Efectuar 3 corridas de calibraciones independientes, usando al menos 5 revoluciones del medidor de gas seco por corrida. Calcular el factor de calibración, Y, (volumen de calibración de medidor de gas húmedo dividido por el volumen del medidor de gas seco, ambos volúmenes ajustados a presión y temperatura estandar), para cada corrida y promediar los resultados. Si cualquier valor de Y se desvía en mas de 2% del promedio, se considera que el sistema de medición es inaceptable para ser usado, de lo contrario, usar el promedio como factor de calibración para corridas subsecuentes de muestreos.

#### 5.1.2 Revisión de la calibración posterior al muestreo.

Después de cada serie de muestreo en terreno, efectuar una revisión de la calibración según se señala en la sección 5.1.1 de mas arriba, con las siguientes diferencias: (a) no se debe hacer la revisión de fugas, (b) se puede usar 3 o mas revoluciones del medidor de gas seco y (c) solo son necesarias 2 corridas independientes. Si el factor de calibración no se desvía en mas de 5% del factor de calibración inicial (determinado en la sección 5.1.1.), entonces se consideran aceptables los volúmenes obtenidos del medidor de gas seco durante la serie de muestreos. Si el factor de calibración se desvía en mas de 5%, se debe calibrar nuevamente el sistema de medición según lo indicado en la sección 5.1.1 y para los cálculos se debe usar el factor de calibración (inicial o nueva calibración) que entregue el menor volumen de gas para cada corrida de muestreo.

#### 5.2 Termómetros.

Calibrar con termómetros de mercurio y vidrio

#### 5.3 Rotámetro.

No es necesario calibrar el rotámetro, pero se debe limpiar y mantener según las instrucciones del fabricante.

5.4 Barómetro.

Calibrar con barómetro de mercurio.

5.5 Solución de Perclorato de Bario.

Estandarizar la solución de perclorato de bario con 25 ml del ácido sulfúrico estándar al que se le han agregado 100 ml de isopropanol al 100%.

Efectuar los análisis en duplicado. Calcular la normalidad, usando el promedio del par de análisis en duplicado donde las titulaciones concuerden dentro del 1% o 0,2 ml, el que sea mayor.

**6.0 Cálculos.**

Calcular reteniendo al menos un decimal extra fuera del de los datos obtenidos. Redondear las cifras después de los cálculos finales.

6.1 Nomenclatura.

$C_{so2}$  = Concentración de dióxido de azufre, base seca corregida a condiciones estándares, mg/dscm (lb/dscf).

$N$  = Normalidad del perclorato de bario para titulación, miliequivalentes/ml.

$P_{bar}$  = Presión barométrica en el orificio de salida del medidor de gas seco, mm Hg (pulg. Hg).

$P_{std}$  = Presión absoluta estándar, 760 mm Hg (29,92 pulg. Hg).

$T_m$  = Temperatura absoluta promedio de medidor de gas seco °K (°R).

- $T_{std}$  = Temperatura absoluta estándar, 293°C (528°R).
- $V_a$  = Volumen de alicuota de muestra titulada, ml.
- $V_m$  = Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, dcm (dcf).
- $V_{m(std)}$  = Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, corregido a condiciones estándares, dscm (dscf).
- $V_{soln}$  = Volumen total de solución donde esta contenida la muestra de dióxido de azufre, 100 ml.
- $V_t$  = Volumen del titulante (perclorato de bario) usado para la muestra, ml. (titulaciones promedio o duplicadas).
- $V_{tb}$  = Volumen del titulante (perclorato de bario) usado para el blanco, ml.
- $Y$  = Factor de calibración del medidor de gas seco.
- 32,03 = Peso equivalente de dióxido de azufre.

6.2 Volumen de gas de muestra seca, corregido a condiciones estándares.

Ecuación 6-1

$$V_{m(std)} = V_m Y \left( \frac{T_{std}}{T_m} \right) \left( \frac{P_{bar}}{P_{std}} \right) = K_1 Y \frac{V_m P_{bar}}{T_m}$$

Donde:

- $K_1$  = 0,3858 °K/mm Hg en unidades métricas.  
= 17,64 °R/pulg. en unidades inglesas.



