

METODO CH-26A: DETERMINACION DE EMISIONES DE HALUROS DE HIDROGENO Y HALOGENOS DE UNA FUENTE ESTACIONARIA, MÉTODO ISOCINETICO

1. PRINCIPIO Y APLICACIÓN

NOTA: Este método no incluye todos las especificaciones (por ejemplo, equipos y suministros) y los procedimientos (por ejemplo, muestreo y análisis) indispensable para su realización. Algún material se incorpora por referencia de otros métodos en esta parte. Por lo tanto, para obtener resultados confiables, las personas que utilizan este método deberían tener un profundo conocimiento de al menos los siguientes métodos de ensayo adicionales: Método CH-2, Método CH-5, Método CH-26.

1.1. Analitos

Analitos	Nº CAS
Cloruro de hidrógeno (HCl)	7647-01-0
Bromuro de hidrógeno (HBr)	10035-10-6
Fluoruro de hidrógeno (HF)	7664-39-3
Cloro (Cl ₂)	7882-50-5
Bromo (Br ₂)	7726-95-6

1.2. Aplicabilidad

Este método es aplicable para la determinación de las emisiones de halogenuros de hidrógeno (HX) [HCl, HBr y HF] y halógenos (X₂) [Cl₂ y Br₂] de fuentes estacionarias cuando se especifica por la subparte aplicable. Este método recoge la muestra de emisión isocinéticamente y por lo tanto es especialmente adecuada para el muestreo de las fuentes, tal como aquellas controladas con lavadores húmedos, que emiten material particulado ácido (por ejemplo, halogenuros de hidrógeno disuelto en gotas de agua).

1.3. Objetivos de Calidad de Datos

La observancia a los requisitos de este método mejoraran la calidad de los datos obtenidos de los métodos de muestreo de contaminantes del aire

2. RESUMEN DEL MÉTODO

2.1. Principio

Los gases y partículas contaminantes son isocinéticamente tomados de la fuente y recogidos opcionalmente en un ciclón, en un filtro, y en soluciones absorbentes. El ciclón recoge gotas de cualquier líquido y no es necesario si la fuente de emisiones no las contiene. Sin embargo, es preferible incluir el ciclón en el tren de muestreo para proteger el filtro de cualquier líquido presente. El filtro recoge el material particulado incluidas las sales de haluros, pero habitualmente no es recuperado o analizado. Soluciones absorbentes ácidas y alcalinas recogen los gases halogenuros de hidrógeno y halógenos, respectivamente.

Tras el muestreo de las emisiones que contienen pequeñas gotas de líquido, cualquier halogenuros/halógenos disueltos en el líquido en el ciclón y en el filtro son vaporizadas a gas y recogidos en los impingers al tirar aire ambiente acondicionado a través del tren de muestreo.

Los halogenuros de hidrógeno son solubilizados en la solución ácida y forman iones de cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y fluoruro (F^-). Los halógenos tienen una muy baja solubilidad en la solución ácida y pasan a través de la solución alcalina donde se hidrolizan para formar un protón (H^+), el ion haluro, y el ácido hipohaluro (HClO o HBrO).

Se agrega hiposulfito de sodio a la solución alcalina para asegurar la reacción con el ácido hipohaluro para formar un segundo ión haluro de tal forma que 2 iones de haluros se forman para cada molécula de gas halógeno. Los iones de haluro en las soluciones separadas son medidos por cromatografía iónica (IC). Si se desea, el material particulado recuperado del filtro y de la sonda se analiza siguiendo los procedimientos en Método CH-5.

NOTA: Si el examinador desea utilizar este montaje de muestreo para muestrear recurrentemente material particulado, la línea de sonda alternativa de Teflón, ciclón soporte de filtro no deben utilizarse. El soporte del filtro de teflón debe usarse. El examinador también debe cumplir con los requisitos de temperatura para la sonda y el filtro en ambos trenes de muestreo.

