



**INSTITUTO DE HIDROLOGIA, METEOROLOGIA Y ESTUDIOS
AMBIENTALES**
Subdirección de Estudios Ambientales

**MÉTODOS PARA LA EVALUACIÓN DE EMISIONES CONTAMINANTES EN
FUENTES FIJAS**

**MÉTODO 6 - DETERMINACIÓN DE EMISIONES DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN FUENTES
ESTACIONARIAS**

VERSIÓN No. 1.0

Fecha: Febrero de 2011

CORRESPONDENCIA: Este método es equivalente al Código Federal de Regulación (Code Federal of Regulations) CFR 40 parte 60 ANEXO A de los Estados Unidos de América.

Preparó: Mario F. Guerrero- IDEAM
Revisó: Carlos Rodríguez - MAVDT
Aprobó: Margarita Gutiérrez - IDEAM

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| 1. ALCANCE Y APLICACIÓN | 3 |
| 2. RESUMEN DEL MÉTODO. | 3 |
| 3. DEFINICIONES [RESERVADO] | 3 |
| 4. INTERFERENCIAS. | 3 |
| 5. SEGURIDAD | 3 |
| 6. EQUIPOS Y SUMINISTROS..... | 4 |
| 7. REACTIVOS Y ESTÁNDARES | 6 |
| 8. TOMA DE LA MUESTREA, PRESERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE..... | 7 |
| 9. CONTROL DE CALIDAD..... | 8 |
| 10. CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN | 8 |
| 11. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO..... | 9 |
| 12. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS..... | 10 |
| 14. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN [RESERVADO]..... | 12 |
| 15. MANEJO DE RESIDUOS [RESERVADO] | 12 |
| 16. PROCEDIMIENTOS ALTERNATIVOS..... | 12 |
| 17. REFERENCIAS..... | 15 |
| 18. TABLAS, DIAGRAMAS, CARTAS DE FLUJO, Y VALIDACIÓN DE DATOS. [RESERVADO] | 16 |

Nota: Este método no incluye la totalidad de las especificaciones (por ejemplo, equipo y suministros) y procedimientos (por ejemplo, muestreo) esenciales para su desempeño. Algunos materiales son incorporados por referencia de otros métodos en este documento. Por lo tanto, para obtener datos resultados confiables, las personas que utilizan este método deben tener un amplio conocimiento de al menos los siguientes métodos de ensayo adicionales: Método 1, Método 2, Método 3, Método 5 y Método 8.

1. ALCANCE Y APLICACIÓN

1.1 Analitos

| Analitos | Cas No. | Sensibilidad |
|-----------------|----------------|--|
| SO ₂ | 7449-09-5 | 3,4 mg SO ₂ /m ³ (2,12 x 10 ⁻⁷ lb/ft ³). |

- 1.1. Aplicabilidad. Este método es aplicable para la determinación de las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) en fuentes fijas.
- 1.2. **Objetivos de la calidad de los datos.** La fidelidad de los requisitos de este método mejora la calidad de los datos obtenidos de los métodos de muestreo de contaminantes atmosféricos.

2. RESUMEN DEL MÉTODO.

Una muestra de gas es extraída del punto de muestreo en la chimenea. El SO₂ y el SO₃, incluyendo aquellas fracciones de nieblas ácidas de azufre, son separadas. La fracción de SO₂ es medida por el método de titulación Bario Torina.

3. DEFINICIONES [RESERVADO]

4. INTERFERENCIAS.

4.1. El amoníaco libre interfiere al reaccionar con el SO₂ para formar sulfito y reaccionar con el indicador. Si hay amoníaco libre (esto se puede determinar conociendo el proceso y por la presencia de partículas blancas en la sonda y en el burbujeador de isopropanol), métodos alternativos son requeridos, sujetos a aprobación de la autoridad ambiental. Una lista de alternativas aprobadas es listada en la referencia 13 de la sección 17.0.

4.2. Cationes solubles en agua y fluoruros. Los cationes y los fluoruros son eliminados con filtros de lana de vidrio y un burbujeador de isopropanol, y por lo tanto, no afecta al análisis de SO₂. Cuando se tomen muestras de una corriente de gas con altas concentraciones de gases metálicos (por ejemplo, aerosoles con cationes muy finos) se debe usar un filtro de fibra de vidrio de alta eficiencia en lugar de la conexión de lana de vidrio (es decir, la que viene con la sonda) para eliminar los cationes que pueden ser elementos de interferencia.

5. SEGURIDAD

5.1. **Cláusula de exención de responsabilidad.** Este método puede implicar materiales peligrosos, operaciones y equipo. Este método de ensayo no aborda todos los problemas de seguridad asociados con

su uso. Es responsabilidad del usuario establecer apropiadas prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reglamentarias antes de realizar este método de ensayo.

5.2. **Reactivos corrosivos.** Los siguientes reactivos son peligrosos. Equipo de protección personal y procedimientos de seguridad son útiles en la prevención de las salpicaduras de productos químicos. Si entra en contacto, lavar inmediatamente con abundante agua durante por lo menos 15 minutos. Quitar la ropa bajo la ducha y descontaminar. trate quemaduras por químicos residuales como quemaduras térmicas.

5.2.1. **Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) 30%**, Irrita los ojos, la piel, nariz y pulmones. El H₂O₂ (30%) es un fuerte agente oxidante. Evite el contacto con la piel, los ojos y los materiales combustibles. Utilice guantes para manipularlo.

5.2.2. **Hidróxido de sodio (NaOH).** Provoca graves daños a los ojos y la piel. La inhalación causa irritación de nariz, garganta y pulmones. Exotérmico reacciona con cantidades limitadas de agua.

5.2.3. **Ácido Sulfúrico (H₂SO₄).** Rápidamente destructiva de tejidos en el cuerpo. Causará quemaduras de tercer grado. Daño a los ojos, puede resultar en ceguera. La inhalación puede ser mortal de espasmo de la laringe, por lo general dentro de los 30 minutos. Puede causar daño pulmón tisular con edema. 1 mg/m³ durante 8 horas causa daño pulmonar o, en concentraciones mayores, la muerte. Proporcionar ventilación con el fin de limitar la inhalación. Reacciona violentamente con metales y compuestos orgánicos.

