

MÉTODO CH-18: **MEDICIONES DE LAS EMISIONES DE COMPUESTOS  
ORGÁNICOS VOLATILES POR CROMATOGRAFÍA DE GAS**

**0.0 Introducción**

Este método no debe ser utilizado por personas que no están familiarizadas con las características de desarrollo de la cromatografía de gas, ni por personas que no están familiarizadas con el muestreo desde una fuente. Se debe tener especial cuidado en el área de seguridad respecto de la selección de los equipos y operaciones en atmósferas potencialmente explosivas.

**1.0 Aplicabilidad y Principios**

1.1 Aplicabilidad

Este método se aplica para analizar aproximadamente el 90% del total de los compuestos orgánicos volátiles emitidos por una fuente industrial. El método no incluye técnicas para determinar y medir trazas de compuestos orgánicos que se forman en el aire o las que se emiten desde fuentes fugitivas.

Este método no determina compuestos que: (1) son polímeros (elevado peso molecular), (2) se pueden polimerizar antes de analizar, o (3) presentan presiones de vapor muy bajas en chimeneas o en instrumentos.

1.2 Principio

Los principales compuestos orgánicos de una mezcla gaseosa se separan por cromatografía de gas (CG) y se cuantifican individualmente por ionización de flama, fotoionización, captura electrónica u otros principios de detección apropiados.

Los tiempos de retención de cada compuesto separado se comparan con los de los compuestos conocidos bajo idénticas condiciones. Por lo tanto, el analista puede confirmar previamente la identidad y las concentraciones aproximadas de los compuestos de las emisiones orgánicas. Con esta información, el analista prepara o compra en el comercio mezclas

estándares disponibles para calibrar el CG bajo condiciones idénticas a las muestras.

También el analista puede determinar si se necesita diluir la muestra para evitar la saturación del detector, filtración de la corriente de gas para eliminar el material particulado y para evitar la condensación de la humedad.

## **2.0 Rango y Sensibilidad**

Rango: El rango de este método es alrededor de 1 ppm hacia el límite superior dirigido por la saturación del detector del CG o sobrecargando la columna. El límite superior puede ser extendido al diluir los gases de la chimenea con un gas inerte o por el uso de un pequeño tren de muestreo para gases.

Sensibilidad: El límite de sensibilidad para los compuestos esta definido como la concentración que se produce por la razón de señal de ruido de 3:1. Esta concentración mínima detectable es determinada durante el pre-estudio de calibración para cada compuesto.

## **3.0 Interferencias.**

Las interferencias que se produzcan, pueden ser eliminadas por la selección de una columna apropiada del CG y la elección del detector o al desplazar los tiempos de retención a través de cambios en el caudal de la columna y el uso de temperatura programada.

La demostración de que el sistema analítico se encuentra libre de contaminantes, se basa en el análisis en forma periódica de blancos, que consisten en aire libre de hidrocarburos o nitrógeno.

La contaminación de la muestra que ocurre cuando se analizan en forma alternada muestras o estándares de alto y bajo nivel, se soluciona purgando la toma de muestra del cromatografo de gases.

Para asegurar una respuesta consistente del detector, los gases de calibración deben estar contenidos en aire seco.

Cuando hay vapor de agua en la muestra, este es determinado junto con los compuestos orgánicos volátiles, por lo tanto, se debe aplicar un factor de corrección, con el objeto de ajustar las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles.

#### **4.0 Precisión y exactitud.**

Generalmente, las técnicas de la cromatografía de gas proporcionan una precisión con una desviación estándar relativa (RSD) de 5 a 10 %, pero un operador experimentado en CG, con un instrumento confiable, puede alcanzar fácilmente una desviación RSD de un 5 %. Para este método, se requieren de los siguientes valores combinados CG/operador:

(a) Precisión. Los análisis duplicados deben estar dentro el 5 % de su valor promedio.

(b) Exactitud. Los resultados de análisis de muestras preparadas de auditoria se encuentran dentro del 10 % de los valores de su preparación.

#### **5.0 Pre-exámen y muestreo de pre-exámen.**

Realizar un pre-exámen para cada fuente que se va a someter a prueba. Remitirse a la Fig. 18-1. Se puede obtener información de estudios y del personal de la fuente. Se deben recoger muestras de gas que se puedan analizar para confirmar las identidades y concentraciones aproximadas de emisiones orgánicas.

#### **5.1 Aparatos.**

La lista de los distintos aparatos también se aplica a las secciones 6 y 7.

5.1.1 Tubería de teflón.

El diámetro y el largo esta sujeto a los requisitos de conexión de los reguladores del cilindro y del CG. Se necesita una tubería adicional para conectar el circuito de muestreo del CG con la muestra.

5.1.2 Cromatógrafo de gas.

CG con un detector adecuado, columnas y montaje de válvula y circuito de muestreo con temperatura controlada y, en caso de ser necesario, un horno con temperatura programable. El CG debe alcanzar los requerimientos de sensibilidad para los compuestos en estudio.

5.1.3 Bomba.

Con una capacidad de bombeo de 100 ml/min. Para limpiar el circuito de muestreo.

5.1.4 Medidores de flujo.

Para medir las velocidades de flujo.

5.1.5 Reguladores.

Usados en los cilindros del gas para el CG y para los estándares del cilindro.

5.1.6 Registrador.

Se considera como lo mínimo aceptable un registrador de banda milimetrada lineal. Se recomienda un integrador (opcional).

5.1.7 Jeringas

De 0,5 ml, 1,0 ml y de 10 milímetros, calibradas, exactitud máxima (hermética al gas), para preparar estándares de calibración. También se pueden usar otros tamaños adecuados de jeringa.

- 5.1.8 Accesorios para tubería.  
Para conectar los cilindros de gas y el CG.
- 5.1.9 Septum.  
Para las inyecciones con jeringas.
- 5.1.10 Jarros de vidrio.  
En caso de ser necesario, jarros de vidrio de color claro con tapas revestidas en teflón para la recolección de la muestra de condensado. El tamaño va a depender del volumen del condensado.
- 5.1.11 Medidor de flujo de película de jabón.  
Para determinar las velocidades de flujo.
- 5.1.12 Bolsas Tedlar.  
Con una capacidad para 10 y 50 litros, para la preparación de estándares.
- 5.1.13 Medidor de gas seco con medidores de presión y temperatura.  
Con una exactitud de hasta  $\pm 2\%$ , para la preparación de estándares de gas.
- 5.1.14 Montaje impinger pequeño/placa calentadora.  
Para la preparación de estándares de gas.
- 5.1.15 Frascos para muestras.  
Para muestras de pre-exámen, deben tener tapas herméticas para gas.
- 5.1.16 Tubos de adsorción.  
En caso de ser necesario, tubos para blancos, llenos con un adsorbente necesario (carbón vegetal, Tenax, XAD-2, etc.) para muestras de pre-examen.

- 5.1.17 Bomba de muestreo personales.  
Calibrada, para recoger muestras de pre-examen del tubo adsorbente.
- 5.1.18 Sistema de dilución.  
Calibrado, el sistema de dilución se debe instalar conforme a las especificaciones de un método aceptable.
- 5.1.19 Sondajes de muestreo.  
De pyrex o de acero inoxidable, lo suficientemente largas para alcanzar el centro de la chimenea, o un punto no más próximo de 1 m de las paredes de esta.
- 5.1.20 Barómetro.  
Para medir la presión barométrica.
- 5.2 Reactivos.
- 5.2.1 Agua destilada y desionizada.
- 5.2.2 Dicloruro de metilo.
- 5.2.3 Gases de calibración.  
Una serie de estándares preparados para cada compuesto de interés.
- 5.2.4 Soluciones de compuestos orgánicos.  
Puro (99,9%), o lo mas puro que se pueda obtener, muestras liquidas de todos los compuestos necesarios para preparar estándares de calibración.
- 5.2.5 Solventes de extracción.  
Para extraer muestras de un tubo de adsorción en la preparación de análisis.
- 5.2.6 Combustible.

Según la recomendación del fabricante para la operación del CG.  
5.2.7 Gas transportador.

Sin hidrocarburos, según la recomendación del fabricante para la operación del detector y compatible con la columna.