6.3 Concentración de dióxido de azufre.

Ecuación 6-2

$$C_{SO_2} = K_2 \frac{(V_t - V_{tb}) N \left( \frac{V_{so\ ln}}{V_a} \right)}{V_{m(std)}}$$

Donde:

$$\begin{aligned} K_2 &= 32,03 \text{ mg/meq en unidades métricas.} \\ &= 7,061 \times 10^{-5} \text{ lb/meq en unidades inglesas.} \end{aligned}$$

6.4 Error relativo (RE) para muestras de auditoria QA, por ciento.

Ecuación 6-3

$$RE = \frac{C_d - C_a}{C_a} \times (100)$$

Donde:

Cd = Concentración determinada de muestras de auditoria, mg/dscm

Ca = Concentración real de muestras de auditoria, mg/dscm.

**7.0 Procedimientos alternativos.**

7.1 Medidor de gas seco como estándar de calibración.

Se puede usar un medidor de gas seco como estándar de calibración para mediciones de volumen en lugar del medidor de gas húmedo especificado en la sección 5.1, siempre y cuando se calibre al inicio

y después periódicamente según los mismos procedimientos indicados en el Método CH-5, sección 7.1 con las siguientes excepciones: (1) el medidor de gas seco se calibra con un medidor de gas húmedo con la capacidad de 1 litro/rev o 3 litros/rev y además con la capacidad para medir volúmenes dentro de  $\pm 1\%$ ; (2) el medidor de gas seco se calibra a 1 litro/minuto (2 cfh); y (3) la caja de medidor del tren de muestreo del Método CH-6 calibrada a la misma velocidad de flujo.

## 7.2 Orificios críticos para medir el volumen y velocidad.

Se puede usar un orificio crítico en lugar del medidor de gas seco especificado en la sección 2.1.10, siempre y cuando se seleccione, calibre y use del siguiente modo:

### 7.2.1 Preparación del tren de recolección.

Preparar el tren de muestreo del modo en que se muestra en la Fig 6-2. El rotámetro y tanque igualador son opcionales, pero se recomiendan para detectar cambios en la velocidad de flujo.

NOTA: Se pueden adaptar los orificios críticos a un tren de muestreo como el del tipo del Método CH-6 del siguiente modo: insertar tapones de botella de suero del tipo manguito en las uniones de reducción. Insertar la aguja en los tapones tal como se muestra en la Fig. 6-3.

### 7.2.2 Selección de los orificios críticos.

En el procedimiento que se entrega a continuación se describe el uso de agujas hipodérmicas y de tubos de acero inoxidable que se han encontrado apropiados para ser usados como orificios críticos. También se pueden usar otros materiales y diseños, siempre y cuando los orificios actúen como verdaderos orificios críticos, es decir, que se pueda obtener un vacío crítico, según se describe en esta sección.

Seleccionar un orificio crítico del tamaño adecuado para operar a la velocidad deseada. Los tamaños deseados y largos de los tubos mostrados más abajo entregan velocidades de flujo aproximadas.

MEDIDA cm	VELOCIDAD DE FLUJO cc/min	MEDIDA cm	VELOCIDAD DE FLUJO cc/min
21/7,6	1100	23/3,8	500
22/2,9	1000	23/5,1	450
22/3,8	900	24/3,2	400

Determinar la conveniencia y el vacío de operación adecuado del orificio crítico del siguiente modo: en caso de ser aplicable, ensamblar temporalmente un rotámetro y tanque igualador a la boca de la salida del tren de muestreo. Encender la bomba y ajustar la válvula para obtener una lectura de vacío en la boca de salida correspondiente a aproximadamente la mitad de la presión atmosférica. Observar la lectura del rotámetro. Aumentar el vacío lentamente hasta obtener una lectura estable en el rotámetro. Registrar el vacío crítico, que corresponde al vacío en la boca de salida cuando el rotámetro recién alcanza un valor estable. No se usarán orificios que no alcancen un valor crítico.