6. EQUIPOS Y SUMINISTROS

6.1. **Toma de Muestra.** Los siguientes elementos son requeridos para la toma de la muestras:

6.1.1. Tren de muestreo. En la Figura 6.1 se presenta un esquema del tren de muestreo. El equipo de muestreo descrito en el método 8 podrá ser sustituido en lugar de burbujeadores pequeños del equipo del Método 6. Sin embargo, el tren del Método 8 debe ser modificado de tal forma que incluya un filtro calentado entre la sonda y el burbujeador que contiene isopropanol, y la operación del tren de muestreo y el análisis de la muestra debe ser de acuerdo a las tasas de flujo y volúmenes de solución definidas en el Método 8. Alternativamente, el SO₂ se podrá determinar al mismo tiempo que las determinaciones de material particulado y de humedad por cualquiera de: (1), reemplazando el agua en los burbujeadores del Método 5 con una solución de H₂O₂ al 3%, o (2) reemplazando el sistema de burbujeadores con agua del Método 5 con el sistema de isopropanol -filtro-H₂O₂ del Método 8. El análisis de SO₂ deben ser consistente con el procedimiento del Método 8. El tren de muestreo del Método 6 consta de los siguientes componentes:

6.1.1.1. Sonda. De vidrio de borosilicato o acero inoxidable (se pueden usar otros materiales de construcción, sujetos a la aprobación de la Autoridad Ambiental), con diámetro interno aproximado de 6 mm (0,25 in.), sistema de calentamiento para prevenir la condensación del agua y un filtro (bien sea dentro de la chimenea o calentado fuera de la chimenea) para remover material particulado, incluyendo neblinas de ácido sulfúrico. Un tapón de lana de vidrio puede ser un filtro adecuado.

6.1.1.2. Burbujeador e impactadores. Se requiere un burbujeador pequeño de grosor mediano con frita de vidrio, y lana de vidrio de borosilicato o cuarzo empacada en la parte superior (ver Figura 6.1) para prevenir el transporte de neblinas de ácido sulfúrico; también se requieren tres burbujeadores pequeños de 30 ml. El burbujeador y los impactadores deben estar conectados en serie con conectores de vidrio y libres de fugas. Si es necesario se puede usar grasa de silicona para prevenir fugas. Un impactador pequeño puede ser usado en lugar del burbujeador pequeño.

Nota. Se pueden usar otros absorbedores para recolección y tasas de flujo, sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental, pero la eficiencia de recolección debe ser al menos del 99 por ciento para cada corrida y debe estar documentada en el informe. Si después de una serie de tres pruebas se encuentra que la eficiencia es aceptable, no hace falta seguir documentándola. Para realizar la prueba de eficiencia, se debe añadir otro absorbente y se debe analizar por separado. Este absorbente adicional no debe contener más de un 1 por ciento del total de SO₂.

6.1.1.3. Lana de vidrio. Borosilicato o cuarzo.

6.1.1.4. Grasa para llave de paso. Si es necesario, se puede usar grasa de silicona estable al calor e insoluble en acetona.

6.1.1.5. Sensor de temperatura. Termómetro de dial (esfera) o equivalente, para medir la temperatura del gas a la salida del último impactador, con una aproximación de 1°C (2°F)

6.1.1.6. Tubo de secado. Tubo empacado con silica gel tipo indicador de malla 6-16, o equivalente, para secar la muestra de gas y proteger el medidor y la bomba. Si la silica gel ha sido usada previamente, seque a 177°C (350°F) durante 2 horas. La silica gel nueva puede ser usada tan pronto se reciba. Como alternativa, se puede usar otro tipo de desecantes (equivalentes o mejores), sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental.

6.1.1.7. Válvula. Válvula de aguja, para regular la tasa de flujo de la muestra de gas.

6.1.1.8. Bomba. Bomba de diafragma libre de fugas, o equivalente, para hacer pasar el gas a través del tren. Instale un pequeño tanque estabilizador de presión entre la bomba y el medidor de velocidad para eliminar el efecto de pulsación de la bomba de diafragma sobre el medidor de velocidad.

6.1.1.9. Medidor de velocidad. Rotámetro o equivalente, capaz de medir la velocidad de flujo con una aproximación del 2% de la velocidad de flujo seleccionada, aproximadamente 1 L/min (0,035 cfm).

6.1.1.10. Medidor de volumen. Medidor de gas seco (DGM), suficientemente exacto para medir el volumen de muestra con una aproximación del 2%, calibrado a la velocidad de flujo seleccionada y a las condiciones reales encontradas durante el muestreo, y equipado con un sensor de temperatura (termómetro de dial (esfera), o equivalente) capaz de medir la temperatura con una precisión de 3 °C (5,4 °F). un orificio crítico puede ser usado en lugar del GDM especificado en esta sección siempre y cuando esté calibrado y empleado como se especifica en la sección 16.0.

6.1.2. Barómetro. De mercurio, aneroide u otro barómetro capaz de medir la presión atmosférica con una aproximación de 2,5 mm Hg (0,1 in. Hg). Ver la nota en el método 5, sección 6.1.2.

6.1.3. Medidor de vacío y rotámetro. Se requiere un medidor de vacío de al menos 760 mm Hg (30 in. Hg) y un rotámetro de 0 a 40 ml/min, que se usará para comprobar fugas del tren de muestreo.

6.2. Recuperación de la muestra. Se requieren los siguientes elementos para la recuperación de la muestra:

6.2.1. Frascos lavadores. Dos (2) frascos lavadores de polietileno o vidrio, de 500 ml.

6.2.2. Botellas de almacenamiento. Botellas de polietileno de 100 ml, para almacenar muestras recolectadas de los burbujeadores (una por muestra).

6.3. Análisis de la muestra. Se requiere el siguiente equipo para el análisis de la muestra:

6.3.1. Pipetas. aforadas. De 5 ml, 20 ml (una por muestra) y 25 ml.

6.3.2. Balones aforados. De 100 ml (uno por muestra) y 1000 ml.

- 6.3.3. Buretas. De 5 y 50 ml.
- 6.3.4. Erlenmeyers. De 250 ml (uno para cada muestra, blanco y estándar).
- 6.3.5. Frasco gotero. De 125 ml, para adicionar el indicador.
- 6.3.6. Probeta de 100 ml.
- 6.3.7. Espectrofotómetro. Para medir absorbancia a 352 nm.

7. REACTIVOS Y ESTÁNDARES

Nota: A menos que se indique lo contrario todos los reactivos deben cumplir con las especificaciones establecidas por el Comité de Reactivos Analíticos de la sociedad química American (ACS grado reactivo). Si estas especificaciones no se encuentran disponibles se debe utilizar el mejor grado obtenible en el mercado.

7.1. Toma de muestras. Los siguientes reactivos son requeridos para la toma de muestra:

7.1.1. Agua. Destilada desionizada que se ajuste a la especificación de la norma ASTM D 1193-77 o 91 de tipo 3. (incorporado por la referencia – ver §60.17). La prueba para materia orgánica oxidable con KMnO_4 se puede omitir cuando se asegure que las concentraciones de materia orgánica no son altas.

7.1.2. Isopropanol al 80% en volumen. Mezcle 80 ml de isopropanol con 20 ml de agua.

7.1.2.1. Verifique todos los lotes de isopropanol por impurezas de peróxido de la siguiente manera: agite 10 ml de isopropanol con 10 ml de solución recién preparada de yoduro de potasio al 10%. Prepare un blanco realizando un tratamiento similar con 10 ml de agua. Después de 1 minuto, lea la absorbancia a 352 nm con un espectrofotómetro, usando celda de 1 cm. Si la absorción es mayor a 0.1, se debe descartar el uso de alcohol.

