



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

MÉTODOS PARA LA EVALUACIÓN DE EMISIONES CONTAMINANTES EN  
FUENTES FIJAS

MÉTODO 7. DETERMINACIÓN DE EMISIONES DE ÓXIDO DE NITRÓGENO 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 .....	5
8. TOMA DE LA MUESTREA, PRESERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE.....	6
9. CONTROL DE CALIDAD .....	7
10. CALIBRACIÓN Y NORMALIZACIÓN .....	7
11. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO .....	8
12. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS .....	10
13. MEJORAMIENTO DEL MÉTODO .....	11
14. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN [RESERVADO] .....	11
15. MANEJO DE RESIDUOS [RESERVADO] .....	11
16. REFERENCIAS .....	11
17. TABLAS, DIAGRAMAS, CARTAS DE FLUJO, Y VALIDACIÓN DE DATOS. [RESERVADO] .....	12

Nota: Este método no incluye la totalidad de las especificaciones (e.g., equipo y suministros) y los procedimientos (e.g., muestreo y análisis) esenciales para su desempeño. Algunos materiales son incorporados por referencia de otros métodos en este código. 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 y Método 5.

1. ALCANCE Y APLICACIÓN

1.1 Analitos

Analitos	Cas No.	sensibilidad
Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> ) como NO <sub>2</sub> incluyendo Óxido Nítrico (NO).....	10102-43-9	2-400 mg/dscm
Dióxido de Nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	10102-44-0	

“El alcance del método ha sido determinado en de 2 a 400 miligramos NO<sub>x</sub> (como NO<sub>2</sub>) por metro cúbico seco estándar, sin tener que diluir la muestra”.

1.2 Aplicabilidad. Este método se aplica a la medición de óxidos de nitrógeno emitidas de fuentes fijas.

1.3 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

Se colecta una muestra que es evacuada en un frasco que contenga una solución absorbente de ácido sulfúrico diluido en peróxido de hidrógeno, y los óxidos de nitrógeno, excepto el óxido nitroso, se miden colorimétricamente usando el procedimiento de ácido fenoldisulfónico (PDS).

3. DEFINICIONES [RESERVADO]

4. INTERFERENCIAS

Los sesgos en resultados son dados cuando las concentraciones de dióxido de azufre superan las condiciones de muestreo. (Superiores a 2000 ppm).

5. SEGURIDAD

5.1 Cláusula de exención de responsabilidad. Este método puede implicar materiales peligrosos, operaciones y equipo. Este método de ensayo no abordar 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 contacto, lavar inmediatamente con abundante agua durante por lo menos 15 minutos. Quitar la ropa bajo la ducha y descontaminar. Residual tratar quemaduras químicas como quemaduras térmicas.

5.2.1 Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Irritación de nariz, piel y pulmones.

5.2.2 Ácido Fenoldisulfónico. Irritación de nariz y piel

5.2.3 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.

5.2.4 Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 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 tisular con edema al pulmón. 1 mg/m<sup>3</sup> 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.

5.2.5 Fenol. Venenoso y caustico. no manipular con las manos dado que se absorbe a través de la piel (usar guantes).

## 6. EQUIPOS Y SUMINISTROS

6.1 Toma de la Muestra. Un esquema del tren de muestreo usado en el desempeño de este método es mostrado en la figura 7-1; Se considerará como opción aceptable otros sistemas o equipos de toma de muestras, capaces de medir volúmenes de muestra hasta  $\pm 2,0$  por ciento y recoger suficiente volumen de la muestra como para permitir la posibilidad de reproducir el análisis con un margen del  $\pm 5$  por ciento, sujetos a la aprobación de la autoridad ambiental. Para la toma de muestras se usa el siguiente equipo.