5.2.8 Gas cero.

Aire sin hidrocarburos o nitrógeno, para usar en diluciones, preparación de blancos y preparación de estándares.

5.3 Muestreo.

5.3.1 Recolección de muestras con frascos de muestreo de vidrio.

Se pueden recoger las muestras de pre-examen en frascos de muestreo de doble fondo de 250 ml, previamente limpias. Se prefieren llaves de paso de teflón, sin grasa. Se deben limpiar los frascos del siguiente modo: Sacar las llaves de paso de ambos extremos del frasco y limpiar las partes para eliminar toda la grasa. Limpiar con dicloruro de metileno las llaves de paso, los cuerpos y recipientes. Limpiar todos los orificios de vidrio con una solución jabonosa, enseguida limpiar con agua de la llave, y agua destilada y desionizada.

Colocar el frasco en un horno frío de recocido y aplicar calor hasta 500 °C. Mantener a esta temperatura durante 1 hora. Después de este período de tiempo, cerrar y abrir el horno para permitir que el frasco se enfríe. Colocar grasa de sellado en las llaves de paso y ponerlas nuevamente en los recipientes. Purgar el montaje con nitrógeno de elevada pureza durante unos 2 a 5 minutos. Cerrar las llaves de paso después de la purga para mantener una ligera presión positiva de nitrógeno. Asegurar la posición de las llaves de paso con una cinta adhesiva.

Se pueden obtener las muestras de pre-examen ya sea llevando los gases hacia el frasco previamente

evacuado o llevando los gases hacia adentro y purgando el frasco con una pera de goma de succión.

#### 5.3.1.1 Procedimiento para frasco evacuado.

Usar una bomba de alto vacío para evacuar el frasco hasta la capacidad de la bomba. Enseguida cerrar la llave de paso que va hacia la bomba. Colocar una T de vidrio de 6 mm de diámetro externo en la bocanoma del frasco con un tubo corto de teflón. Seleccionar una sonda de muestreo de borosilicato de 6 mm., con un extremo ensanchado de un diámetro de 12 mm y de un largo suficiente para alcanzar el centro del ducto que se va a muestrear. Inserte un tapón de lana de vidrio en el extremo mas ancho de la sonda para extraer el material particulado. Conectar el otro extremo de la sonda, con la T, con un tubo corto de teflón. Conectar una pera de succión de goma con el tercer brazo de la T. Ubicar el extremo de la sonda donde se encuentra el filtro, al centro del ducto, o en un punto no más próximo a 1 m de las paredes, y purgar la sonda con la pera de succión de goma. Después de purgar totalmente la sonda y de llenarla con gases del ducto, se debe abrir la llave de paso hacia el frasco de muestreo lentamente hasta que la presión en el frasco alcance la presión del ducto. Cerrar la llave de paso y sacar la sonda del ducto. Sacar la T del frasco y colocar una cinta adhesiva en las llaves de paso para evitar las filtraciones durante su transporte. Medir y registrar la temperatura y presión del ducto.

#### 5.3.1.2 Procedimiento para frasco purgado.

Conectar un extremo del frasco de muestreo con una pera de succión de goma. Conectar el otro extremo con una sonda de vidrio de diámetro externo de 6 mm, tal como se describe en la sección 5.3.1.1. Ubicar el extremo de la sonda donde se encuentra el filtro al centro del ducto, o en un punto no mas próximo de 1 m de las paredes y succionar con la pera para purgar totalmente la sonda y el frasco. Después de purgar el frasco, se debe cerrar la llave de paso que se encuentra cerca de la pera y luego cerrar la llave de paso que se encuentra cerca de la sonda. Sacar la sonda del ducto, y



desconectar la sonda y la pera de succión. Asegurar con una cinta adhesiva las llaves de paso para evitar filtraciones durante su transporte. Medir y registrar la temperatura y presión del ducto.

#### 5.3.2 Procedimiento para bolsa flexible.

También se pueden usar bolsas Tedlar o de Mylar aluminizado para obtener muestras de pre-examen. Usar bolsas nuevas y efectuar una revisión para detectar filtraciones antes de su uso en terreno. Además, se debe revisar la bolsa antes de su uso para detectar contaminación, para ello se llena la bolsa con nitrógeno o aire, y se analiza el gas por CG a una sensibilidad elevada. La experiencia señala que es deseable mantener el aire inerte en la bolsa durante 24 horas o mas para verificar la desorción de materia orgánica en la bolsa. Efectuar los procedimientos para la revisión de filtraciones y para recolección de muestras indicados en la sección 7.1.

#### 5.3.3 Determinación del contenido de humedad.

Para procesos con agua controlada o de combustión, se debe obtener el contenido de humedad entregado por el personal de la planta o de las mediciones realizadas durante el pre-examen. Si la fuente se encuentra bajo 59 °C, se debe medir las temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo, y calcular el contenido de humedad usando un gráfico psicrométrico. Para temperaturas elevadas, se debe usar el Método CH-4 con el fin de determinar el contenido de humedad.

#### 5.4 Determinación de la presión estática.

Se debe obtener la presión estática entregado por el personal de la planta o de mediciones efectuadas. En caso de usar un tubo Pitot tipo S y un manómetro inclinado, se debe tener cuidado de alinear el tubo Pitot a 90 ° de la dirección del flujo. Desconectar uno de los tubos del manómetro y leer la presión estática. Anotar si la lectura es positiva o negativa.

5.5 Recolección de las muestras de pre-examen con tubo de adsorción.

Seguir lo indicado en la sección 7.4 para un muestreo de pre-examen.

## 6.0 Desarrollo del análisis.

6.1 Selección de los parámetros del CG.

6.1.1 Selección de la columna.

Basándose en el contacto inicial con el personal de la planta con conocimientos del proceso de operación y de las emisiones esperadas, se debe elegir una columna que proporcione una buena resolución y tiempo rápido de análisis. La selección de una columna adecuada puede facilitarse con búsqueda de material escrito, contacto con los fabricantes de columnas de CG y conversaciones con el personal en la fuente de emisión.

La mayoría de los fabricantes de columnas mantiene un registro de sus productos. Los departamentos de servicio técnico pueden recomendar las columnas adecuadas y tipo de detector para separar los compuestos esperados así como también informar sobre interferencias, condiciones operativas óptimas y limitaciones de las columnas.

También las plantas con laboratorios analíticos pueden entregar información sobre procedimientos adecuados de análisis.

6.1.2 Ajustes preliminares del CG.

Utilizando los estándares y columna obtenidos según lo indicado en la sección 6.1.1., se deben realizar muestreos iniciales para determinar las condiciones apropiadas del CG que proporcionan una buena separación y un tiempo mínimo de análisis para los compuestos de interés.

6.1.3 Preparación de muestras de pre-examen.

Si se recogieron las muestras en un adsorbente, se debe extraer la muestra del modo recomendado por el fabricante, para eliminar los compuestos con un solvente adecuado al tipo de análisis efectuado por el CG. Preparar otras muestras del modo apropiado.

#### 6.1.4 Análisis de muestras de pre-examen.

Antes del análisis, calentar la muestra de pre-examen a la temperatura del ducto para vaporizar todo material condensado. Enseguida, analizar la muestra por el procedimiento del CG y comparar los tiempos de retención con los de la muestra de calibración que contienen compuestos que se espera encontrar en la corriente. En caso de no poder identificar con seguridad los compuestos mediante este procedimiento, entonces se debe hacer uso de otras técnicas tales como: CG/espectroscopia de masa (CG/MS) o CG/técnicas con sistemas infrarrojos. Se recomienda el sistema CG/MS.

Se deben usar las condiciones del CG determinadas por los procedimientos señalados en la sección 6.1.2 para la primera inyección. Variar los parámetros del CG durante las inyecciones subsiguientes para determinar los ajustes óptimos. Una vez que se han determinado estos últimos, repetir las inyecciones de la muestra para determinar el tiempo de retención para cada compuesto. Para inyectar una muestra, se debe extraer una muestra, a través del circuito, a una velocidad constante (100 ml/min. durante 30 segundos). Se debe tener cuidado de no presurizar el gas en el circuito. Apagar la bomba y dejar que el gas en el circuito de muestreo alcance la presión ambiente. Activar la válvula de la muestra y registrar el tiempo de inyección, temperatura del circuito, temperatura de la columna, velocidad de flujo del transportador, velocidad del registro y ajuste del atenuador. Calcular el tiempo de retención para cada peak, usando la distancia desde la inyección hasta el peak máximo, dividido por la velocidad del registro. Los tiempos de retención deben ser repetibles dentro de 0,5 segundos.