7.1.2.2. Los peróxidos se pueden eliminar del isopropanol por destilación o haciéndolo pasar por una columna de alúmina activada; sin embargo, el isopropanol de grado reactivo adecuado se puede obtener de fuentes comerciales con niveles de peróxido bajos. El rechazo de lotes contaminados puede ser un procedimiento más eficiente.

7.1.3. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% en volumen. Agregue 10 ml de H_2O_2 al 30%, a 90 ml de agua. Este se debe preparar diariamente.

7.1.4. Solución de yoduro de potasio (KI) al 10% peso por volumen (w/v). Disuelva 10,0 g de KI en agua y diluya a 100 ml. Preparar cuando se necesite.

7.2. Recuperación de la muestra. Se requieren los siguientes reactivos para la recuperación de la muestra:

7.2.1. Agua. Igual que en la sección 7.1.1.

7.2.2. Isopropanol al 80% en volumen. Igual que en la sección 7.1.2.

7.3. Análisis de la muestra. Se requieren los siguientes reactivos y estándares para el análisis de la muestra:

7.3.1. Agua. Igual que en la sección 7.1.1.

7.3.2. Isopropanol al 100%.

7.3.3. Indicador de torina. Ácido 1-(o-arsonofenilazo)-2-naftol-3.6-disulfónico, sal disódica o equivalente. Disuelva 0.20 gramos en 100 ml de agua.

7.3.4. Solución estándar de bario, 0.0100 N. Disuelva 1.95 gramos de perclorato de bario trihidratado $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ en 200 ml de agua y diluya a 1 litro con isopropanol. Como alternativa, se puede usar 1,22 gramos de cloruro de bario dihidratado $[\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ en lugar del perclorato de bario trihidratado. Estandarice como se indica en el numeral 10.5.

7.3.5. Estándar de ácido sulfúrico, 0.0100 N. Compre o estandarice a ± 0.0002 N contra NaOH 0.0100 N que haya sido previamente estandarizado contra ftalato ácido de potasio (grado estándar primario).

7.3.6. Cuando se realice la determinación del cumplimiento, las muestras de auditoria, en este caso se debe obtener de la correspondiente oficina regional de la EPA o de la autoridad ambiental responsable y analizar en conjunto con las muestras de campo.

Nota. La autoridad competente debe ser notificada al menos con 30 días antes de la fecha de la prueba para que haya tiempo suficiente para el envío de la muestra.

8. TOMA DE LA MUESTREA, PRESERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE.

8.1. Preparación del tren de muestreo. Mida 15 ml de isopropanol al 80% en el burbujeador y 15 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% en cada uno de los dos primeros impactadores. Deje vacío el último impactador. Ensamble el tren como se muestra en la Figura 6.1. Ajuste el calentador de la sonda hasta una temperatura suficiente para prevenir la condensación del agua. Ponga hielo triturado y agua alrededor de los impactadores.

8.2. Procedimiento de chequeo de fugas del tren de muestreo. Se recomienda hacer una revisión de fugas antes de la toma de muestra, aunque no es obligatorio. No obstante, el chequeo de fugas después de la toma de muestra sí es obligatoria. El procedimiento de chequeo de fugas es el siguiente:

8.2.1. Conecte temporalmente un rotámetro adecuado (p. ej., 0 - 40 ml/min) a la salida del medidor de gas seco (DGM) y ponga un medidor de vacío cerca de la entrada de la sonda. Tape la entrada de la sonda, genere un vacío de al menos 250 mm Hg (10 in. Hg), y observe la velocidad de flujo que indica el rotámetro. La velocidad de fuga que exceda en 2% el promedio de la velocidad de muestreo no es aceptable.

Nota. Retire cuidadosamente (es decir, lentamente) el tapón de la entrada de la sonda antes de apagar la bomba.

8.2.2. Se sugiere (no obligatoria) que la bomba sea verificada de fugas por separado, ya sea antes o después de la toma de muestra. Para verificar fugas a la bomba, se debe proceder de la siguiente forma: desconecte el tubo de secado del montaje sonda - impactador. Ponga un medidor de vacío a la entrada bien sea del tubo de secado o de la bomba; genere un vacío de 250 mm Hg (10 in. Hg), tape la salida del medidor de flujo y luego apague la bomba. El vacío debería permanecer estable durante al menos 30 segundos.

Si se lleva a cabo antes de la toma de muestra, la verificación de fuga de la bomba debe preceder de la verificación de fuga del tren de muestreo descrito anteriormente; si se lleva a cabo después de la toma de muestra, la verificación de fuga de la bomba debe hacerse después de la verificación de fuga del tren de muestreo.

8.2.3. Se pueden usar otros procedimientos para verificación de fugas, sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental.

8.3. Toma de la muestra.

8.3.1. Registre la lectura inicial del medidor de gas seco y la presión barométrica. Para comenzar el muestreo, ponga el extremo de la sonda en el punto de muestreo, conecte la sonda al burbujeador y encienda la bomba. Ajuste el flujo de muestreo a una velocidad constante de aproximadamente 1,0 L/min según indicación del medidor de velocidad. Mantenga esta velocidad constante ($\pm 10\%$) durante toda la toma de muestra.

8.3.2. Tome lecturas (volumen del medidor de gas seco, temperaturas en el medidor de gas seco y en la salida del impactador, y velocidad de flujo) al menos cada 5 minutos. Agregue más hielo durante la toma de muestra para mantener la temperatura de los gases en la salida del último impactador a 20°C (68 °F) o menos.

8.3.3. Al final de cada toma de muestra, apague la bomba, quite la sonda de la chimenea y registre las lecturas finales. Realice el chequeo de fugas como se indicó en la sección 8.2. (Este chequeo es obligatorio. Si se detecta una fuga, invalide la toma de muestra, o use procedimientos aceptables por la autoridad ambiental para ajustar el volumen de muestra debido a la fuga.

8.3.4. Drene el baño de hielo y purgue lo que queda del tren haciendo pasar aire ambiente limpio a través del sistema durante 15 minutos a la velocidad de muestreo. El aire ambiente limpio se puede conseguir haciendo pasar el aire a través de un filtro de carbón o a través de un impactador adicional que contenga 15 ml de H₂O₂ al 3%. Alternativamente, se puede optar por usar aire ambiente sin purificar.

8.4. Recuperación de la muestra. Desconecte los impactadores después de la purga. Deseche el contenido del burbujeador. Vierta el contenido de los impactadores pequeños en una botella de polietileno libre de fugas para su envío. Enjuague con agua los tres impactadores pequeños y los tubos conectores, y agregue los lavados al mismo recipiente de almacenamiento. Marque el nivel del líquido. Selle e identifique el recipiente de la muestra.