### 7.2.3 Procedimientos de terreno.

#### 7.2.3.1 Procedimiento para revisión de fugas.

Se recomienda, pero es opcional, una revisión de fugas antes de la corrida de muestreo. El procedimiento para llevar a cabo esta revisión es el siguiente:

Ensamblar temporalmente un rotámetro adecuado (por ejemplo, 0 - 40 cc/min) y un tanque igualador o un medidor de burbujas y tanque igualador en la parte externa de la bomba. Conectar la bocatoma de la

sonda, producir un vacío de al menos 254 mm Hg. (10 pulg. Hg) y anotar la velocidad de flujo indicada por el rotámetro o medidor de burbujas. Una velocidad de filtración de no más de 2 % de la velocidad promedio de muestreo ( $Q_{std}$ ) resulta aceptable. Sacar con cuidado el tapón de la bocatoma de la sonda antes de apagar la bomba.

#### 7.2.3.2 Determinación de la humedad.

En el lugar donde se llevará a cabo el muestreo, antes del muestreo, se debe determinar el porcentaje de humedad del aire ambiente, usando las temperaturas de bulbo húmedo y bulbo seco o , en caso de ser apropiado emplear un medidor de humedad relativa.

#### 7.2.3.3 Calibración del orificio crítico.

Antes del muestreo, en el lugar donde se efectuará el muestreo, se debe calibrar todo el tren de muestreo, usando un medidor de burbujas de jabón de 50 cc el cual está ensamblado a la bocatoma de la sonda y haciendo un vacío en la boca de salida de 25 a 50 mm Hg. (1 a 2 pulg. Hg) sobre el vacío crítico. Registrar la información que aparece en la Fig. 6-4.

Calcular el volumen estándar de aire obtenido por medidor de burbujas de jabón y la velocidad de flujo volumétrico, usando las ecuaciones que se muestran a continuación:

Ecuación 6-4

$$V_{ab(std)} = V_{ab} \left( \frac{T_{std}}{T_{amb}} \right) \left( \frac{P_{bar}}{P_{std}} \right)$$

Ecuación 6-5

$$Q_{std} = \frac{V_{ab(std)}}{\theta}$$

Donde:

- $P_{bar}$  = Presión barométrica, mm Hg. (pulg. Hg)
- $P_{std}$  = Presión absoluta estándar, 760 mm Hg.  
(29,92 pulg. Hg)
- $Q_{std}$  = Velocidad de flujo volumétrico a través  
de un orificio crítico, scm/min (scf/min).
- $T_{amb}$  = Temperatura ambiente absoluta del aire,  
°K (°R).
- $T_{std}$  = Temperatura absoluta estándar, 293°K  
(528°R).
- $V_{ab}$  = Volumen de gas obtenido por el medidor de  
burbujas de jabón, m<sup>3</sup> (pies<sup>3</sup>).
- $V_{ab(std)}$  = Volumen de gas obtenido por el medidor de  
burbujas de jabón, corregido a  
condiciones estándares, scm (scf).
- $\theta$  = Tiempo, minutos.

#### 7.2.3.4 Muestreo.

Operar el tren de muestreo para la recolección de muestras con el mismo vacío utilizado durante la corrida de calibración. Hacer funcionar simultáneamente el reloj y la bomba. Tomar las lecturas (de temperatura, medidor de la velocidad, vacío en bocatoma y en la boca de salida) al menos durante cada 5 minutos. Al final del muestreo, parar simultáneamente el reloj y la bomba.

Realizar una corrida de calibración después del muestreo, usando el procedimiento señalado en la sección 7.2.3.3. Si el  $Q_{std}$  obtenido antes y después del muestreo difieren en más de un 5% se

debe rechazar la corrida del muestreo; en caso contrario, calcular el volumen del gas medido con el orificio crítico,  $V_{m(std)}$ , usando la ecuación 6-6 y el promedio de  $Q_{std}$  de ambas pruebas, del siguiente modo:

Ecuación 6-6

$$V_{m(std)} = \bar{Q}_{std} \theta_s (1 - B_{wa}) \left( \frac{P_{bar} + P_{sr}}{P_{bar} + P_c} \right)$$

Donde:

por el  $V_{m(std)}$  = Volumen de gas seco obtenido orificio crítico, corregido a condiciones estándares, dscm (dscf).