Si las concentraciones son muy elevadas para una respuesta apropiada del detector, entonces se pueden usar diluciones o circuitos de muestreo mas pequeños para muestras de gas, y para muestras líquidas. Se considera apropiada la dilución con solvente. Usar las curvas estándares (sección 6.3) para obtener una estimación de las concentraciones.

Identificar todos los peaks, comparando los tiempos conocidos de retención de los compuestos esperados con los tiempos de retención de los peaks en la muestra. Identificar todo peak que queda sin identificar que posea un área mayor que el 5 % del total, usando un CG/MS, o la estimación de posibles compuestos por sus tiempos de retención comparados con compuestos conocidos, con confirmación de mas análisis del CG.

## 6.2 Estándares de calibración.

Preparar u obtener suficientes estándares de calibración, de modo que existan tres concentraciones diferentes de cada compuesto orgánico que se espera medir en la muestra de la fuente. Para compuestos orgánicos, se deben seleccionar las concentraciones que incluyen las concentraciones esperadas en las muestras de la fuente. Un estándar de calibración puede contener mas de un compuesto orgánico. En caso de estar a disposición, se pueden usar gases de cilindro si se han certificado sus concentraciones por análisis directo.

Si las muestras se recogen en tubos en adsorción (carbón vegetal, XAD- 2, Tenax, etc.) se deben preparar u obtener estándares en el mismo solvente empleado para el procedimiento de extracción de muestras. Remitirse a la sección 7.4.3.

Verificar la estabilidad de todos los estándares para los períodos de tiempo en que se emplean. Si se preparan los estándares en el laboratorio, usar uno o mas de los siguientes procedimientos.

### 6.2.1 Preparación de estándares a partir de cilindros estándares con alta concentración.

Se deben obtener suficientes estándares de cilindros de alta concentración para representar todos los compuestos orgánicos que se espera encontrar en las muestras de la fuente.

Usar estos estándares de alta concentración para preparar estándares de concentraciones mas bajas mediante dilución, tal como se muestra en la Fig. 18-5 y 18-6.

Para preparar muestras de calibración diluidas, generalmente se emplean rotámetros calibrados para medir tanto el gas de calibración de alta concentración como para el gas diluyente. También se pueden usar otros tipos de medidores de flujo y sistemas de dilución disponibles en el comercio.

Se debe calibrar cada medidor de flujo antes de su uso, colocándolo entre la fuente de gas diluyente y el medidor de burbuja de tamaño adecuado, espirómetro o medidor de gas húmedo. Registrar todos los datos que se indican en la Fig. 18-4. Aunque es deseable calibrar el medidor de flujo del gas del cilindro con el mismo gas del cilindro, la cantidad disponible y su costo pueden hacer que esto no sea factible. Se considera insignificante el error introducido al usar el gas diluyente para la calibración en mezclas de gases de 1000 hasta 2000 ppm para cada compuesto orgánico.

Una vez que se han calibrado los medidores de flujo, conectarlos con las fuentes de gas diluyente y de calibración, usando una tubería de teflón de 6 mm. Conectar el lado de la boca de salida de los medidores de flujo a través de un conector con una bolsa Tedlar sin filtraciones, tal como se muestra en la Fig. 18-5. (Ver la sección 7.1 para los procedimientos de revisión para detectar filtraciones). Ajustar el flujo de gas para entregar la dilución deseada, y llenar la bolsa con suficiente gas para la calibración del CG. Se debe tener cuidado de no llenar en exceso la bolsa debido a que causaría una presión adicional en el sistema de dilución. Registrar las velocidades de

flujo de ambos medidores de flujo y la temperatura del laboratorio y presión atmosférica. Calcular la concentración  $C_s$  en ppm de cada materia orgánica en el gas diluido, de la siguiente manera:

Ecuación 18-1

$$C_s = \frac{10^6(\bar{X}q_c)}{q_c + q_d}$$

Donde:

$10^6$  = Conversión a ppm.

$X$  = Mol o fracción de volumen de la materia orgánica en el gas de calibración a diluir.

$q_c$  = Velocidad de flujo del gas de calibración a diluir.

$q_d$  = Velocidad de flujo del gas diluyente.

Se pueden usar diluciones de una sola etapa para preparar mezclas de calibración con un factor de dilución de aproximadamente 1:20.

Para diluciones mayores, se recomienda un sistema de doble dilución, como el que se muestra en la Fig. 18-6. Llenar la bolsa Tedlar con gas diluido de la segunda etapa. Registrar las lecturas de la temperatura del laboratorio, presión barométrica y de la presión estática. Corregir la lectura de flujo para la temperatura y presión. Calcular la concentración  $C_s$ , en ppm, de la materia orgánica en la mezcla de gas final, del siguiente modo:

Ecuación 18-2

$$C_s = 10^6 \bar{X} \left( \frac{q_{c1}}{q_{c1} + q_{d1}} \right) \left( \frac{q_{c2}}{q_{c2} + q_{d2}} \right)$$

Donde :

$10^6$  = Conversión a ppm.

X = Mol o fracción de volumen de la materia orgánica en el gas de calibración a diluir.

$q_{c1}$  = Velocidad de flujo del gas de calibración a diluir en la etapa 1.

$q_{c2}$  = Velocidad de flujo del gas de calibración a diluir en la etapa 2.

$q_{d1}$  = Velocidad de flujo del gas diluyente en la etapa 1.

$q_{d2}$  = Velocidad de flujo del gas diluyente en la etapa 2.

Se pueden encontrar mayores detalles sobre los métodos de calibración para los medidores de flujo en la Cita 21 de la Bibliografía.

## 6.2.2 Preparación de estándares de materiales volátiles.

Registrar todos los datos que se muestran en la Fig. 18-3.

### 6.2.2.1 Técnica de inyección de gas.

Este procedimiento se aplica a compuestos orgánicos que existen totalmente como gas en condiciones ambiente. Evacuar una bolsa Tedlar de 10 litros que haya pasado la revisión para detectar filtraciones (ver sección 7.1), y medir en 5 litros de aire o de nitrógeno, por medio de un medidor de gas seco, calibrado de modo consecuente con el procedimiento descrito en la sección 5.1.1 del Método CH-5. Mientras se llena la bolsa, se debe usar una jeringa de 0,5 ml para inyectar una cantidad conocida de gas "puro" del compuesto orgánico a través de la pared de la bolsa, o a través de una T tapada con septum en la bocanoma de la bolsa. Retirar la jeringa, y cubrir inmediatamente al orificio resultante con un parche. Del mismo modo,

preparar diluciones que posean otras concentraciones. Preparar un mínimo de tres concentraciones. Colocar cada bolsa en una superficie lisa y oprimir alternativamente los lados opuestos de la bolsa, unas 50 veces con el objeto de mezclar los gases. Registrar la temperatura y presión promedio del medidor, el volumen del gas y la presión barométrica. Registrar la temperatura y presión de la jeringa antes de la inyección.

Calcular la concentración,  $C_s$ , estándar del compuesto orgánico en ppm de la siguiente forma:

Ecuación 18-3

$$C_s = \frac{G_v \times 10^6 \frac{293}{T_s} \frac{P_s}{760}}{V_m Y \frac{293}{T_m} \frac{P_m}{760}} = \frac{G_v \times 10^3 \frac{P_s}{T_s} \frac{T_m}{P_m}}{V_m Y}$$

Donde :

- $G_v$  = Volumen del gas o compuesto orgánico inyectado, ppm.
- $10^6$  = Conversión a ppm.
- $P_s$  = Presión absoluta de la jeringa antes de la inyección, mm Hg.
- $T_s$  = Temperatura absoluta de la jeringa antes de la inyección, °K.
- $V_m$  = Volumen de gas indicado por el medidor de gas seco, litros.
- $Y$  = Factor de calibración del medidor de gas seco, sin dimensión.
- $P_m$  = Presión absoluta del medidor de gas seco, mm Hg.