9. CONTROL DE CALIDAD

| Sección | Mediciones de control de calidad | Efecto |
|----------------|---|--|
| 7.1.2 | Chequeo del Isopropanol. | Garantizar un nivel aceptable de impurezas de peróxido en isopropanol. |
| 8.2, 10.1-10.4 | Verificación de fugas del Equipo de muestreo y calibración. | Garantizar la exactitud de medición de caudal de gas de la chimenea, el volumen de la muestra. |
| 10.5 | Normalización de solución estándar de Bario. | Asegurar la precisión de la determinación de la normalidad. |
| 11.2.3 | Replica de titulaciones | Asegurar la precisión de las determinaciones por titulación. |
| 11.3 | Auditoría de Análisis de la muestra | Evaluar la técnica del analista y la preparación de estándares. |

10. CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN

10.1. Sistema de medición de volumen

10.1.1. Calibración inicial.

10.1.1.1. Antes de su uso inicial en campo, verifique fugas al sistema de medición (tubo de secado, válvula de aguja, bomba, medidor de velocidad y medidor de gas seco) de la siguiente forma: Ponga un medidor de vacío a la entrada del tubo de secado y genere un vacío de 250 mm Hg (10 in. Hg). Tape la salida del medidor de flujo y luego apague la bomba. El vacío debe permanecer estable al menos 30 segundos. Libere cuidadosamente el medidor de vacío antes de soltar el extremo del medidor de flujo.

10.1.1.2. Retire el tubo de secado y calibre el sistema de medición (a la velocidad de flujo de muestreo especificada por el método) de la siguiente manera: conecte un medidor de prueba húmeda de tamaño apropiado (p. ej., 1 litro por revolución) a la entrada de la válvula de aguja. Haga tres pruebas de

calibración independientes, usando al menos cinco revoluciones del medidor de gas seco por prueba. Calcule el factor de calibración Y , (volumen de calibración del medidor de prueba húmeda dividido por el volumen del medidor de gas seco, ambos volúmenes ajustados a la misma presión y temperatura de referencia) para cada prueba, y promedie los resultados \bar{Y}_i . Si algún valor de Y se desvía en más de un 2% del promedio (\bar{Y}_i), el sistema de medición es inaceptable para su uso. Si el sistema de medición es aceptable, se debe usar el promedio (\bar{Y}_i) como el factor de calibración para pruebas posteriores.

10.1.2. Chequeo de la calibración posterior a la prueba. Después de cada serie de pruebas en campo, realice una verificación de la calibración usando el procedimiento descrito en la sección 10.1.1.2, salvo que se pueden usar tres o más revoluciones del medidor de gas seco y solo se necesitan dos pruebas independientes. Si el promedio de los dos factores de calibración posteriores a la prueba, no se desvía en más del 5% de Y_i , entonces este promedio se acepta como el factor de calibración (Y) del medidor de gas seco, el cual es usado en la Ecuación 6-1 para calcular el volumen de muestra recolectado (ver sección 12.2). Si la desviación es mayor al 5%, recalibre el sistema de medición como en la sección 10.1.1, y determine el factor de calibración posterior a la prueba (\bar{Y}_i). Compare \bar{Y}_i y \bar{Y}_f ; el menor de los dos factores se acepta como el factor de calibración del medidor de gas seco. Si la recalibración indica que el sistema de medición no es aceptable para su uso, invalide la toma de la muestra o use otros métodos, sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental, para determinar un valor aceptable para el volumen de la muestra recogida.

10.1.3. Medidor de gas seco como estándar de calibración. Un medidor de gas seco puede utilizarse como un patrón de calibración para las mediciones de volumen en lugar de un medidor húmedo especificado en el sección 10.1.1.2, siempre que sea calibrado inicialmente y recalibrado periódicamente (anualmente), de acuerdo con los mismos procedimientos que se describen en el método 5, sección 10.3 con las siguientes excepciones: (a), El medidor de gas seco se calibra contra un medidor húmedo que tenga una capacidad de 1 litro/rev (0,035 ft³/rev) o 3 litros/rev (0,1 ft³/rev), y la capacidad de medición de volumen con una aproximación del 1%; (b) El medidor de gas seco se calibra a 1 litro/min (0,035 cfm), y (c) la caja del medidor del tren de muestreo para el Método 6 se calibra al mismo caudal.

10.2. Sensores de temperatura. Se deben verificar la calibración contra termómetros de mercurio en vidrio.

10.3. Medidor de velocidad. No necesita calibrarse, pero debe limpiarse y mantenerse de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

10.4. Barómetro. Se debe calibrar contra un barómetro de mercurio.

10.5. Solución estándar de bario. Estandarice la solución de perclorato o cloruro de bario contra 25 ml de ácido sulfúrico estándar al que se le hayan agregado 100 ml de isopropanol al 100%. Realice análisis por duplicado. Calcule la normalidad usando el promedio de análisis duplicados donde las titulaciones no difieran en más de 1% o 0.2 ml, el que sea mayor.

11. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

11.1. Chequeo de pérdidas de la muestra. Chequeo de pérdida de muestras. Observe el nivel del líquido en el recipiente y confirme si se ha perdido algo de la muestra durante el transporte. Anótelos en la hoja de datos del laboratorio. Si ha habido una fuga considerable, anule la muestra o use métodos, sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental, para corregir los resultados finales.

11.2. Análisis de la muestra.

11.2.1. Transfiera el contenido del recipiente de almacenamiento a un balón aforado de 100 ml, diluya exactamente hasta 100 ml con agua y mezcle la muestra diluida.

11.2.2. Con una pipeta aforada, transfiera una alícuota de 20 ml de la muestra diluida a un Erlenmeyer de 250 ml, agregue 80 ml de isopropanol al 100% y adicione de dos a cuatro gotas de indicador de torina. Mientras se agita la solución, titule hasta un punto final rosa usando solución estándar de bario 0.0100 N.

11.2.3. Repita el procedimiento de la sección 11.2.2 y promedie los volúmenes de titulación. Corra un blanco con cada serie de muestras. Las réplicas de las titulaciones no deben diferir en más del 1% o 0.2 ml, el que sea mayor.

Nota: La solución estándar de bario 0.0100 N se debe proteger en todo momento de la evaporación.

11.3. Análisis de la muestra de auditoría.

11.3.1. Cuando el método se usa para analizar muestras con el fin de demostrar cumplimiento con una regulación de emisiones, se debe analizar una muestra de auditoría, si está disponible.

11.3.2. Las muestras de auditoría y las muestras de cumplimiento se deben analizar de la misma forma para evaluar la técnica, al analista y la preparación de los estándares.

11.3.3. Deben ser usados el mismo analista, reactivos analíticos y sistema analítico, para las muestras de cumplimiento y las muestras de auditoría. Si se cumple esta condición, no es necesario duplicar los análisis de auditoría de cumplimiento para la misma agencia oficial antes de los 30 días.

11.4. Resultados de la muestra de auditoría.

11.4.1. Calcular las concentraciones de la muestra de auditoría y presentar los resultados mediante las instrucciones suministradas con las muestras de auditoría.

11.4.2. Reporte los resultados de las muestras de auditoría y la determinación de las muestras de cumplimiento, junto con sus números de identificación, y el nombre del analista a la autoridad ambiental responsable. Incluir esta información con los informe de todos los análisis de cumplimiento posteriores de conformidad a la autoridad ambiental durante el mismo periodo de 30 días.