6.1.1 Sonda (probeta). Tubo de vidrio de borosilicato, suficientemente calentado para evitar la condensación del agua y equipado con un filtro interno o externo para eliminar el material particulado (para este fin se puede usar un tapón de lana de fibra de vidrio). Para la sonda (probeta) también se pueden usar tubos de acero inoxidable o de Teflón No es necesario el calentamiento si la sonda (probeta) se conserva seca durante el período de purga.

6.1.2 Matraz de recogida. Matraz de fondo redondo, de borosilicato, de dos litros, con cuello corto y una apertura de estrechamiento estándar 24/40, protegida de implosión o ruptura.

6.1.3 Válvula del matraz. Llave de paso T-bore conectada a una junta de estrechamiento estándar 24/40.

6.1.4 Calibrador de temperatura. Termómetro tipo dial, u otro calibrador de temperatura, capaz de medir intervalos de 1 °C (°2F) desde  $-5^{\circ}$  a  $50^{\circ}$  C ( $23^{\circ}$  a  $122^{\circ}$ F).

6.1.5 Línea de vacío. Tubo capaz de soportar un vacío de 75 mm Hg (3 pulg Hg) de presión absoluta, con una conexión en forma de "T" y una llave de paso T-bore.

6.1.6 Calibrador de vacío. Manómetro con tubo en forma de "U", 1 metro (39 pulg), con divisiones de 1 mm (0,04 pulg), u otro calibrador capaz de medir presión hasta  $\pm 2,5$  mm Hg (0,10 pulg. Hg).

6.1.7 Bomba. Capaz de evacuar el matraz de recogida a una presión absoluta igual a o inferior a 75 mm Hg (3 pulg Hg).

6.1.8 Bulbo de presión. De un sentido.

6.1.9 Pipeta volumétrica. 25 ml.

6.1.10 Llave de paso y grasa para junta ground. Se requiere grasa de clorofluorurocarbono de alta temperatura, alto vacío. Se ha encontrado que sirve Halocarbono 25-5S.

6.1.11 Barómetro. De mercurio, aneroides u otro barómetro capaz de medir la presión atmosférica hasta 2,5 mm Hg (0,1 pulg Hg). Ver nota de la sección 6.1.2 en el método 5. "En muchos casos, la lectura barométrica se puede obtener de una estación cercana del Servicio Climático Nacional, en cuyo caso se pedirá el valor de la estación (que es la presión barométrica absoluta) y se aplicará un ajuste para diferencias de elevación entre la estación climática y el lugar de toma de muestras a una velocidad de menos 2,5 mm Hg (0,1 pulg Hg) por aumento en la elevación de 30 m (100 pies) o viceversa para un descenso en la elevación".

6.2 Recuperación de la muestra. Para recuperar la muestra se necesita el siguiente equipo:

6.2.1 Probeta graduada. De 50 ml con divisiones de 1 ml.

- 6.2.2 Recipientes para almacenamiento. Botellas de polietileno libres de fugas.
- 6.2.3 Botella para lavado. De vidrio o de polietileno.
- 6.2.4 Varilla agitadora de vidrio.
- 6.2.5 Papel indicador de pH. Que cubra un rango de pH de 7 a 14.
- 6.3 Análisis. Para el análisis, hace falta el siguiente equipo:
  - 6.3.1 Pipetas volumétricas. Dos de 1 ml, dos de 2 ml, una de 3 ml, una de 4 ml, dos de 10 ml, y una de 25 ml para cada muestra y estándar. (Tipo A)
  - 6.3.2 Cubetas de evaporación de cerámica. De capacidad de 175 a 250 ml con tapa para verter, una para cada muestra y estándar. Se ha encontrado satisfactoria la cubeta Coors N° 45006 (forma poco profunda, 195 ml). Como alternativa se pueden usar cubetas de penteno polimetilo (Nalge N° 1203, 150 ml) o beakers de vidrio (150 ml). Cuando se usen beakers de vidrio, los grabados de los beakers pueden hacer que haya materia sólida en el paso analítico; los sólidos deberían ser eliminados por filtración.
  - 6.3.3 Baño de vapor. Alternativas aceptables son hornos de baja temperatura o hornillas controladas termostáticamente y mantenidas por debajo de 70 °C (160° F).
  - 6.3.4 Cuentagotas o pipeta cuentagotas. Tres son requeridas.
  - 6.3.5 Policeman de polietileno. Uno para cada muestra y para cada estándar.
  - 6.3.6 Probeta graduada. De 100 ml con divisiones de 1 ml.
  - 6.3.7 Matraces volumétricos. De 50 ml (uno para cada muestra y para cada estándar), de 100 ml (uno para cada muestra y para cada estándar, y uno para la solución estándar de trabajo de  $\text{KNO}_3$ ) y de 1000 ml (uno). Tipo (A)
  - 6.3.8 Espectrofotómetro. Para medir la absorción a 410 nm.
  - 6.3.9 Pipeta graduada. De 10 ml con divisiones de 0,1 ml.
  - 6.3.10 Papel indicador de pH. Que cubra una rango de pH de 7 a 14
  - 6.3.11 Balanza analítica. Para medir hasta 0,1 mg.