$T_m$  = Temperatura absoluta del medidor de gas seco, °K.

1000 = Factor de conversión, ml/litros.

#### 6.2.2.2 Técnica de inyección líquida.

Usar el equipo que se muestra en la Fig. 18-8. Calibrar el medidor de gas seco, del modo descrito en la sección 6.2.2.1 con un medidor de gas húmedo o un espirómetro. Usar un manómetro de agua para el medidor de presión y vidrio, teflón, bronce/metal o acero inoxidable para todas las conexiones. Conectar una válvula en la bocatoma de la bolsa Tedlar de 50 litros.

Para preparar los estándares, se debe montar el equipo del modo señalado en la Fig. 18-8, y efectuar una revisión para detectar filtraciones en el sistema. Evacuar totalmente la bolsa. Enseguida, llenar la bolsa con aire sin hidrocarburos y nuevamente evacuar la bolsa. Cerrar la válvula de la bocatoma.

Encender la placa calentadora y dejar que el agua alcance el punto de ebullición. Conectar la bolsa con la boca de salida del impinger. Registrar la lectura inicial del medidor, abrir la válvula de la bocatoma de la bolsa y abrir el cilindro. Ajustar la velocidad de modo que la bolsa se encuentre completamente llena en unos 15 minutos. Registrar la temperatura, presión del medidor y la presión barométrica local.

Dejar que el líquido orgánico alcance el equilibrio a la temperatura ambiente. Llenar la jeringa (de 1,0 o 10 microlitros), con el volumen de líquido orgánico deseado.

Colocar la aguja de la jeringa en la bocatoma del impinger, usando el septum adecuado, e inyectar el líquido en la corriente de aire fluyente. Se debe usar una aguja de un largo suficiente para permitir

la inyección del líquido bajo el brazo de la bocatoma de aire de la T. Sacar la jeringa.

Cuando la bolsa esta llena, se debe parar la bomba y cerrar la válvula en la bocatoma de la bolsa. Registrar la lectura final del medidor, temperatura y presión.

Desconectar la bolsa de la boca de salida del impinger y dejarla a un lado durante al menos 1 hora o masajear la bolsa para obtener una mezcla.

Medir la densidad del solvente liquido, a temperatura ambiente, pesando con precisión un volumen conocido del material en una balanza analítica al 1,0 miligramo mas próximo. Se considera apropiado para pesar un matraz volumétrico de 25 ml con tapa de vidrio esmerilado, o una botella con tapa de vidrio. Calcular el resultado en términos de g/ml. Como una alternativa, se pueden usar valores encontrados en material bibliográfico sobre la densidad del liquido a 20 °C.

Calcular cada concentración, Cs, estándar de compuestos orgánicos, en ppm, del siguiente modo:

Ecuación 18-4

$$C_s = \frac{\frac{L_v}{M} \rho (24,055 \times 10^6)}{V_m Y \frac{293}{T_m} \frac{P_m}{760} 1000} = 6,24 \times 10^4 \frac{L_v \rho T_m}{M V_m Y P_m}$$

Donde:

$L_v$  = Volumen del liquido orgánico, ul.

$\rho$  = Densidad del liquido orgánico, g/ml.

$M$  = Peso molecular del compuesto orgánico, g/g-mol.

24,055 = Volumen molar del gas ideal a 293 °K y  
760 mm Hg, litros/g-mol.

$10^6$  = Conversión a ppm.

1000 = Factor de conversión, ml/ml.

### 6.3 Preparación de las curvas de calibración.

Establecer las condiciones adecuadas del CG, enseguida purgar el circuito de muestreo durante 30 segundos a una velocidad de flujo de 100 ml/min. Dejar que la presión del circuito de muestra se equilibre con la presión atmosférica, y activar la válvula de inyección. Registrar la concentración estándar, factor de atenuación, tiempo de inyección, velocidad del registro, tiempo de retención, área del peak, temperatura del circuito de muestreo, temperatura de la columna y velocidad de flujo del gas transportador. Repetir la inyección estándar hasta que 2 inyecciones consecutivas entreguen un área dentro del 5% de su promedio. El valor promedio multiplicado por el factor de atenuación corresponde al valor del área de calibración para la concentración.

Repetir este procedimiento para cada estándar. Preparar un gráfico de la concentración (Cs) versus los valores del área de calibración. Realizar un análisis de regresión y obtener la recta con el método de los mínimos cuadrados.

### 6.4 Factores de respuesta relativa.

Generalmente, la curva de calibración obtenida de los estándares para un compuesto orgánico único puede relacionarse con cada una de las curvas de respuesta del CG individual que se desarrollan en el laboratorio para todos los compuestos en la fuente. En terreno, los estándares para ese único compuesto orgánico, se pueden usar para "calibrar" el CG para toda la materia orgánica presente. Se debe confirmar en el laboratorio, en primer lugar, este procedimiento, preparando y analizando los

estándares de calibración que contienen múltiples compuestos orgánicos.

6.5 Aseguramiento de la calidad para procedimientos en laboratorio.

Inmediatamente después de la preparación de la curva de calibración y antes de realizar el análisis de las muestras de pre-examen, se debe llevar a cabo la auditoria de análisis. Se ha incluido esta información requerida para documentar el análisis de las muestras de auditoria en las hojas de datos que se entregan como ejemplo en la Fig. 18-3 y 18-7. Los análisis de auditoria deben presentar una coincidencia con las concentraciones de auditoria dentro del 10%. Es posible emplear los cilindros de auditoria obtenidos de un fabricante de gas comercial, siempre y cuando (a) el fabricante del gas, certifique el cilindro de auditoria, y (b) el fabricante de gas obtenga un análisis independiente de los cilindros de auditoria para verificar este análisis. Se define un análisis independiente como un análisis realizado por un individuo que no sea la persona que efectúa el análisis para el fabricante de gas, y que utilice estándares de calibración y equipos, para realizar los análisis, distintos de los usados para el análisis del fabricante de gas. Se considera la verificación completa y aceptable cuando la concentración del análisis independiente se encuentra dentro del 5% de la concentración del fabricante de gas.

**7.0 Procedimientos finales de muestreo y de análisis.**

Tomando en consideración las condiciones de seguridad (riesgos por llamas) y de la fuente, se debe seleccionar un procedimiento adecuado de muestreo y de análisis (sección 7.1; 7.2; 7.3; y 7.4). En situaciones donde una llama de hidrogeno representa un peligro y ningún CG es intrínsecamente seguro y adecuado, se debe hacer uso de la técnica de recolección con bolsa flexible o la técnica de adsorción. Si la temperatura en la fuente se encuentra bajo los 100 °C, y las concentraciones orgánicas son adecuadas para el detector que se va a emplear, entonces de debe

emplear el método de interface directa. Si los gases de la fuente requieren diluirse, se debe usar una interface de dilución para la muestra, se debe usar una interface de dilución para la muestra de la bolsa o los tubos de adsorción. La elección entre estas 2 técnicas va a depender de la distribución física del lugar, la temperatura de la fuente y la estabilidad de almacenamiento de los compuestos si son recogidos en la bolsa. Al muestrear compuestos polares se debe usar una interface directa o una interface de dilución para evitar la pérdida de muestra por adsorción en la bolsa.

#### 7.1 Muestreo integrado en bolsa y análisis.

##### 7.1.1 Procedimiento de muestreo en recipiente evacuado.

En este procedimiento, se llenan las bolsas, evacuando los recipientes rígidos herméticos que contienen las bolsas. Usar las hojas de datos de muestras en terreno, como la mostrada en la Fig. 18-10. Recolectar muestras triplicadas de cada lugar de muestreo.

##### 7.1.1.1 Aparatos.

###### 7.1.1.1.1 Sonda.

De acero inoxidable, vidrio pyrex o de tubería de teflón, dependiendo de la temperatura del ducto, con una tubería de diámetro externo de 6,4 mm y de un largo suficiente para conectarse con la bolsa de muestreo. Emplear uniones de acero inoxidable o de teflón para conectar la sonda con la línea de muestreo.

###### 7.1.1.1.2 Conexiones rápidas.

Dos machos y dos hembras de acero inoxidable.