11.4.3. La concentración de las muestras de auditoría obtenidas por el analista debe estar dentro de un margen del 5% de la concentración actual. Si la especificación del 5% no se encuentra, se deberán analizar de nuevo las muestras de cumplimiento y de auditoría e incluir los valores nuevos y los anteriores en el informe de evaluación.

11.4.4. El no lograr cumplir con el requisito del 5% puede significar el repetir las pruebas hasta que el problema de auditoría quede resuelto. Sin embargo, si los resultados de la auditoría no afectan el cumplimiento o incumplimiento estado de la instalación, la autoridad ambiental podrá eximir de la obligación de repetir el análisis, futuras auditorías y más pruebas si aceptan los resultados de los análisis de las muestras de cumplimiento. Si bien se están tomando medidas para resolver los problemas de análisis auditoría, la autoridad ambiental también puede optar por utilizar los datos para determinar el grado de cumplimiento o incumplimiento de la instalación afectada.

12. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS

Realice los cálculos, conservando al menos una cifra significativa adicional más allá de los datos adquiridos. Redondee las cifras después del cálculo final.

12.1. Nomenclatura

- C_a = Concentración real de SO_2 en la muestra de auditoria, mg/dscm
 C_d = Concentración determinada de SO_2 en la muestra de auditoria, mg/dscm
 C_{SO_2} = Concentración de SO_2 , en base seca, corregida a condiciones estándar, mg/dscm (lb/dscm).
 N = Normalidad del titulante estándar de bario, meq/ml
 P_{bar} = Presión barométrica, mm Hg (in. Hg).
 P_{std} = Presión absoluta estándar, 760 mm Hg (22,92 in. Hg).
 RE = Error relativo del análisis de la muestra de auditada, %
 T_m = Temperatura absoluta promedio del medidor de gas seco, °K (°R).
 T_{std} = Temperatura absoluta estándar, 293 °K (528 °R).
 V_a = Volumen de alícuota 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 estándar, dscm (dscf)
 V_{soln} = Volumen total de solución en el que está contenida la muestra de SO_2 , 100 ml
 V_t = Volumen del titulante estándar de bario usado para la muestra (promedio de titulaciones replicadas), ml
 V_{tb} = Volumen del titulante estándar de bario usado para el blanco, ml
 Y = Factor de calibración del medidor de gas seco.

12.2. Volumen del gas de la muestra seco, corregido a condiciones estándar.

$$V_{m(std)} = \frac{(V_m Y T_{std} P_{bar})}{(T_m P_{std})} \quad \text{Ecuación 6-1}$$

$$= \frac{K_1 Y V_m P_{bar}}{T_m}$$

Donde:

$K_1 = 0,3855$ °K/mm Hg, para unidades métricas

$K_1 = 17,65$ °R/in. Hg, para unidades inglesas.

12.3. Concentración de SO_2

$$C_{SO_2} = \frac{K_2 N (V_t - V_{tb}) \left(\frac{V_{soln}}{V_a} \right)}{V_{m(std)}} \quad \text{Ecuación 6-2}$$

Donde:

$K_2 = 32,03 \text{ mg SO}_2/\text{meq}$, para unidades métricas

$K_2 = 7,061 \times 10^{-5} \text{ lb SO}_2/\text{meq}$, para unidades inglesas.

12.4. Error relativo para muestras de auditoria.

$$RE = \frac{100 (C_d - C_a)}{C_a} \quad \text{Ecuación 6-3}$$

13. MEJORAMIENTO DEL MÉTODO.

13.1. Rango. El mínimo límite de detección del método se ha determinado en $3,4 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ ($2,12 \times 10^{-7} \text{ lb}/\text{ft}^3$). Si bien no se ha establecido un límite superior, las pruebas han mostrado que se pueden recolectar eficientemente concentraciones tan altas como $80.000 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ ($0,005 \text{ lb}/\text{ft}^3$), a una velocidad de $1,0 \text{ L}/\text{min}$ ($0,035 \text{ cfm}$) durante 20 minutos en dos impactadores pequeños, que contengan cada uno 15 ml de H_2O_2 al 3%. Con base en cálculos teóricos, el límite de concentración superior en una muestra de 20 litros ($0,7 \text{ ft}^3$) es alrededor de $93.300 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($0,00583 \text{ lb}/\text{ft}^3$).

14. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN [RESERVADO]

15. MANEJO DE RESIDUOS [RESERVADO]

16. PROCEDIMIENTOS ALTERNATIVOS.

16.1. Nomenclatura: igual que en la sección 12.1, con las siguientes adiciones:

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

M_a = Peso molecular del aire ambiente saturado a la temperatura del impactador, g/g-mol (lb/lb-mol).

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

P_c = Lectura de la entrada de vacío obtenida durante la corrida de calibración, mm Hg (in. Hg).

P_{sr} = Lectura de la entrada de vacío obtenida durante la corrida de muestreo, mm Hg (in. Hg).

Q_{std} = Velocidad de flujo volumétrico a través del orificio crítico, scm/min (scf/min).

\bar{Q}_{std} = Velocidad de flujo promedio de las corridas de calibración de la pre-prueba y la post-prueba, scm/min (scf/min).

T_{amb} = Temperatura absoluta ambiente del aire, °K (°R).

V_{sb} = Volumen de gas medido por el medidor de burbujas de jabón, m^3 (ft^3).

$V_{sb(std)}$ = Volumen de gas medido por el medidor de burbujas de jabón, corregido a condiciones estándar, scm (scf).

θ = Tiempo de recorrido de la burbuja de jabón, min

θ_s = Tiempo, min

16.2. Orificios críticos para mediciones de volumen y velocidad. Se puede usar un orificio crítico en lugar del medidor de gas seco especificado en la sección 6.1.1.10, siempre y cuando sea seleccionado, calibrado y usado de la siguiente manera:

16.2.1. Preparación del tren de muestreo. Ensamble el tren de muestreo como se muestra en la Figura 6-2, teniendo en cuenta que el medidor de velocidad y el tanque estabilizador de presión son opcionales, pero se recomiendan para detectar cambios en la velocidad de flujo.

NOTA: Los orificios críticos se pueden adaptar al tren de muestreo del método 6, de la siguiente manera: inserte tapones de botellas de suero tipo manga dentro de dos uniones reductoras. Inserte la aguja entre los tapones como se muestra en la Figura 6.3.

16.2.2. Selección de orificios críticos.

16.2.2.1. El procedimiento que sigue describe el uso de agujas hipodérmicas y tubos de agujas de acero inoxidable, que se han encontrado apropiados para ser usado como orificios críticos. Se pueden usar otros materiales y diseños de orificios críticos siempre y cuando los orificios actúen como verdaderos orificios críticos, (por ejemplo, que se pueda obtener un vacío crítico) como se describe en esta sección. Seleccione un orificio crítico que tenga el tamaño necesario para operar a la velocidad de flujo deseada. Los tamaños de las agujas y las longitudes de los tubos que se presentan en la Tabla 6.1 muestran las tasas aproximadas de flujo.