## 7. REACTIVOS Y ESTÁNDARES

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) a menos que se indique lo contrario. 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 el muestreo.
  - 7.1.1 Agua. Desionizada, destilada que cumpla con las normas de la American Society of Testing and Materials (ASTM), especificación D, 1193-77, Tipo 3, (incorporado por referencia ver 60-17. A elección del analista, cuando no se espere la presencia de altas concentraciones de materia orgánica, se puede omitir la prueba de  $\text{KmnO}_4$  de materia orgánica susceptible de oxidación.
  - 7.1.2 Solución de absorción. Cuidadosamente añada 2,8 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a 1 litro de agua destilada desionizada. Mezcle bien y añada 6 ml de peróxido de hidrógeno al 3 por ciento, recién preparado a partir de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 por ciento. La solución de absorción debe ser usada antes de que pase una semana después de su preparación. No exponga a calor extremo ni a la luz del sol directa.
- 7.2 Recuperación de la muestra. Los siguientes reactivos son requeridos para la recuperación de la muestra.
  - 7.2.1 Agua. Igual al 7.1.1.
  - 7.2.2 Hidróxido de Sodio (1N). Disuelva 40 g de NaOH en agua destilada desionizada y diluya hasta un litro.
- 7.3 Análisis. Los siguientes reactivos y estándares son requeridos para el análisis.

- 7.3.1 Agua. Igual al 7.1.1.
- 7.3.2 Ácido sulfúrico humeante. 15 a 18 por ciento por peso libre de Trióxido de Sulfuro. MANIPULE CON CUIDADO.
- 7.3.3 Fenol. Sólido blanco.
- 7.3.4 Ácido Sulfúrico. Concentrado, muestra mínimo al 95 por ciento. MANIPULE CON CUIDADO.
- 7.3.5 Nitrato de Potasio ( $\text{KNO}_3$ ). Secado a 105-110°C (221-230°F) durante un mínimo de 2 horas justo antes de la preparación de la solución estándar.
- 7.3.6 Solución estándar  $\text{KNO}_3$ . Disuelva exactamente 2,198 g de nitrato de potasio seco ( $\text{KNO}_3$ ) en agua hasta 1 litro con agua destilada en un matraz volumétrico de 1000 ml.
- 7.3.7 Solución estándar de trabajo de  $\text{KNO}_3$ . Diluya 10 ml de la solución estándar hasta 100 ml con agua destilada y desionizada. Un milímetro de la solución estándar de trabajo es equivalente a 100  $\mu\text{g}$  de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ).
- 7.3.8 Solución de ácido fenoldisulfónico. Disuelva 25 g de fenol blanco puro en 150 ml de ácido sulfúrico concentrado en un baño de vapor. Enfríe, añada 75 ml de ácido sulfúrico humeante (15 a 18 por ciento por peso libre de Trióxido de Sulfuro -MANIPULE CON CUIDADO) y caliente a 100 °C (212°F) durante dos horas. Almacene en una botella oscura y tapada.
- 7.3.9 Hidróxido de Amonio concentrado.
- 7.3.10 Aseguramiento de la calidad de auditoría de muestras. Al verificar el cumplimiento de las determinaciones, y dependiendo de la disponibilidad, la auditoría de las muestras pueden obtenerse por parte de la autoridad ambiental competente.
- NOTA: La autoridad responsable debe ser notificada por lo menos 30 días antes de la fecha de la prueba para disponer del tiempo suficiente para la entrega de las muestras.