3. INTERFERENCIAS

3.1. Volátiles

Materiales volátiles, tales como el dióxido de cloro (ClO_2) y cloruro de amonio (NH_4Cl), que producen iones haluro tras la disolución durante la toma de muestras son potenciales interferencias. Interferencias para las mediciones de haluro son los gases halogenados los cuales son desproporcionados en relación con el haluro de hidrógeno y un ácido hipohaluro tras la disolución en agua. El uso de soluciones ácidas en lugar de neutras o básicas para la recolección de halogenuros de hidrógeno reduce considerablemente la disolución de cualquier halógeno que pasa a través de esta solución.

3.2. Halógenos

La presencia simultánea de ambos HBr y Cl_2 puede causar un sesgo positivo en el resultado de HCl con el correspondiente sesgo negativo en el resultado del Cl_2 , así como también afecta la división HBr/Br_2 .

3.3. Óxidos de Nitrógeno

Las altas concentraciones de óxido de nitrógeno (NO_x) pueden producir suficiente nitrato (NO_3^-) para interferir con las mediciones en niveles muy bajos de Br^- .

3.4. Ácido Fluorhídrico

Existe evidencia anecdótica de que HF puede desgasificarse de los nuevos componentes de teflón.

Si el HF es un analito objetivo entonces precondicionar los nuevos componentes de teflón, mediante calentamiento, debe ser considerado.

4. SEGURIDAD

4.1. Declaración

Este método puede involucrar materiales peligrosos, operaciones y equipos peligrosos. Este método de ensayo puede que no aborde todos los problemas de seguridad asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer prácticas apropiadas sobre salud y seguridad, además de determinar la aplicabilidad de las limitaciones reglamentarias antes de llevar a cabo este método de ensayo.

4.2 Reactivos Corrosivos

Los siguientes reactivos son peligrosos. Equipos de protección personal y procedimientos seguros son útiles para prevenir salpicaduras de químicos. Si ocurre contacto, lavar inmediatamente con abundante cantidad de agua por al menos 15 minutos. Retirar la ropa bajo la ducha y descontaminar. Tratar las quemaduras químicas residuales como quemaduras térmicas.

4.2.1. Hidróxido de Sodio (NaOH)

Causa graves daños en ojos y piel. La inhalación causa irritación a la nariz, garganta y pulmones. Reacciona exotérmicamente con una limitada cantidad de agua.

4.2.2. Acido Sulfúrico (H₂SO₄)

Rápidamente destruye los tejidos del cuerpo. Causa quemaduras de tercer grado. Daño a los ojos puede dar lugar a ceguera. La inhalación puede ser fatal por espasmo de la laringe, por lo general dentro de los 30 minutos. Puede causar daño en el tejido pulmonar con edema. 1 mg/m³ por 8 horas causará daño pulmonar o, en mayores concentraciones, la muerte. Proporcionar ventilación adecuada para inhalación limitada. Reacciona violentamente con metales y compuestos orgánicos.

5. EQUIPAMIENTO Y SUMINISTROS

NOTA: La mención de nombres comerciales o productos específicos no constituye patrocinio alguno.

5.1. Muestreo

El tren de muestreo se muestra en la Figura 26A-1; el aparato es similar al tren del Método CH-5, donde se señala lo siguiente:

5.1.1. Boquilla de la Sonda

Borosilicato o vidrio de cuarzo; construido y calibrado de acuerdo al Método CH-5, Secciones 2.1.1 y 5.7, y acoplada a la línea de la sonda usando una unión de teflón, una tuerca de acero inoxidable se recomienda para esta unión. Cuando la temperatura de la chimenea excede los 210 °C (410 °F), una sola pieza de vidrio en el montaje debe usarse entre boquilla/línea.

5.1.2. Línea de Sonda

Igual que el Método CH-5, Sección 2.1.2, excepto que líneas de metal no deben utilizarse. El enfriamiento con agua de la vaina de acero inoxidable se recomienda a temperaturas superiores a 500 °C (932 °F). El Teflón podría ser utilizado en aplicaciones limitadas donde la temperatura mínima de la chimenea excede los 120 °C (250 °F), pero nunca excede la temperatura en que el teflón se estima se vuelve inestable [aproximadamente 210 °C (410 °F)].