16.2.2.2. Determine el vacío operacional adecuado del orificio crítico de la siguiente manera: si aplica, conecte temporalmente un medidor de velocidad y un tanque de amortiguamiento de presión a la salida del tren de muestreo, en caso de que el equipo de medición no los tenga (ver sección 16.2.1). Prenda la bomba y ajuste la válvula para que de una lectura de vacío a la salida de aproximadamente la mitad de la presión atmosférica. Observe la lectura del medidor de velocidad. Aumente lentamente el vacío hasta que se obtenga una lectura estable en el medidor de velocidad. Registre el vacío crítico, que es el vacío a la salida cuando el medidor de velocidad alcanza un valor estable por primera vez. Los orificios que no alcancen un valor crítico no deben ser usados.

16.2.3. Procedimientos en campo.

16.2.3.1. Procedimiento para chequeo de fugas. Se recomienda realizar un chequeo de fugas antes del muestreo, aunque esto es opcional. El procedimiento de chequeo de fugas es el siguiente: Conecte temporalmente un rotámetro adecuado (por ejemplo 0 - 40 ml/min) y un tanque de amortiguamiento de presión, o un medidor de burbuja de jabón y un tanque de amortiguamiento de presión a la salida de la bomba. Tape la entrada de la sonda, genere un vacío de salida de al menos 250 mm Hg (10 in. Hg), y observe la velocidad de flujo indicada por el rotámetro o el medidor de burbuja. Una velocidad de fuga que supere el 2% de la velocidad promedio de muestreo no es aceptable (\bar{Q}_{std}). Libere cuidadosamente el tapón de la entrada de la sonda antes de apagar la bomba.

16.2.3.2. Determinación de la humedad. En el lugar del muestreo y antes de la prueba, determine el porcentaje de humedad del aire ambiente usando las temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo o, un medidor de humedad relativa apropiado.

16.2.3.3. Calibración del orificio crítico. En el lugar del muestreo y antes de la prueba, calibre el tren de muestreo. Conecte un medidor de burbuja de jabón de 500 ml a la entrada de la sonda y opere el tren de muestreo a un vacío de salida de 25 a 50 mm Hg (1 a 2 in. Hg) por encima del vacío crítico. Registre la

información indicada en la Figura 6-4. Calcule el volumen estándar de aire medido por el medidor de burbuja de jabón y la velocidad de flujo volumétrico, usando las siguientes ecuaciones:

$$V_{sb(std)} = V_{sb} \left(\frac{T_{std}}{T_{amb}} \right) \left(\frac{P_{bar}}{P_{std}} \right) \quad \text{Ecuación 6-4}$$

$$Q_{std} = \frac{V_{sb(std)}}{\theta} \quad \text{Ecuación 6-5}$$

16.2.3.4. Muestreo.

16.2.3.4.1. Opere el tren de muestreo para la toma de muestra al mismo vacío usado durante la calibración. Encienda el reloj y la bomba simultáneamente. Tome lecturas (temperatura, medidor de velocidad, vacío de entrada y vacío de salida) al menos cada 5 minutos. Al final de la ejecución del muestreo, detenga el reloj y la bomba simultáneamente.

16.2.3.4.2. Realice una calibración posterior a la prueba usando el procedimiento de calibración indicado en el numeral 16.2.3.3. Si el Q_{std} obtenido antes y después de la prueba difieren en más del 5%, invalide la prueba; en caso contrario, calcule el volumen de gas medido con el orificio crítico usando la Ecuación 6-6, de la siguiente manera:

$$V_{m(std)} = \frac{\bar{Q}_{std} \theta_s (1 - B_{wa}) (P_{bar} - P_{sr})}{(P_{bar} + P_c)} \quad \text{Ecuación 6-6}$$

16.2.3.4.3. Si la diferencia porcentual entre el peso molecular del aire ambiente en condiciones saturadas y la muestra de gas es mayor a $\pm 3\%$, entonces el peso molecular de la muestra gas debe ser considerado en los cálculos usando la siguiente ecuación:

$$V_{m(std)} = \frac{\bar{Q}_{std} \theta_s (1 - B_{wa}) (P_{bar} + P_{sr}) \left(\frac{M_a}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}}}{(P_{bar} + P_c)} \quad \text{Ecuación 6-7}$$

Nota. No es necesario realizar una verificación de fugas posterior a la prueba porque los resultados de la calibración posterior a la prueba indicarán si hay alguna fuga.

16.2.3.4.4. Drene el baño de hielo y purgue el tren de muestreo usando el procedimiento descrito en la sección 8.3.4.

16.3. Eliminación de interferencia de amonio. Los siguientes procedimientos alternativos serán usados además de los especificados en el método cuando se tomen muestras en fuentes que tengan emisiones de amonio.

16.3.1. Muestreo. La sonda debe mantenerse a 275°C (527 °F) y equiparse con un filtro de alta eficiencia dentro de la chimenea (fibra de vidrio) para remover el material particulado. El material del filtro no debe ser reactivo al SO₂. Whatman 934AH antes Reeve Angel 934AH) tratados como se describe en la referencia 10 en la sección 17.0 del método 5 es un ejemplo de un filtro que se ha demostrado que funciona. Cuando se

encuentre material particulado alcalino y humedad condensada en la corriente de gas, el filtro debe calentarse por encima de la temperatura de condensación del vapor de agua, pero por debajo de 225°C (437 °F).

16.3.2. Recuperación de la muestra. Recupere la muestra según lo descrito en el numeral 8.4 de este método, excepto que no se debe desechar el contenido del burbujeador pequeño. Agregue el contenido del burbujeador, incluyendo los enjuagues del burbujeador con agua, a una botella de polietileno separada del resto de la muestra. Bajo condiciones normales de ensayo, donde no haya presencia significativa de trióxido de azufre, se puede optar por eliminar el burbujeador del tren de muestreo. Si se desea una aproximación de la concentración de trióxido de azufre, transfiera el contenido del burbujeador a otra botella de polietileno, separada del resto de la muestra.