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

### 8.1 Toma de muestra

8.1.1 Volumen de matraz. El volumen del matraz de recolección de la muestra y la válvula de combinación deben ser conocidos antes del muestreo. Ensamble la válvula al matraz, y llénela con agua hasta la llave de paso. Mida el volumen de agua con  $\pm 10\text{ml}$ . Registre este volumen en el matraz.

8.1.2 Con una pipeta, transfiera 25 ml de solución de absorción a un matraz de la muestra, conservando una cantidad suficiente para usarla en la preparación de los estándares de calibración. Inserte el tapón de la válvula del matraz en el matraz con la válvula en la posición "purga". Ensamble el tren de muestreo como se observa en la Figura 7-1 y ponga la sonda (probeta) en el punto de toma de muestra. Asegúrese que todas las conexiones están apretadas y libres de fugas y que todas las juntas de vidrio esmerilado han sido engrasadas adecuadamente, engrase la base de la llave de paso con gasa clorofluorurocarbono de alta temperatura y alto vacío. Retorne la válvula del matraz y la válvula de la bomba a la posición "evacuar". Evacúe el matraz a 75 mm Hg (3 pulg Hg) de presión absoluta, o menos. Lo deseable es que la evacuación suceda a una presión que se aproxime a la presión del vapor de agua de la temperatura existente. Retorne la válvula de la bomba a la posición "venteo" y apague la bomba. Compruebe si hay fugas observando si hay fluctuaciones de presión en el manómetro. (Cualquier variación superior a 10 mm Hg (0,4 pulg Hg) durante un período de 1 minuto no es aceptable, y el matraz no se debe usar hasta haber corregido el problema de la fuga. La presión del matraz no debe superar los 75 mm Hg (3 pulg Hg) absolutas en el momento en que comienza la toma de muestra.) Registre el volumen del matraz y la válvula ( $V_i$ ), la temperatura del matraz ( $T_i$ ), y la presión barométrica. Retorne la válvula del matraz en dirección contraria a las agujas del reloj a la posición "purga" y haga lo mismo con la válvula de la bomba. Purgue la sonda (probeta) y el tubo de vacío usando una pera de extracción. Si ocurre condensación en la sonda (probeta) y en el área de la válvula del matraz, caliente la sonda (probeta) y purgue hasta que la condensación desaparezca. A continuación, retorne la válvula de la bomba en la posición "venteo". Retorne la válvula del

matraz en la dirección de las agujas del reloj a la posición “evacuar” y registre la diferencia en los niveles de mercurio del manómetro. La presión interna absoluta del matraz ( $P_i$ ) es igual a la presión barométrica menos la lectura del manómetro. Inmediatamente retorne la válvula del matraz en la posición “muestra” y permita que el gas entre en el matraz hasta que las presiones del matraz y la línea de muestras (i.e., ducto, chimenea) sean iguales. Para esto normalmente requiere unos 15 segundos; un período más largo indica que hay un “tapón” en la sonda (probeta), que debe ser corregido antes de continuar tomando muestras. Después de recoger la muestra, retorne la válvula del matraz en la posición “purga” y desconecte el matraz del tren de toma de muestras.