5.1.3. Tubo Pitot, Manómetro Diferencial, Sistema de Calefacción del Filtro, Sistema de Medición, Barómetro, Equipo Para Densidad de Gas

Igual que el Método CH-5, Secciones 2.1.3, 2.1.4, 2.1.6, 2.1.8, 2.1.9 y 2.1.10.

5.1.4. Ciclón (Opcional). De Vidrio o Teflón

El uso del ciclón es sólo requerido cuando el flujo de gas de la muestra esta saturado con humedad, sin embargo, el ciclón se recomienda para proteger el filtro de cualquier gota de líquido presente.

5.1.5. Soporte del Filtro

Borosilicato o vidrio de cuarzo, o sostenedor de teflón del filtro, con un soporte de teflón de filtro y una junta de sellado. La junta o empaquetadura de sellado debe construirse en teflón o material equivalente.

El soporte diseñado deberá proporcionar un sello positivo contra las fugas en cualquier punto a lo largo de la circunferencia del filtro. El porta filtro debe ser colocado inmediatamente a la salida del ciclón.

5.1.6. Tren de Impinger

El siguiente sistema se debe utilizar para determinar el contenido de humedad del gas de la chimenea y para recolectar los halogenuros de hidrógeno y halógenos: cinco o seis impingers conectados en serie con conectores de vidrio libres de fugas o con cualquier conector similar libre de fugas y contaminación.

El primer impinger se muestra en la Figura 26A-1 (impinger de condensado o abatidor) es opcional y se recomienda como trampa abatidora de agua para uso bajo condiciones de alta humedad. Si se utiliza, este impinger debe construirse tal como se describe abajo para los impingers alcalinos, pero con un cuerpo más corto, y debe contener 50 ml de 0,1 N H₂SO₄.

Los dos siguientes impingers (impingers ácidos que contienen cada uno 100 ml de 0,1 N H₂SO₄) deben ser del diseño tipo Greenburg-Smith con la punta estándar (Método CH-5, Sección 2.1.7).

Los dos siguientes impingers (impingers alcalinos que contienen cada uno 100 ml de 0,1 N NaOH) y el último impinger (que contiene silica gel) debe ser de diseño Greenburg-Smith modificado (Método CH-5, Sección 2.1.7). Los impingers de condensado, ácido y alcalino deben contener cantidades conocidas de los reactivos absorbentes apropiados.

El último impinger deberá contener un peso conocido de silica gel o desecante equivalente. Impingers de teflón son una alternativa aceptable.

5.1.7. Sistema de Calefacción

Cualquier sistema de calefacción capaz de mantener una temperatura en torno a la sonda y porta filtro superior a 120 °C (248 °F) durante la toma de muestras, o cualquier otra temperatura según sea especificada por alguna aplicación de una Subparte del estándar sujeta a la aprobada por la Autoridad Competente para una aplicación particular.

5.1.8. Acondicionado del Tubo a Aire Ambiente (Opcional)

Tubo perfectamente cubierto con aproximadamente 150 g hidróxido sódico fresco de malla 8 a 20 con recubrimiento de sílice, o su equivalente, (Ascarite II se ha encontrado adecuada) para secar y eliminar gases ácidos los gases del aire ambiente se suele remover la humedad del filtro y ciclón, cuando el ciclón se utiliza.

La entrada y salida del tubo debe ser cubierta con al menos 1 centímetro de espesor de lana de vidrio o de un material adecuado para impedir la fuga de los finos. Ajustar uno de los extremos con tubos flexibles, etc., para permitir la conexión a la boquilla de la sonda tras la corrida del ensayo.