$Q_{std}$  = Velocidad promedio de flujo de las corridas de calibración previo y posterior al muestreo, scm/min (scf/min)

$B_{wa}$  = Vapor de agua en el aire ambiente, proporción en volumen.

$\theta_s$  = Tiempo de muestreo, min.

$P_c$  = Lectura de vacío en la bocatoma obtenida durante la corrida de la calibración, mm Hg (pulg. Hg).

$P_{sr}$  = Lectura de vacío en la bocatoma obtenida durante la corrida de muestreo, mm Hg (pulg. Hg).

Si la diferencia en porcentaje entre el peso molecular del aire ambiente en condiciones saturadas y la muestra de gas es superior al  $\pm 3\%$ , entonces el peso molecular de la muestra del gas se

debe considerar en los cálculos, usando la siguiente ecuación.

Ecuación 6-7

$$V_{m(\text{std})} = \bar{Q}_{\text{std}} \theta_s (1 - B_{\text{WA}}) \sqrt{\frac{M_a}{M_s} \left( \frac{P_{\text{bar}} + P_{\text{sr}}}{P_{\text{bar}} + P_c} \right)}$$

Donde:

$M_a$  = Peso molecular del aire ambiente saturado a temperatura de impinger, g/g-mol (lb/lb-mol).

$M_s$  = Peso molecular de la muestra del gas saturada a temperatura de impinger, g/g-mol (lb/lb-mol).

NOTA: No es necesario realizar una revisión de fugas después del muestreo, debido a que los resultados de la corrida de calibración indicaran si estas se encuentran presentes.

Drenar el baño de hielo y purgar el tren de muestreo, usando el procedimiento descrito en la sección 4.1.3.

### 7.3 Eliminación de la interferencia de amoníaco.

Se pueden emplear los siguientes procedimientos alternativos además de los especificados en el Método cuando se toman muestras en fuentes que presentan emisiones de amoníaco.

#### 7.3.1 Muestreo.

La sonda debe mantenerse a 276°C y estar equipada con un filtro (de fibra de vidrio) de alta eficiencia dentro de la chimenea para extraer material particulado. El material del filtro no debe reaccionar con la presencia de SO<sub>2</sub>. Filtros tipo Whatman 934 AH (o similar), constituyen un

ejemplo de un filtro eficiente para tal efecto. El filtro debe calentarse sobre el punto de condensación, pero por debajo de 225°C., donde se encuentra presente material particulado alcalino y humedad condensada en la corriente de gas.

### 7.3.2 Recuperación de muestras.

Recuperar la muestra según lo indicado en la sección 4.2, pero con la diferencia de que se deben descartar los contenidos del burbujeador. Agregar los contenidos del burbujeador, incluidas las aguas de lavado de este, a una botella de polietileno que contiene el resto de la muestra. Bajo condiciones normales de muestreo, donde el trióxido de azufre no este presente en forma significativa, el operador puede optar por eliminar el burbujeador del tren de muestreo. Si se desea una aproximación de la concentración de trióxido de azufre, se deben transferir los contenidos del burbujeador a una botella de polietileno separada.

### 7.3.3 Análisis de muestras.

Seguir los procedimientos señalados en la sección 4.3, con la diferencia de que se deben agregar 0,5 ml de HCl 0,1 N a un matraz Erlenmeyer y mezclar antes de agregar el indicador. Se puede usar el siguiente procedimiento de análisis para una aproximación de la concentración de trióxido de azufre.

La precisión de la concentración calculada va a depender de la razón amoniaco-SO<sub>2</sub> y del nivel de oxígeno presente en la corriente de gas. Una fracción del SO<sub>2</sub> será contada como trióxido de azufre a medida que la razón amoniaco-SO<sub>2</sub> y el contenido de oxígeno de la muestra aumentan.

Generalmente cuando esta razón es 1 o inferior y el contenido de oxígeno se encuentra en el rango de 5%, menos de 10% del SO<sub>2</sub> se contara como trióxido de azufre. Analizar por separado las porciones de



muestra de peróxido y de isopropanol. Analizar la porción de peróxido según se describe más arriba.