###### 7.1.1.1.3 Válvula de aguja.

Para controlar el flujo del gas.

###### 7.1.1.1.4 Bomba.

Bomba de tipo diafragma revestida en teflón sin filtraciones, o equivalente. Para entregar al menos 1 litro/min.

#### 7.1.1.1.5 Tubo de adsorción de carbón vegetal.

Tubo lleno de carbón vegetal activado, con tapones de lana de vidrio en cada extremo, para adsorber vapores orgánicos.

#### 7.1.1.1.6 Medidor de flujo.

Con un rango de flujo de 0 a 500 ml. Con la curva de calibración del fabricante.

#### 7.1.1.2 Procedimiento de muestreo.

Para obtener una muestra, se debe montar el tren, tal como se indica en la Fig. 18-9. Se debe hacer una revisión para detectar fugas en la bolsa y en el recipiente. Conectar la línea de vacío, desde la válvula de aguja hasta la línea de muestreo de teflón en la sonda. Ubicar el extremo de la sonda al centro de la chimenea, o en un punto no mas próximo 1 m de las paredes, y hacer funcionar la bomba con la válvula de aguja ajustada para producir un flujo de 0,5 litro/min. Después de dejar pasar el tiempo suficiente para purgar varias veces la línea, y evacuar hasta que el rotámetro no indique ningún flujo. Luego, poner las líneas de muestreo y de vacío en posición para muestrear y comenzar a extraer muestras, manteniendo la velocidad proporcional a la velocidad de la chimenea. Como precaución, se debe dirigir el gas que sale del rotámetro lejos del personal que efectúa el muestreo. Al final del período de muestreo, se debe apagar la bomba, desconectar la línea de muestreo de la bolsa y también desconectar la línea de vacío del contenedor de la bolsa. Registrar la temperatura de la fuente, presión barométrica, temperatura ambiente, velocidad de flujo de muestreo y tiempo de muestreo inicial y final en la hoja de datos que se muestra en la Fig. 18-10. Se debe proteger la bolsa Tedlar y su contenedor de la luz solar. Cuando sea posible, efectuar el análisis dentro de las 2 horas de la recolección de la muestra.

7.1.2 Procedimiento directo de muestreo con bomba.

Seguir lo señalado en la sección 7.1.1, pero con la diferencia que se debe ubicar la bomba y la válvula de aguja entre la sonda y la bolsa. Usar una bomba y válvula de aguja de acero inoxidable o de algún otro material que no sea afectado por el gas de chimenea. Efectuar una revisión para detectar fugas en el sistema; enseguida, purgar con gas de chimenea antes de conectar con la bolsa previamente evacuada.

7.1.3 Procedimiento para muestrear con bolsa en un área con riesgo de explosión.

Seguir lo establecido en la sección 7.1.1, pero con la diferencia que se debe cambiar la bomba por otro contenedor evacuado (ver Fig. 18-9a). Se debe usar este método siempre que exista la posibilidad de una explosión debido a las bombas, sondas calefaccionadas u otro equipo que produzca llamas.

7.1.4 Procedimiento de muestreo modificado con bolsa.

En caso de observar condensación en la bolsa mientras se extraen muestras y no se puede usar un sistema de interface directa, se debe calentar la bolsa durante la recolección y mantenerla a una temperatura adecuadamente elevada durante toda las operaciones posteriores. (NOTA: se debe efectuar una revisión para detectar fugas antes de las diluciones, de modo de no crear una atmósfera potencialmente explosiva). Como una alternativa, se puede recoger la muestra de gas y diluirla simultáneamente en la bolsa Tedlar.

En el primer procedimiento, se debe calentar la caja que contiene la bolsa de muestreo a la temperatura ambiente, siempre y cuando los componentes de la bolsa y la caja puedan soportar esta temperatura. Enseguida, transportar la bolsa lo mas rápido posible al área analítica mientras se mantiene el calor o cubrir la caja con una manta

aisladora. En el área analítica, se debe mantener caliente la caja a la temperatura de la fuente hasta el análisis. Asegurarse que el método para calentar la caja y el control para el circuito calentador son compatibles con las restricciones de seguridad requeridos en cada área.

Para usar el segundo procedimiento, se debe llenar previamente la bolsa Tedlar con una cantidad conocida de gas inerte. Medir el gas inerte en la bolsa según el procedimiento para la preparación de los estándares de concentración de gas de materiales líquidos volátiles (sección 6.2.2.2), pero se elimina la sección del impinger pequeño. Llevar la bolsa, parcialmente llena, a la fuente y medir el gas de la fuente por medio de líneas de muestreo y un medidor de flujo calentado, o una bomba de desplazamiento positivo de teflón. Verificar periódicamente los factores de dilución mediante la dilución y el análisis de gases de concentración conocida.

#### 7.1.5 Análisis de muestras de la bolsa.

##### 7.1.5.1 Aparatos.

Igual que en la sección 5. Se requiere de un mínimo de tres estándares de gas.

##### 7.1.5.2 Procedimientos.

Establecer las condiciones operativas adecuadas del CG, según se describen la sección 6.3 y registrar todos los datos pedidos en la Fig. 18-7. Preparar el CG, de modo que se pueda extraer gas desde la válvula de muestreo. Limpiar con un chorro de gas de una de las tres mezclas de calibración el circuito de muestreo, y activar la válvula.

Obtener al menos dos cromatogramas para la mezcla. Se consideran aceptables los resultados cuando las áreas de peak de las inyecciones consecutivas concuerdan dentro del 5 % de su promedio. Si no es así, se deben realizar análisis adicionales o corregir las técnicas analíticas hasta cumplir con este requerimiento. Enseguida, analizar de igual forma las otras dos mezclas de calibración.



Preparar una curva de calibración del mismo modo. También preparar una curva de calibración tal como se describe en la sección 6.3.

Analizar las muestras de gas de la fuente, conectando cada bolsa con la válvula de muestreo usando un trozo de tubo de teflón identificado para esa bolsa en particular: seguir las especificaciones en los análisis repetidos indicados para las fases de calibración. Registrar los datos que aparecen en la Fig. 18-11. En caso de que ciertos ítemes no se apliquen, se debe usar la anotación "N.A.". Después de analizar todas las muestras, se deben repetir los análisis de las mezclas de gases de calibración y hacer una segunda curva de calibración. Usar un promedio de las dos curvas para determinar las concentraciones de gas de muestra. Si las dos curvas difieren en más de un 5 % de su valor promedio, entonces se deben informar los resultados finales, comparándolos con ambas curvas de calibración.

7.1.6 Determinación del contenido de vapor de agua en la bolsa.

Medir y registrar la temperatura ambiente y la presión barométrica cerca de la bolsa. Con la tabla de presión de vapor de saturación de agua, determinar y registrar el contenido de vapor de agua con una cifra decimal. (Suponer que la humedad relativa es de 100 %, a menos que se conozca un valor inferior.) Si se ha mantenido la bolsa a una temperatura elevada, tal como se señala en la sección 7.1.4, se debe determinar el contenido de agua en el gas de chimenea con el Método CH-4.

7.1.7 Aseguramiento de la calidad.

Inmediatamente antes de analizar las muestras de gas de chimenea, se deben realizar los análisis de auditoria según se describe en la sección 6.5.

Estos análisis de auditoria deben coincidir con las concentraciones de auditoria dentro de 10%. Si los resultados son aceptables, entonces se debe proseguir con los análisis de las muestras de la fuente. En caso de no coincidir dentro del 10%,

determinar las razones de esta discrepancia y tomar las acciones correctivas correspondientes antes de continuar.