5.2. Recuperación de la Muestra

5.2.1. Línea de Sonda y Cepillos para Boquilla de Sonda, Botellas Para Lavado, Contenedores de Vidrio Para Almacenamiento de la Muestra, Placas de Petri, Probeta Graduada y/o Balanza, Varillas de Vidrio con Punta de Goma

Igual que el Método CH-5, Secciones 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, 2.2.5 y 2.2.7.

5.2.2. Contenedores Plásticos de Almacenamiento

Contenedores de polipropileno o polietileno con tapas rosca para almacenar silica gel. Botellas de polietileno de alta densidad con tapas rosca de Teflón para almacenar los reactivos de los impinger, 1 litro.

5.2.3. Embudos

De vidrio o polietileno de alta densidad, para ayudar a la recuperación de la muestra.

5.3. Preparación de Muestras y Análisis

5.3.1. Matraces Volumétricos

Clase A, distintos tamaños.

5.3.2. Pipetas Volumétricas

Clase A, distintos tamaños. Para diluir las muestras para rangos de calibración del cromatógrafo iónico (IC).

5.3.3. Cromatógrafo de Iones (IC)

Suprimido o no Suprimido, con un detector de conductividad e integrador electrónico operando en el modo área del pico. Otros detectores, un registrador de carta plegable, y se puede usar un elevador de picos.

6. REACTIVOS Y ESTÁNDARES

NOTA: Salvo se indique lo contrario, todos los reactivos deben ajustarse a las especificaciones establecidas por el Comité de Reactivos Analíticos de la American Chemical Society (ACS grado reactivo). Cuando tales especificaciones no están disponibles, la mejor calidad disponible debe utilizarse.

6.1. Muestreo

6.1.1. Filtro

Filtro Teflón (por ejemplo, Pallflex TX40HI45). Cuando la temperatura del gas en la chimenea exceda los 210 °C (410 °F) un filtro de fibra de cuarzo puede ser utilizado.

6.1.2. Agua

Desionizada, grado 1 según NCh 426 Of. 97.

6.1.3. Solución Absorbente Ácida, Acido Sulfúrico (H₂SO₄) 0,1 N.

Para preparar 1 l, lentamente añadir 2,80 ml de concentrado 17,9 M H₂SO₄ a unos 900 ml de agua mientras se agita, y ajuste el

volumen final a 1 l usando agua adicional. Agitar bien para mezclar la solución.

6.1.4. Silica Gel, Hielo Picado, Grasa de Sellado

Igual que el Método CH-5, secciones 3.1.2, 3.1.4 y 3.1.5, respectivamente.

6.1.5. Solución Absorbente Alcalina, Hidróxido de Sodio (NaOH) 0,1 N.

Para preparar 1 l, disolver 4,00 g de NaOH sólido en aproximadamente 900 ml de agua y ajustar el volumen final a 1 l usando agua adicional. Agitar bien para mezclar la solución.

6.1.6. Hiposulfito de Sodio, (Na₂S₂O₃ 3.5 H₂O)

6.2. Preparación de Muestras y Análisis

6.2.1. Agua

Desionizada, grado 1 según NCh 426 Of. 97.

6.2.2. Solución Absorbente Blancos

Preparar una solución de blanco separada de cada reactivo absorbente.

Diluir 200 ml de cada solución absorbente (250 ml de la solución absorbente ácida, si se usa un impinger condensador) para el mismo volumen final que el de las muestras de terreno usando la muestra blanco del agua de enjuague.

Si una determinación partículas se lleva a cabo, recoger un muestra blanco de acetona.

6.2.3. Solución Estándar de Reserva para Sales de Haluro.

Prepare una provisión de soluciones concentradas de grado reactivo de cloruro de sodio (NaCl), bromuro de sodio (NaBr), y fluoruro de sodio (NaF). Cada uno debe ser secado a 110 °C (230 °F) por dos o más horas y luego enfriado a temperatura ambiente en un desecador inmediatamente antes del pesaje.