16.3.3. Análisis de la muestra. Siga los procedimientos descritos en las secciones 11.1 y 11.2, salvo que se deben adicionar 0.5 ml de HCl 0.1 N al Erlenmeyer y mezclar antes de agregar el indicador. El siguiente procedimiento de análisis se puede usar para obtener una aproximación de la concentración de trióxido de azufre. La exactitud de la concentración calculada dependerá de la relación amonio con el SO₂ y del nivel de oxígeno presente en la corriente de gas. Una fracción de SO₂ será contada como trióxido de azufre a medida que aumente la proporción amonio en el SO₂ y aumente el contenido de oxígeno de la muestra. Por lo general, cuando esta proporción es 1 o menos y el contenido de oxígeno está en el rango del 5%, menos del 10% de SO₂ será contado como trióxido de azufre. Analice las porciones de muestra de peróxido e isopropanol por separado. Analice la porción de peróxido como se describió anteriormente. El trióxido de azufre se determina por diferencia usando titulación secuencial de la porción de isopropanol de la muestra. Transfiera el isopropanol contenido en el recipiente de almacenamiento a un matraz volumétrico de 100 ml y diluya con agua hasta 100 ml exactamente. Con una pipeta transfiera una alícuota de 20 ml de esta solución a un Erlenmeyer de 250 ml, añada 0.5 ml de HCl 0.1 N, 80 ml de isopropanol al 100% y de dos a cuatro gotas de indicador de torina. Titule hasta un punto final rosa usando perclorato de bario 0.0100 N. Repita y promedie los volúmenes de titulación que no difieran más del 1% o 0.2 ml, el que sea mayor. Use este volumen en la Ecuación 6-2 para determinar la concentración de trióxido de azufre. Del matraz que contiene el resto de la muestra de isopropanol, determine la fracción de SO₂ recolectado en el burbujeador, transfiriendo con pipeta alícuotas de 20 ml en erlenmeyers de 250 ml. Añada 5 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 3%, 100 ml de isopropanol al 100%, y de dos a cuatro gotas de indicador de torina, y titule como se explicó anteriormente. De este volumen de titulación, reste el volumen de titulación determinado para el trióxido de azufre y sume el volumen de titulación determinado para la porción de peróxido. Este volumen final constituye V_t, el volumen de perclorato de bario usado para la muestra de SO₂.

16.3.4. Requisitos para la metodología analítica

La metodología analítica desarrollada en el presente método se debe validar bajo las condiciones de laboratorio, adicionalmente se debe realizar una estimación de la incertidumbre para el método de análisis; para ello debe cumplir como mínimo, con los requisitos establecidos en los documentos (Guía de validación y estimación de la incertidumbre), que se encuentran publicados en la página web del IDEAM.

17. REFERENCIAS

1. Atmospheric Emissions from Sulfuric Acid Manufacturing Processes. U.S. DHEW, PHS, Division of Air Pollution. Public Health Service Publication No. 999-AP-13. Cincinnati, OH. 1965.
2. Corbett, P.F. The Determination of SO₂ and SO₃ in Flue Gases. Journal of the Institute of Fuel. 24:237-243. 1961.

3. Matty, R.E., and E.K. Diehl. Measuring Flue-Gas SO₂ and SO₃. Power. 101:94-97. November 1957.
4. Patton, W.F., and J.A. Brink, Jr. New Equipment and Techniques for Sampling Chemical Process Gases. J. Air Pollution Control Association. 13:162. 1963.
5. Rom, J.J. Maintenance, Calibration, and Operation of Isokinetic Source Sampling Equipment. Office of Air Programs, U.S. 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 Generators). U.S. 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, PA. 1974. pp. 40-42.
8. Knoll, J.E., and M.R. Midgett. The Application of EPA Method 6 to High Sulfur Dioxide Concentrations. U.S. 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 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., *et al.* 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 C.B. Sorrell. Using Critical Orifices as Method 5 Calibration Standards. Source Evaluation Society Newsletter. 10:4-15. August 1985.
13. Curtis, F., Analysis of Method 6 Samples in the Presence of Ammonia. Source Evaluation Society Newsletter. 13(1):9-15 February 1988.

18. TABLAS, DIAGRAMAS, CARTAS DE FLUJO, Y VALIDACIÓN DE DATOS. [RESERVADO]

Tabla 6.1. Tasas de flujo aproximados para diferentes tamaños de aguja.

| Tamaño de aguja (calibre) | Longitud (cm) | Tasa de flujo (ml/min) |
|---------------------------|---------------|------------------------|
| 21 | 7,6 | 1.100 |
| 22 | 2,9 | 1.000 |
| 22 | 3,8 | 900 |
| 23 | 3,8 | 500 |
| 23 | 5,1 | 450 |
| 24 | 3,2 | 400 |

Figura 6. 1. Tren de Muestreo para Dióxido de Azufre.