#### 7.1.8 Cálculos de las emisiones.

Con la curva de calibración promedio descrita en la sección 7.1.5, se debe seleccionar el valor de  $C_s$  que corresponde al área del peak. Calcular la concentración  $C_c$  en ppm, base seca para cada compuesto orgánico en la muestra, de la siguiente manera :

$$C_c = \frac{C_s P_r T_i F_r}{P_i T_r (1 - B_{ws})}$$

Donde :

- $C_s$  = Concentración del compuesto orgánico obtenida de la curva de calibración, ppm.
- $P_r$  = Presión de referencia, la presión barométrica o la presión absoluta del circuito de muestreo registrada durante la calibración, mm Hg.
- $T_i$  = Temperatura del circuito de muestreo al momento del análisis de la muestra, °K.
- $F_r$  = Factor de respuesta relativa (en caso de ser aplicable, ver la sección 6.4).
- $P_i$  = Presión barométrica o presión absoluta del circuito de muestreo al momento del análisis, mm Hg.
- $T_r$  = Temperatura de referencia, la temperatura del circuito de muestreo registrado durante la calibración, ° K.
- $B_{ws}$  = Contenido de vapor de agua de la muestra de la bolsa o del gas de chimenea, proporción por volumen.

7.2 Procedimiento de análisis y muestreo con interface directa.

Es posible emplear el procedimiento de interface directa, siempre y cuando el contenido de humedad del gas no interfiera con el procedimiento analítico, se puede cumplir en terreno con los requerimientos físicos de equipo en el lugar, y la concentración del gas de la fuente sea lo suficientemente baja como para que la saturación del detector no constituya un problema. Es necesario observar todos los requerimientos de seguridad establecidos en este método.

7.2.1 Aparatos.

7.2.1.1 Sonda.

Tubería de acero inoxidable, vidrio pyrex o de teflón, según lo requiera la temperatura del ducto, con un diámetro externo de 6,4 mm, ensanchado en el extremo del ducto para contener un tapón de lana de vidrio. En caso de ser necesario, se debe calentar la sonda con una cinta calentadora o una unidad de calefacción especial con la capacidad para mantener la temperatura del ducto.

7.2.1.2 Líneas de muestreo.

Líneas de teflón con un diámetro externo de 6.4 mm, con sistemas de calefacción para evitar la condensación del material.

7.2.1.3 Conexiones rápidas.

Para conectar la línea de muestreo con la válvula de muestreo de gas en el instrumento de CG y con la unidad de la bomba usada para extraer gas de la fuente. Se debe emplear una conexión rápida o equivalente en el cilindro o bolsa que contiene el gas de calibración para permitir la conexión del gas de calibración con la válvula de muestreo de gas.

- 7.2.1.4 Artefacto para obtener lecturas de la termocupla.  
Un potenciometro o termómetro digital para medir la temperatura de la fuente y de la sonda.
- 7.2.1.5 Válvula calefaccionada de muestreo del gas.  
De dos posiciones, con un diseño de seis orificios para permitir purgar el circuito de muestreo, con gas, desde la fuente o para dirigir el gas de la fuente hacia el instrumento del CG.
- 7.2.1.6 Válvula de aguja.  
Para controlar la velocidad de muestreo del gas desde la fuente.
- 7.2.1.7 Bomba.  
Bomba tipo diafragma, revestida en teflón y sin filtraciones, o equivalente, con la capacidad para entregar una velocidad de muestreo de al menos 1 litro/min.
- 7.2.1.8 Medidor de flujo.  
De un rango adecuado para medir la velocidad de muestreo.
- 7.2.1.9 Adsorbedor de carbón vegetal.  
Para adsorber al vapor orgánico recogido desde la fuente y para evitar la exposición al gas de la fuente por parte del personal.
- 7.2.1.10 Cilindros de gas.  
Gas transportador (helio o nitrógeno), y oxígeno e hidrógeno para el detector de ionización de llama (FID), en caso de usar uno.

#### 7.2.1.11 Cromatógrafo de gas.

Con la capacidad de ser transportado a terreno, con detector, válvula calefaccionada de muestreo de gas, columna requerida para la completa separación de los componentes deseados y con la opción de programar la temperatura.

#### 7.2.1.12 Registrador/integrador.

Para registrar los resultados.

#### 7.2.2 Procedimiento.

Para obtener una muestra, se debe montar el sistema de muestreo, que se entrega en la Fig. 18-12. Asegurarse que todas las conexiones se encuentren firmes. Encender los calentadores de la sonda y de la línea de la sonda. A medida que la temperatura de la sonda y de la línea calentada se aproxima a la temperatura de la fuente, según lo indica la termocupla, se debe controlar la temperatura para mantenerla entre 0 °C y 3 °C sobre la temperatura de la fuente.

Mientras se calientan la sonda y la línea calentada, se debe desconectar la línea de muestreo de la válvula de muestreo de gas, y conectar la línea de la mezcla de gas de calibración. Hacer pasar chorros de gas de calibración por el circuito de muestreo y analizar una porción de ese gas. Enseguida, registrar los resultados.

Después que la muestra de gas de calibración ha pasado hacia el instrumento de CG, colocar la válvula de muestreo de gas en su posición para permitir el paso de chorros de limpieza, luego volver a conectar la línea de muestreo de la sonda con la válvula. Colocar la bocatoma de la sonda al centro del ducto, o en un punto no mas cercano a 1 m. de las paredes, y llevar el gas de la fuente hacia la sonda, línea calentada y circuito de muestreo.

Después de una limpieza profunda con chorros, se debe analizar la muestra, empleando las mismas condiciones que las utilizadas para la mezcla de gas de calibración. Repetir el análisis en una muestra adicional. Medir las áreas de los peaks en dos muestras, y si no concuerdan dentro de un 5 % de su valor promedio, se deben analizar muestras adicionales hasta que dos análisis consecutivos cumplan con estos criterios.

Registrar los datos.

Después de obtener resultados coherentes, se debe sacar la sonda de la fuente y analizar una segunda mezcla de gas de calibración. Registrar estos datos de calibración y otros que se requieren en la hoja de datos que se muestra en la Fig. 18-11, eliminando la información sobre el gas de dilución.

(NOTA : Se debe tener cuidado de hacer pasar todas las muestras, mezclas de calibración y de auditoria por el circuito de muestreo a una misma presión.)

7.2.3 Determinación del contenido de humedad en el gas de chimenea.

Usar el Método CH-4 para medir el contenido de humedad en el gas de chimenea.

7.2.4 Aseguramiento de la calidad.

Igual que en la sección 7.1.7. Introducir los gases de auditoria en la línea de muestreo que sigue inmediatamente a las de prueba.

7.2.5 Cálculos de emisión.

Igual que en la sección 7.1.8.

7.3 Procedimiento de análisis y muestreo con interface de dilución.

Las muestras de la fuente que contienen una elevada concentración de material orgánico pueden requerir de una dilución previo a su análisis para evitar la saturación del detector del CG. El aparato que se

necesita para este procedimiento con interface directa es básicamente el mismo que el descrito en la sección 7.2, pero con la diferencia que se ha agregado un sistema de dilución entre la línea de muestreo calentada y la válvula de muestreo de gas. El aparato se encuentra ajustado de modo tal que una dilución del gas de la fuente 10:1 o 100:1 pueda pasar al cromatógrafo. También se requiere de una bomba de mayor capacidad, y esta se debe calentar y colocar en el sistema entre la línea de muestreo y el aparato de dilución.

#### 7.3.1 Aparatos.

El equipo requerido, además del especificado para el sistema de interface directa, es el siguiente:

##### 7.3.1.1 Bomba de muestreo.

Bomba tipo diafragma, revestida en teflón y sin filtraciones, con la capacidad para soportar temperaturas hasta 120 °C y entregar 1,5 litros/min.

##### 7.3.1.2 Bombas de dilución.

Dos bombas de tipo desplazamiento positivo, de teflón, modelo A - 150 Komhyr, que entrega 150 cc/min. o equivalente. Como una opción, se pueden usar medidores de flujo calibrados junto con bombas de diafragma revestidas en teflón.

##### 7.3.1.3 Válvulas.

Dos válvulas con tres direcciones, de teflón, adecuadas para conectarse con una tubería de teflón de diámetro externo de 6,4 mm.

##### 7.3.1.4 Medidores de flujo.

Dos, para medir el gas diluyente, se espera una velocidad de flujo de entrega de 1.350 cc/min.

##### 7.3.1.5 Gas diluyente con cilindros y reguladores.

El gas puede ser nitrógeno o aire puro limpio, según la naturaleza de los gases de la fuente.