8.1.3 Después de recoger la muestra agite el matraz durante al menos 5 minutos.

8.1.4 Si el gas del que se está tomando muestras no contiene suficiente oxígeno para la conversión de NO en NO<sub>2</sub> (e.g., una subparte aplicable del estándar puede requerir tomar una muestra de una mezcla de gas de calibración de NO en N<sub>2</sub>), entonces se introducirá oxígeno en el matraz para permitir esta conversión. Se puede introducir oxígeno con uno de tres métodos; (1) antes de evacuar la muestra del matraz, llene el cilindro con oxígeno puro, después evacue el matraz a 75 mm Hg (3 pulg Hg) de presión absoluta o menos; o (2) inyecte oxígeno en el matraz después del muestreo; o (3) termine la toma de muestras con un mínimo de 50 mm Hg (2 pulg. Hg) de vacío en el matraz, registre esta presión final, y entonces ventile el matraz a la atmósfera hasta que la presión del matraz sea casi igual a la presión atmosférica.

8.2 Recuperación de la muestra. Deje que el matraz se asiente durante un mínimo de 16 horas y después agite el contenido durante 2 minutos.

8.2.1 Conecte el matraz a un manómetro con tubo en forma de “U” lleno de mercurio u otro calibrador capaz de medir presión hasta  $\pm 2,5$  mm Hg (0,10 pulg. Hg).. Abra la válvula del matraz al manómetro y registre la temperatura del matraz ( $T_f$ ), la presión barométrica y la diferencia entre los niveles de mercurio en el manómetro. La presión interna absoluta en el matraz ( $P_f$ ) es la presión barométrica menos la lectura del manómetro. Transfiera el contenido del matraz a una botella de polietileno libre de fugas. Enjuague el matraz dos veces con 5 ml de agua destilada y añada el agua de enjuague a la botella. Ajuste el pH entre 9 y 12 añadiendo hidróxido de sodio 1N NaOH a gotas (entre 25 y 35 gotas). Compruebe el pH mojando una varilla de agitación en la solución y luego tocando la varilla con el papel de pH. Durante este paso saque la mínima cantidad de material posible. Marque la altura del nivel del líquido para que después del transporte se puede comprobar si ha habido fugas. Etiquete el recipiente identificando claramente su contenido. Selle el recipiente para su envío.

## 9. CONTROL DE CALIDAD

Sección	Mediciones de control de calidad	Efecto
10.1	Calibración del espectrofotómetro	Asegurar la linealidad de la respuesta del espectrofotómetro a los estándares
11.4	Análisis de muestras auditada	Evaluar la técnica de análisis, preparación de estándares

## 10. CALIBRACIÓN Y NORMALIZACIÓN

10.1 Espectrofotómetro.

10.1.1 Determinación de la longitud de onda óptima.

10.1.1.1 Calibre la escala de longitud de onda del espectrofotómetro cada 6 meses. La calibración debe hacerse usando una fuente de energía que tenga una línea de emisión intensa, como una lámpara de mercurio, o usando una serie de filtros de vidrio que abarquen el rango de medición del espectrofotómetro. Los materiales de calibración se pueden conseguir comercialmente y en el National Bureau of Standards. Los detalles específicos sobre el uso de tales materiales deberían ser proporcionados por el vendedor; la

información general sobre técnicas de calibración se puede obtener en libros generales de referencia sobre química analítica. La escala de longitud de onda del espectrofotómetro debe leerse correctamente dentro de  $\pm 5\text{nm}$  en todos los puntos de calibración; en caso contrario, el espectrofotómetro será reparado y recalibrado. Una vez que la escala de longitud de onda del espectrofotómetro esté bien calibrado, use 410 nm como longitud de onda óptima para la medición de la absorción de los estándares y muestras.