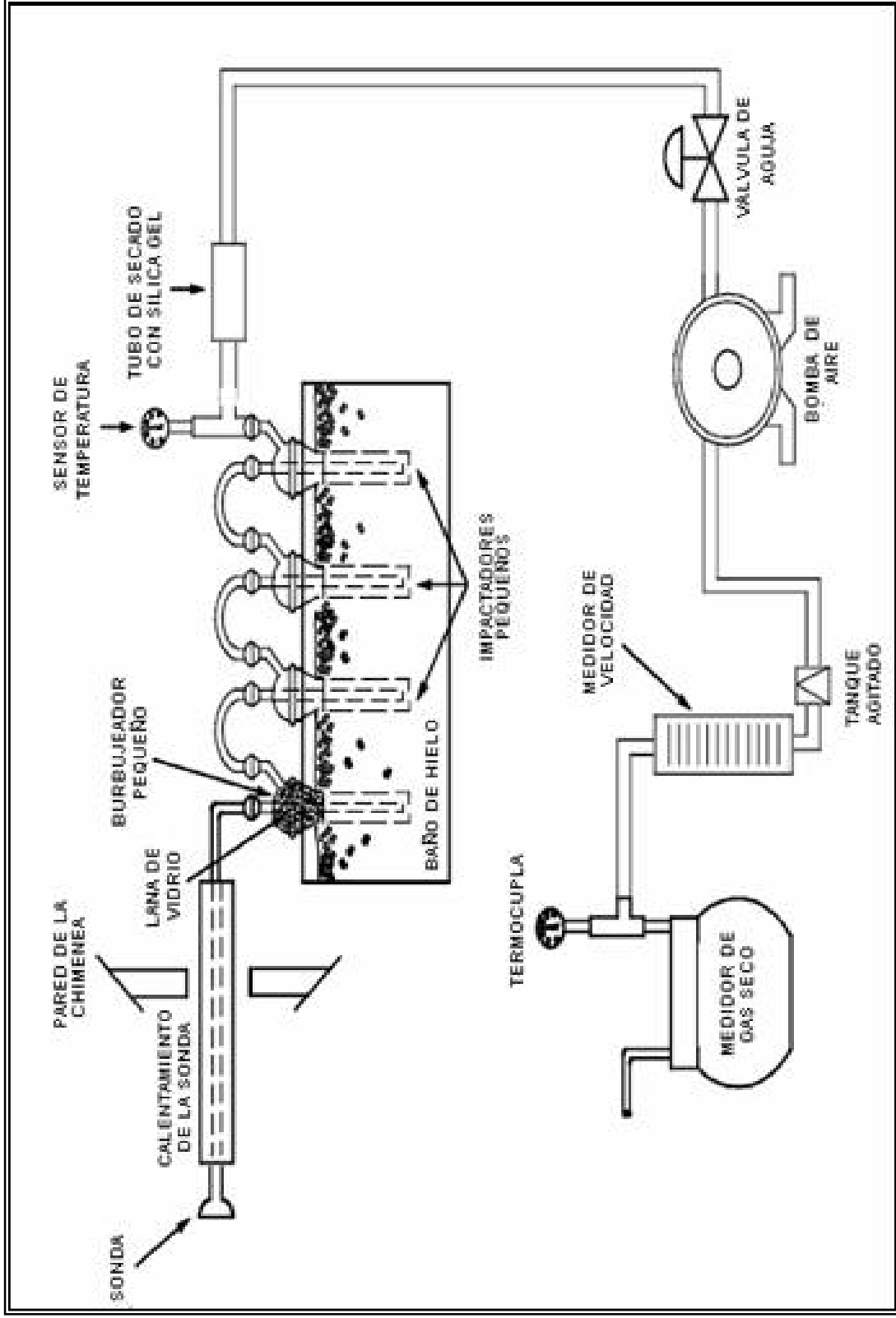


Figura 6.2. Tren de muestreo de Dióxido de Azufre usando un orificio crítico

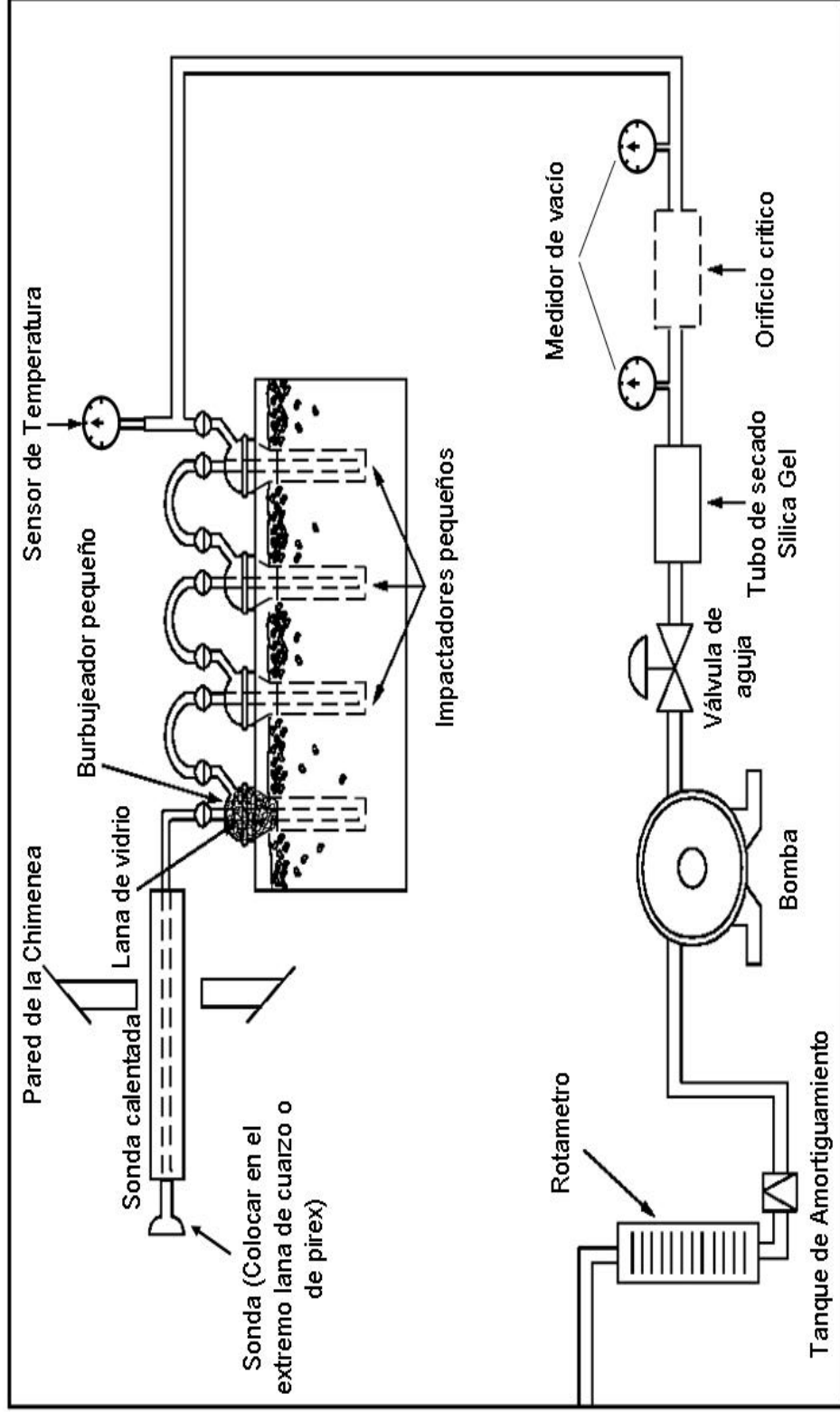


Figura 6.3. Adaptación del Orificio crítico al tren de muestreo

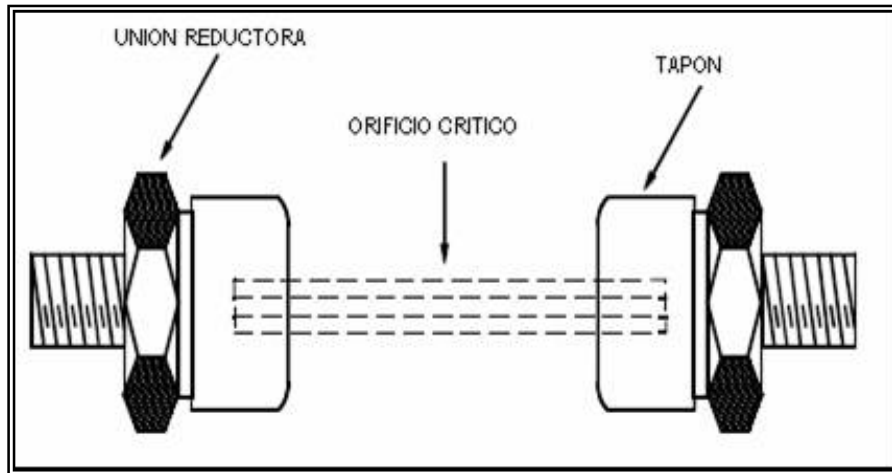


Figura 6.4. Formato para calibración del orificio crítico

| | | | |
|---|---|-------|---------|
| Fecha: _____ | No. Inventario del tren: _____ | | |
| Tamaño orificio crítico: _____ | Vacio crítico: _____ | | |
| | Unidades | Antes | Despues |
| Volumen medidor de burbuja de jabon, V_{sb} | cc | | |
| | $m^3 (ft^3)$ | | |
| Tiempo, θ | Segundos | | |
| | Minutos | | |
| Presión barométrica, P_{bar} | mm Hg (in. Hg) | | |
| Temperatura ambiente, T_{amb} | $^{\circ}C (^{\circ}F)$ | | |
| Vacio de entrada, P_c | mm Hg (in. Hg) | | |
| Vacio de salida | mm Hg (in. Hg) | | |
| $V_{sb(std)}$ | $m^3 (ft^3)$ | | |
| Flujo, Q_{std} | $\frac{m^3}{min} \left(\frac{ft^3}{min} \right)$ | | |