#### 7.3.1.6 Caja calefaccionada.

Una caja adecuada para ser calentada hasta 120 °C, para contener tres bombas, válvulas de tres direcciones y conexiones asociadas. La caja debe estar equipada con sistema de conexiones rápidas para facilitar la conexión de (1) la línea calefaccionada de muestreo con la sonda; (2) la válvula de muestreo de gas; (3) las mezclas de gases de calibración; y (4) las líneas de gas diluyente. Se muestra un esquema de los componentes en la Fig. 18-13.

(NOTA: Se debe tener el cuidado de efectuar una revisión para detectar fugas en el sistema antes de las diluciones, de modo de no crear una atmósfera potencialmente explosiva.)

La caja calefaccionada que se muestra en la Fig. 18-13 esta diseñada para recibir una línea calefaccionada de la sonda. Otro diseño opcional consiste en hacer una unidad de sonda que se conecte directamente con la caja calefaccionada. De esta forma, la caja contiene los controles de los calefactores de la sonda, o, si la caja se encuentra ubicada contra el ducto que se esta muestreando, entonces es posible eliminar el calefactor de la sonda. En cualquiera de los dos casos, se usa una línea de teflón calefaccionada para conectar la caja calefaccionada con la válvula de muestreo de gas en el cromatógrafo.

#### 7.3.2 Procedimiento.

Montar los aparatos, conectando la caja calefaccionada, que se muestra en la Fig. 18-13, entre la línea de muestreo calefaccionada (a partir de la sonda) y la válvula de muestreo de gas en el cromatógrafo. Purgar el gas de la fuente desde la válvula de muestreo de gas directamente hacia el filtro de carbón vegetal, suprimiendo la bomba y el rotámetro.



Calentar la sonda de muestreo, línea de muestreo y caja. Enseguida, insertar la sonda y termocupla de la fuente al centro del ducto, o en un punto no mas próximo a 1 m de las paredes. Medir la temperatura de la fuente, y ajustar todas las unidades calentadoras a una temperatura de 0 ° a 3 °C sobre la temperatura de la fuente. Si dicha temperatura es superior a la temperatura operativa segura para los componentes de teflón, entonces se debe ajustar el calor para mantener una temperatura lo suficientemente alta para evitar la condensación del agua y de compuestos orgánicos. Verificar la operación del sistema de dilución, analizando un gas de alta concentración de composición conocida mediante etapas de dilución de 10:1 o 100:1, según sea apropiado. (En caso de ser necesario, se debe variar el flujo del gas diluyente para obtener otras razones de dilución). Determinar la concentración del gas de calibración diluido, usando el factor de dilución y las curvas de calibración preparados en el laboratorio. Registrar los datos pertinentes en la hoja que se muestra en la Fig. 18-11. Si los datos de los gases de calibración no se encuentran dentro del 10 % de los valores esperados, es necesario determinar si hubo un error en el cromatógrafo o en el sistema de dilución, y corregir. Verificar la operación del CG, utilizando un estándar de concentración baja, al desviar el gas hacia el circuito de muestreo y al realizar un by-pass en el sistema de dilución. Si estos análisis no se encuentran dentro de los límites aceptables, entonces se debe corregir el sistema de dilución para proporcionar los factores de dilución apropiados. Hacer estas correcciones, diluyendo una mezcla de gas estándar de alta concentración para ajustar la proporción de dilución, según se requiere.

Una vez que la operación del sistema de dilución y del CG son satisfactorias, se debe proseguir con el análisis del gas de la fuente, manteniendo los mismos ajustes que se usaron para los estándares. Repetir los análisis hasta obtener dos valores consecutivos que no varían en mas de un 5 % de su valor promedio.

Repetir el análisis de las mezclas de gas de calibración para verificar la operación del equipo. Analizar las dos muestras de auditoria en terreno, usando ya sea el sistema de dilución o al conectar directamente la válvula de muestreo de gas, según se requiere.

7.3.3 Determinación del contenido de humedad del gas de chimenea.

Igual que en la sección 7.2.3.

7.3.4 Aseguramiento de calidad.

Igual que en la sección 7.2.4.

7.3.5 Cálculos de emisión.

Igual que en la sección 7.2.5, con el factor de dilución aplicado.

7.4 Procedimiento con tubo de adsorción. (Procedimiento alternativo).

Se recomienda que el operador se remita al método del "National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)" para muestrear los compuestos orgánicos particulares. El principal interferente corresponde al vapor de agua. Si el vapor de agua esta presente en concentraciones superiores al 3 %, entonces se debe emplear sílica gel con el carbón vegetal. Cuando se encuentre presente mas de un compuesto en las emisiones, entonces se debe desarrollar la información sobre la capacidad de adsorción relativa.

7.4.1 Aparatos adicionales.

Además del equipo descrito en el método NIOSH para compuestos orgánicos particulares que se va a muestrear, se recomiendan los siguientes ítemes (o equivalentes).

7.4.1.1 Sonda (opcional).

De vidrio de borosilicato o de acero inoxidable, de un diámetro interno de aproximadamente 6 mm, con un

sistema calentador, si la condensación del agua representa un problema, y un filtro (ya sea dentro o fuera de la chimenea, calentado a la temperatura de la chimenea) para retener el material particulado. En la mayoría de los casos, se considera satisfactorio un tapón de lana de vidrio.

7.4.1.2 Tubería flexible.

Para conectar la sonda con los tubos de adsorción. Emplear un material que presenta la mínima adsorción de muestra.

7.4.1.3 Bomba de muestreo sin filtraciones.

Bomba de velocidad constante, de flujo controlado, con un set de orificios limitantes (crítico) para proporcionar velocidades de bombeo de aproximadamente 10 a 100 cc/min.

7.4.1.4 Medidor de flujo de tubo-burbuja.

Exactitud de volumen dentro del  $\pm 1\%$ , para calibrar la bomba.

7.4.1.5 Cronómetro

Para medir el tiempo de muestreo y la calibración de la velocidad de la bomba.

7.4.1.6 Tubos de adsorción.

Similar a los especificados en NIOSH excepto que las cantidades de adsorbente por secciones primarias/auxiliares son de 800/200 mg para tubos con carbón vegetal y 1040/260 mg para tubos con sílica gel. Como una alternativa, los tubos pueden contener un adsorbente polímero poroso como Tenax GC o XAD - 2.

7.4.1.7 Barómetro.

Con una exactitud de 5 mm Hg, para medir la presión atmosférica durante el muestreo y la calibración de la bomba.

7.4.1.8 Rotámetro.

De 0 a 100 cc/min., para detectar los cambios en la velocidad de flujo durante el muestreo.

#### 7.4.2 Muestreo y análisis.

Se recomienda que el operador siga la parte sobre el muestreo y análisis de la sección respectiva del método NIOSH titulada "Procedimiento". Calibrar la bomba y la velocidad de flujo de orificio limitante por los tubos de adsorción con un medidor de flujo de tubo-burbuja antes del muestreo. Se puede operar el sistema de muestreo como un "circuito recirculado" para esta operación. Registrar la temperatura ambiente y la presión barométrica. Enseguida, durante el muestreo, se debe usar el rotámetro para verificar que la bomba y la velocidad de muestreo del orificio se mantienen constante.

En caso de requerirse, emplear una sonda de muestreo para obtener la muestra del centro del ducto, o en un punto no más próximo de 1 m de las paredes. Minimizar el largo de la tubería flexible entre la sonda y los tubos de adsorción. Si se necesita una capacidad de adsorción extra se pueden conectar en serie varios tubos de adsorción. Proporcionar la muestra de gas al sistema de muestreo a una presión suficiente para que el orificio limitante funcione como un orificio crítico. Registrar el tiempo total y la velocidad de flujo de muestreo (o el número de golpes de la bomba), la presión barométrica y la temperatura ambiente. Obtener un volumen total de muestra en proporción con la (s) concentración (es) esperada (s) del compuesto orgánico volátil presente y factores recomendados de carga de muestra (peso de la muestra por peso de los medios de adsorción).