10.1.1.2 Como alternativa, se puede emplear un procedimiento de escaneo (scanning) para determinar la longitud de onda apropiada para mediciones. Si el instrumento es un espectrofotómetro de rayo doble, escanee el espectro entre 400 y 415 nm usando una solución estándar de 200  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2$  solución estándar en la célula de muestra y una solución blanco en la célula de referencia. Si no hay un pico, probablemente el espectrofotómetro no está funcionando bien y debe ser reparado. Cuando se obtienen un pico en el rango de 400 y 415 nm, la longitud de onda a la que ocurra este pico será la longitud de onda óptima para la medición de la absorción de los estándares y de las muestras. Para un espectrofotómetro de rayo único, siga el procedimiento arriba descrito, pero escanee las soluciones estándar y blanco por separado. La longitud de onda óptima será la longitud de onda en la cual ocurra la diferencia máxima de absorción entre el estándar y el blanco.

10.1.2 Determinación de  $K_c$ , factor de calibración del espectrofotómetro. Adicione 0,0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml y 8 ml de la solución estándar de trabajo  $\text{KNO}_3$  (1 ml = 100  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2$ ) a una serie de cinco matraces volumétricos de 50 ml. A cada matraz, adicione 25 ml de solución de absorción, 10 ml de agua destilada y desionizada. Adicione Hidróxido de Sodio 1 NaOH a cada matraz hasta que el pH esté entre 9 y 12 (aproximadamente de 25 a 35 gotas cada uno). Diluya con agua destilada y desionizada hasta la marca. Mezcle muy bien y pipetee una alícuota de 25 ml de cada solución a una placa de evaporación de porcelana. Comenzando con el paso de evaporación, siga el procedimiento de análisis de la Sección 11.2 hasta que la solución haya sido transferida al matraz volumétrico de 100 ml y diluida hasta la marca. Mida la absorción de cada solución, en la longitud de onda óptima, como se determinó en la Sección 10.2.1. Este procedimiento de calibración debe ser repetido todos los días en los que se analicen muestras. Calcule el factor de calibración del espectrofotómetro como se muestra en sección 12.2.

10.1.3 Control de calidad de calibración del espectrofotómetro. Multiplique el valor de absorción obtenido para cada estándar por el factor  $K_c$  (el inverso menos la pendiente al cuadrado) para determinar la distancia a que cada punto de calibración está de la línea teórica de calibración. La diferencia entre los valores de concentración calculados y la concentración actual (i.e., 100, 200, 300 y 400  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2$ ) debe ser menor al 7% para todos los estándares

10.2 Barómetro. Verifique calibración con un barómetro de mercurio.

10.3 Calibrador de temperatura. Verifique calibración de termómetros de dial con termómetros de mercurio en vidrio.

10.4 Calibrador de vacío (vacuómetro). Verificar Calibrar calibradores mecánicos, en caso de que se usen, con un manómetro de mercurio como el especificado en 6.1.6.

10.4.1 Balanza analítica. Verifique Calibre con pesas estándar.

## 11. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

11.1 Chequeo de pérdida de la muestra. Observe el nivel del líquido en el recipiente y confirme si se ha perdido algo de la muestra durante el transporte. Anótelo 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 Preparación de la muestra. Inmediatamente antes del análisis, transfiera el contenido del recipiente en que se transportó a un matraz volumétrico de 50 ml, y enjuague el recipiente dos veces con 5 ml de