Se determina el trióxido de azufre por diferencia, usando una titulación secuencial de la porción de isopropanol de la muestra. Transferir los contenidos del recipiente de isopropanol a un matraz volumétrico de 100 ml y diluir con agua a exactamente 100 ml. Llevar con una pipeta 20 ml una alícuota de esta solución a un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agregar 0,5 ml de HCl 0,1 N, 80 ml de isopropanol 100% y entre 2 a 4 gotas de indicador Thorin. Titular hasta un punto final color rosado, usando perclorato de bario 0,0100 N. Repetir y promediar los volúmenes de titulación que concuerdan dentro de 1% o 0,2 ml, el que sea mayor. Usar este volumen en la ecuación 6-2 para determinar la concentración de trióxido de azufre. Del matraz que contiene el resto de la solución de isopropanol, determinar la fracción de SO<sub>2</sub> recogida en el burbujeador al llevar con una pipeta alícuotas de 20 ml a matraces Erlenmeyer de 250 ml. Agregar 5 ml de peróxido de hidrógeno al 3%, 100 ml de isopropanol al 100% y entre 2 a 4 gotas de indicador Thorin y titular del modo en que ya se indicó. De este volumen de titulación, se debe sustraer el volumen de titulante utilizado para determinar el trióxido de azufre y sumar el volumen de titulante utilizado para la porción de peróxido. El volumen final constituye V<sub>t</sub>, volumen de perclorato de bario utilizado para la muestra de SO<sub>2</sub>.

## 8.0 Bibliografía

1. Atmospheric Emissions from Sulfuric Acid Manufacturing Processes. U.S. DHEW, PHS, Division of Air Pollution. Public Health Service Publication N° 999-AP-13. Cincinnati, OH. 1965.

2. Corbett, P.F. The Determination of SO<sub>2</sub>, and SO<sub>3</sub> in Flue Gases. Journal of the Institute of fuel. 24:237-243, 1961.
3. Matty, R.E. and E.K. Diehl. Measuring flue-Gas SO<sub>2</sub>, and SO<sub>3</sub>. Power. 101:94-97. November 1957.
4. Patton, W.F. and J.A. Brink, Jr. New Equipment and Techniques for Smpling Chemical Process Gases. J. Air Pollution Control Association. 13: 162. 191613.
5. Rom, J.J. Maintenance, Calibration, and Operation of Isokinetic Sources-sampling Equipment. Office of Air Programs, Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. APTD-0576. March 1972.
6. Hamil, H. F. and D.E. Camann. Collaborative Study of Method for the Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources (Fossil-Fuel Fired Steam Genertors). Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. EPA-650/4-74-024. December 1973.
7. Annual Book of ASTM Standards. Part 31; Water, Atmospheric Analysis. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, P.A. 1974. pp. 40-42.
8. Knoll, J.E. and M.R. Middgett. The Application of EPA Method 6 to High Sulfur Dioxide Concentrations. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. EPA-600/4-76-038, July 1976.
9. Westlin, P.R. and R.T. Shigehara. Procedure for Calibrating and Using Dry Gas Meter Volume Meters as Calibration Standards. Source Evaluation Society Newsletter. 3(1): 17:30. February 1978.

10. Yu, K.K. Evaluation of Moisture Effect on Dry Gas Meter Calibration. Source Evaluation Society Newsletter. 5(1):24-28. February 1980.
11. Lodge, J.P., Jr., J.B. Pate, B.E. Ammons, and G.A. Swanson. The Use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling. J. Air Pollution Control Association. 16:197-200. 1966.
12. Shigehara, R.T., and Candace B. Sorrell. Using Critical Orifices as Method 5 Calibration Standards. Source Evaluation Society Newsletter. 10(3):4-15- August 1985.

**9.0 Bibliografía utilizada para la proposición del método.**

Method 6. "Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources". USEPA. Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app. A. Revised, July 1990.

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Código : Método CH-6  
Revisión: 1  
Fecha : Diciembre 1998  
Pagina : 28 de 28

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Código : Método CH-6  
Revisión: 1  
Fecha : Diciembre 1998  
Pagina : 29 de 28

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Código : Método CH-6  
Revisión: 1  
Fecha : Diciembre 1998  
Pagina : 30 de 28