Pueden ser necesarios muestreos en laboratorio antes del muestreo para determinar previamente este volumen. Cuando se encuentra presente más de un compuesto orgánico en las emisiones, entonces se debe desarrollar la información sobre la capacidad de adsorción relativa. Si existe vapor de agua en la muestra en concentraciones superiores a 2 hasta 3 %, la capacidad de adsorción se puede ver

severamente disminuida. Se debe operar el cromatógrafo de gas de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Después de establecer las condiciones optimas, verificar y documentar estas condiciones durante todas las operaciones. Analizar las muestras de auditoria (ver sección 7.4.4.3), enseguida las muestras de emisiones. Repetir los análisis de cada muestra hasta que la desviación de dos inyecciones consecutivas no exceda el 5 %.

#### 7.4.3 Estándares y calibración.

Se pueden preparar los estándares siguiendo el método NIOSH. Emplear por lo menos tres estándares diferentes; seleccionar las concentraciones de forma tal que abarquen la concentración promedio esperada. Efectuar diariamente la calibración antes y después de los análisis de las muestras. Preparar la curva de calibración, usando el método de los mínimos cuadrados.

#### 7.4.4 Aseguramiento de calidad.

##### 7.4.4.1 Determinación de la eficiencia de la adsorción.

Durante el programa de muestreos, determinar la eficiencia de la adsorción en el rango de concentración de muestra esperado para cada lote de medios de adsorción a usar. Emplear un estándar interno. Se debe obtener una eficiencia mínima de adsorción de 50 %. Repetir la determinación de la adsorción hasta que la desviación relativa de dos determinaciones consecutivas no sobrepase el 5%. Emplear la eficiencia promedio de adsorción de estas dos determinaciones consecutivas para la corrección especificada en la sección 7.4.4.5. Si resulta cuestionable la eficiencia de la adsorción del (os) compuesto (s) de interés bajo las verdaderas condiciones de muestreo, entonces puede ser útil usar el método de adiciones de estándares para determinar este valor.

7.4.4.2 Determinación de la eficiencia de recolección de muestras.

Para las muestras de la fuente, se deben analizar por separado las porciones primarias y auxiliares de los tubos de adsorción. Si la porción auxiliar sobrepasa el 10 % de la cantidad total (primaria y auxiliar), entonces se debe repetir el muestreo con una porción de muestreo mayor.

7.4.4.3 Análisis de auditoria.

Justo antes de los análisis de las muestras, se debe analizar las dos muestras de auditoria según lo indicado en la sección 7.4.2. Los análisis de auditoria deben tener una coincidencia con la concentración de auditoria dentro del 10 %.

7.4.4.4 Detección de filtraciones

Revisiones para detectar filtraciones en la bomba y revisiones de la velocidad de flujo del volumen. Realizar ambas revisiones inmediatamente después de muestrear con todos los componentes en su lugar en el tren de muestreo. Efectuar las revisiones para detectar fugas, según las instrucciones del fabricante, y registrar los resultados. Usar un medidor de flujo tubo-burbuja para medir la velocidad de flujo del volumen de la bomba con el orificio usado en el muestreo y registrar el resultado. Si ha cambiado en mas del 5% pero menos del 20%, se debe calcular la velocidad promedio de flujo para el muestreo. Si la velocidad de flujo ha cambiado en mas de 20 %, entonces de debe volver a calibrar la bomba y repetir el muestreo.

7.4.4.5 Cálculos.

Se pueden hacer todos los cálculos, siguiendo el método NIOSH. Corregir todos los volúmenes de

muestras a condiciones estándares. En caso de usar un sistema de dilución de muestras, se deben multiplicar los resultados por la razón adecuada de dilución. Corregir todos los resultados, dividiendo por la eficiencia de desorción (valor decimal). Anotar los resultados como ppm por volumen, base seca.

#### 7.5 Información de los resultados.

Al finalizar la parte de los análisis en terreno del estudio, asegurarse de completar las hojas de datos que se muestran en la Fig. 18-11. Posteriormente, se deben resumir estos datos en las hojas que se muestran en la Fig. 18-15.

## 8.0 Bibliografía.

1. American Society for Testing and Materials. C1 Through Cs Hydrocarbons in the Atmosphere by Gas Chromatography. ASTM D 2820-72, Part 23. Philadelphia, Pa. 23:950-958.1973.
2. Corazon, V.V. Methodology for Collecting and Analyzing Organic Air Pollutants. U.S. Environmental Protection Agency. Publication N°. EPA-600/2-79-042. February 1979.
3. Dravnieks, A., B. K. Krotoszynski, J. Whitfield, A. O'Donnell, and T. Burgwald. Environmental Science and Technology. 5(12) :1200-1222. 1971.
4. Eggertsen, F.T., and F.M. Nelsen. Gas Chromatographic Analysis of Engine Exhaust and Atmosphere. Analytical Chemistry. 30(6):1040-1043.1958.
5. Fearheller, W.R., P.J. Marn, D.H. Harris, and D.L. Harris. Technical Manual for Process Sampling Strategies for Organic Materials. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. Publication N°. EPA 600/2-76-122. April 1976.
6. FR, 39 FR 9319-9323.1974.
7. FR, 39 Fr 32860. 1974.
8. FR, 41 FR 23069--23072 and 23076-23090. 1976.
9. Fr, 41 FR 46569-46571. 1976.
10. FR, 42 FR 41771-41776. 1977.
11. Fishbein, L. Chromatography of Environmental Hazards, Volume II. Elsevier Scientific Publishing Company. NY, NY. 1973.



12. Hamersma, J.W., S.L. Reynolds, and R.F. Maddalone. EPA/IERL-RTP Procedures Manual: Level 1 Environmental Assessment. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. Publication N°. EPA 600/276-160a. June 1976. 130 p.
13. Harris, J.C., M. J. Hayes, P.L. Levins, and D.B. Lindsay. EPA/IERL-RTP Procedures for Level 2 Sampling and Analysis of Organic Materials. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. Publication N°. EPA 600/7-79-033. February 1979, 154 P.
14. Harris, W.E., H. W. Habgood. Programmed Temperature Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1966.
15. Intersociety Committee. Methods of Air Sampling and Analysis. American Health Association. Washington, DC: 1972..
16. Jones, P.W. R.D. Grammar, P.E. Strup, and T.B. Stanford Environmental Science and Technology 10:806-810.1976.
17. McNair Han Bunelli, E.J. Basic Gas Chromatography. Consolidated Printers. Berkely. 1969.
18. Nelson, G.O. Controlled Test Atmospheres, Principles and Techniques. Ann Arbor. Ann Arbor Science Publishers. 1971. 247 p.
19. NIOSH Manual of Analytical Methods, Volumes 1,2,3,4,5,6,7. U.S. Department of Health and Human Services National Institute for Occupational Safety and Health. Center for Disease Control. 4676 Columbia Parkway, Cincinnati, Ohio 45226. April 1977-August 11981. May be available from the Superintendent of Documents, Government Printing Office, Washington, DC. 20402. Stock Number: Volume 1-017-033-00267-3, Volume 2-017-033-00260-6/, Volume 3-017-033-00261-4. Volume 4-0177-033-00317-3/, Volume 5-017-033-00349-1, Volume 6-017-033-00369-6, and Volume 7-017-033-00396-5.
20. Schuetzle, D., T.J. Prater, and S.R. Ruddell. Sampling and Analysis of Emissions from Stationary

Sources: Y. Odor and Total Hydrocarbons. Journal of the Air Pollution Control Association 25(9) : 925-932. 1975.

21. Snyder, A.D., F.N. Hodgson, M.A. Kemmer and J.R. McKendree. Utility of Solid Sorbents for Sampling Organic Emissions from Stationary Sources. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC Publication N°. EPA 600/2-76-201. July 1976. 71 p.
22. Tentative Method for Continours Analysis of Total Hydrocarbons in the Atmosphere. Intersociety Committee, American Public Health Association. Washington, DC 1972 p. 184-186.
23. Zwerg, G. , CRC Handbook of Chromatography, Volumes Y and II. Sherma, Joseph (de.). CRC Press. Cleveland. 1972.

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

Method 18. "Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography". USEPA. Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app A. Revised, July 1990.

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 43 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 44 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 45 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 46 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 47 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 48 de 57



Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 49 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 50 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 51 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 52 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 53 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 54 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 55 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 56 de 57



Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 57 de 57

Libro de Metodologías  
Aprobadas

Método : CH - 18  
Revisión: 1  
Fecha : Febrero 1998  
Pagina : 58 de 57