agua destilada y desionizada. Adicione el agua de enjuague al matraz y diluya con agua destilada y desionizada hasta la marca; mezcle muy bien. Transfiera con una pipeta de 25 ml una alícuota a una placa de evaporación de cerámica. Vuelva a poner la parte de la muestra que no haya usado en la botella de almacenamiento de polietileno. Evapore los 25 ml de alícuota hasta que seque en un baño de vapor y deje que enfríe. Adicione 2 ml de solución de ácido fenoldisulfónico al residuo seco y triture muy bien con un macerador de polietileno. Asegúrese de que la solución entra en contacto con todo el residuo. Adicione 1 ml de agua destilada y desionizada y cuatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. Caliente la solución en un baño de vapor durante 3 minutos agitando ocasionalmente. Permita que la solución se enfríe, adicione 20 ml de agua destilada y desionizada, mezcle bien agitando, y añada a gotas, agitando constantemente, hidróxido de amonio concentrado, hasta que el pH sea 10 (según indica el papel de pH). Si la muestra contiene sólidos, estos deben ser eliminados por medio de filtración (la centrifugación es una opción aceptable, sujeta a la aprobación de la autoridad ambiental), de la siguiente manera: filtre a través de un papel de filtro Whatman N° 41 a un matraz volumétrico de 100 ml. Enjuague la placa de evaporación con tres partes de 5 ml de agua destilada y desionizada. Filtre estos tres enjuagues. Lave el filtro con al menos tres porciones de 15 ml de agua destilada y desionizada. Adicione el contenido del lavado de los filtros al matraz volumétrico y diluya con agua hasta la marca con agua. Si no hay sólidos, la solución se puede transferir directamente al matraz volumétrico de 100 ml y se puede diluir hasta la marca con agua destilada y desionizada.

11.3 Análisis de la Muestra. Mezcle muy bien el contenido del matraz, y mida la absorción en la longitud de onda óptima usada para los estándares (Sección 10.2.1), usando la solución blanco como cero referencia. Diluya la muestra y el blanco con volúmenes iguales de agua destilada y desionizada si la absorción supera  $A_4$ , la absorción del estándar  $400 \mu\text{g NO}_2$  (ver Sección 10.2.2).

11.4 Auditoría de análisis de muestras

11.4.1 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.

11.4.2 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.

11.4.3 Deben ser usados el mismo analista, reactivos analíticos y sistema analítico, para las muestras de cumplimiento y las muestras de auditoría.. Un grupo de muestras de auditoría no se puede usar para validar diferentes series de muestras de cumplimiento bajo la jurisdicción de diferentes autoridades ambientales a menos que exista un acuerdo previo con dichas autoridades.

11.5 Resultados de muestras de Auditoría.

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

11.5.2 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 período de 30 días.

11.5.3 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.

11.5.4 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 estado de cumplimiento o incumplimiento 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, con la debida justificación técnica. Si bien se están tomando medidas para

resolver los problemas de análisis de auditoría, la autoridad ambiental también puede optar por utilizar los datos para determinar el grado cumplimiento o incumplimiento de instalación afectada con la debida justificación técnica.

## 12. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS

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

### 12.1 Nomenclatura.

- A= Absorción de la muestra.  
 A<sub>1</sub>= Absorción del estándar 100 µg NO<sub>2</sub>.  
 A<sub>2</sub>= Absorción del estándar 200 µg NO<sub>2</sub>.  
 A<sub>3</sub>= Absorción del estándar 300 µg NO<sub>2</sub>.  
 A<sub>4</sub>= Absorción del estándar 400 µg NO<sub>2</sub>.  
 C= Concentración de NO<sub>x</sub> como NO<sub>2</sub>, base seca, corregido a condiciones estándar, mg/dscm (lb/dscf).  
 C<sub>d</sub>= Determinación de la concentración de la muestras auditada. mg/dscm  
 C<sub>a</sub>= Actual concentración de la muestra auditada. mg/dscm  
 F= Factor de dilución (i.e., 25/5, 25/10, etc., hace falta sólo si se necesitaba dilución de muestra para reducir la absorción al rango de calibración).  
 K<sub>c</sub>= Factor de calibración del espectrofotómetro.  
 m= Masa de NO<sub>x</sub> como NO<sub>2</sub> en la muestra de gas, µg.  
 P<sub>f</sub>= Presión absoluta final del matraz, mm Hg (pulg Hg).  
 P<sub>i</sub>= Presión absoluta inicial del matraz, mm Hg (pulg Hg).  
 P<sub>std</sub>= Presión absoluta estándar, mm Hg (pulg Hg).  
 T<sub>f</sub>= Temperatura absoluta final del matraz, °K (°R).  
 T<sub>i</sub>= Temperatura absoluta inicial del matraz, °K (°R).  
 T<sub>std</sub>= Temperatura absoluta estándar 293 °K (528 °R).  
 V<sub>sc</sub>= Volumen de la muestra a condiciones estándar (base seca), ml.  
 V<sub>f</sub>= Volumen de matraz y válvula, ml.  
 V<sub>a</sub>= Volumen de la solución de absorción, 25 ml.

### 12.2 Factor de calibración del Espectrofotómetro.

$$K_c = 100 \frac{A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4}{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2} \quad \text{Eq. 7-1}$$

### 12.3 Volumen de la muestra, base seca, corregido a condiciones estándar.

$$V_{sc} = (V_F - V_A) \frac{T_{std}}{P_{std}} \left[ \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right] \quad \text{Eq. 7-2}$$

$$= K_1 (V_{F-25}) \left[ \frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right]$$

Donde:

$K_1 = 0.3858 \text{ } ^\circ\text{K}/\text{mm Hg}$  para unidades métricas

$K_1 = 0.17.65 \text{ } ^\circ\text{R}/\text{in Hg}$  para unidades Inglesas

12.4 Total  $\mu\text{g NO}_2$  por muestra.

$$m = 2K_cAF \quad \text{Eq. 7.3}$$

Donde

$2 = 50/25$ , el factor alícuota

Nota: Si en el análisis se usa una alícuota diferente de 25 ml, el factor 2 debe ser remplazado por el factor correspondiente.

12.5 Concentración de muestra, base seca, corregida a condiciones estándar

$$C = K_2(m/V_{sc}) \quad \text{Eq. 7.4}$$

Donde:

$K_2 = 10^3 \text{ (mg/m}^3\text{)}/(\mu\text{g/ml})$  para unidades métricas

$K_2 = 06.242 * 10^{-5} \text{ (lb/scf)}/(\mu\text{g/ml})$  para unidades Inglesas

12.6 Error relativo de las muestras de auditoría de control de calidad

$$RE = 100(C_d - C_a)/C_a \quad \text{Eq. 7.5}$$

### 13. MEJORAMIENTO DEL MÉTODO

13.1 Rango. El rango de análisis del método se ha determinado que es de 2 a 400 miligramos de  $\text{NO}_x$  (como  $\text{NO}_2$ ) por metro cúbico estándar seco, sin tener que diluir la muestra.

14. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN [RESERVADO]

15. MANEJO DE RESIDUOS [RESERVADO]

16. REFERENCIAS

1. Standard Methods of Chemical Analysis. 6th ed. New York, D. Van Nostrand Co., Inc. 1962. Vol. 1, pp. 329-330.
2. Standard Method of Test for Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products (Phenoldisulfonic Acid Procedure). In: 1968 Book of ASTM Standards, Part 26. Philadelphia, PA. 1968. ASTM Designation D 1608—60, pp. 725-729.
3. Jacob, M.B. The Chemical Analysis of Air Pollutants. New York. Interscience Publishers, Inc. 1960. Vol. 10, pp. 351-356.
4. Beatty, R.L., L.B. Berger, and H.H. Schrenk. Determination of Oxides of Nitrogen by the Phenoldisulfonic Acid Method. Bureau of Mines, U.S. Dept. of Interior. R.I. 3687. February 1943.
5. Hamil, H.F. and D.E. Camann. Collaborative Study of Method for the Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (Fossil Fuel-Fired Steam Generators). Southwest Research Institute Report for Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. October 5, 1973.

6. Hamil, H.F. and R.E. Thomas. Collaborative Study of Method for the Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (Nitric Acid Plants). Southwest Research Institute Report for Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. May 8, 1974.
7. Stack Sampling Safety Manual (Draft). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. September 1978.

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

Figura 7-1. Tren de muestreo, válvula de balón y balón