Pesar exactamente 1,6 a 1,7 g del NaCl seco con una precisión de a 0,1 mg, en balanza analítica calibrada, disolver en agua, y diluir a 1 litro. Calcular la exacta concentración de Cl⁻ usando la ecuación 26A-1 en la Sección 12.2. De manera similar, pesar exactamente y disolver 1,2 a 1,3 g de NaBr seco y 2,2 a 2,3 g de NaF para hacer 1 litro de soluciones. Usar ecuaciones 26A-2 y 26A-3 en la sección 11.2, para calcular las concentraciones de Br⁻ y F⁻.

Alternativa, las soluciones que contiene una concentración nominal certificada de 1000 mg/l de NaCl están disponibles comercialmente como una conveniente solución de reserva a partir de las cuales las soluciones estándar pueden ser hechas mediante una apropiada dilución volumétrica. Refrigere la provisión de soluciones estándar y no las almacene más de un mes.

6.2.4. Cromatografía de Eluyente

Igual que el Método CH-26, Sección 7.2.4.

6.2.5. Agua

Desionizada, grado 1 según NCh 426 Of. 97.

6.2.6. Acetona

Igual que el Método CH-5, Sección 3.3.1.

6.3. Aseguramiento de la Calidad Auditoría de Muestras

Cuando se hace determinación de cumplimientos, y según disponibilidad, la auditoría de muestras podrá obtenerse de la autoridad regulatoria responsable.

NOTA: La autoridad regulatoria responsable debe ser notificada por lo menos 30 días antes de la fecha de la prueba para permitir tiempo suficiente para la entrega de muestras.

7. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS, PRESERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

NOTA: Debido a la complejidad de este método, los operadores y analistas deben estar entrenados y con experiencia en los procedimientos para asegurar resultados confiables.

7.1. Muestreo

7.1.1. Preparación Previa

Siga los procedimientos generales descritos en el Método CH-5, Sección 4.1.1, excepto que el filtro necesita solo ser desecado y pesado si una determinación en particular se llevará a cabo.

7.1.2. Determinaciones Preliminares

Igual que el Método CH-5, Sección 4.1.2

7.1.3. Preparación del Tren de Muestreo

Siga los procedimientos generales dados en el método CH-5, Sección 4.1.3, excepto por las siguientes variaciones: Añadir 50 ml de 0,1 N de H₂SO₄ al impinger condensador, si se usa.

Colocar 100 ml de 0,1 N H₂SO₄ en cada uno de los dos siguientes impingers. Colocar de 100 ml 0,1 N NaOH en cada uno de los dos siguientes impingers. Por último, transferir aproximadamente 200-300 g de silica gel previamente masada desde su contenedor al último impinger.

Configurar el tren según la Figura 26A-1. Cuando se usa, el ciclón opcional se inserta entre la línea de la sonda y porta filtro y se ubica en la caja de filtro caliente.

7.1.4. Procedimientos de Revisión de Fugas

Siga los procedimientos de revisión de fugas dados en Método CH-5, Secciones 4.1.4.1 (revisión previa de fugas), 4.1.4.2 (revisión de Fugas Durante la Corrida de Muestreo), y 4.1.4.3 (revisión de fugas después de la corrida).

7.1.5. Operación del Tren de Muestreo

Siga los procedimientos generales dados en el Método CH-5, Sección 4.1.5. Es importante mantener una temperatura en torno a la sonda, filtro (y ciclón, si se utiliza) superior a los 120 °C (248 °F), ya que es extremadamente difícil purgar y sacar los gases ácidos de estos componentes. (Estos componentes no son cuantificados ni recuperados y, por tanto, cualquier recolección de gases ácidos en estos componentes resultaría en posibles no reportados de estas emisiones. La sub-parte aplicable puede especificar temperaturas alternativas mayores).

Para cada corrida, registre los datos requeridos en una hoja de datos tal como la que se muestra en el método CH-5, Figura 5-3. Si el impinger condensador llega a llenarse totalmente, puede ser vaciado, recargado con 50 ml de 0,1 N H₂SO₄, y recolocado durante el muestreo.

El condensado que fue vaciado debe ser guardado e incluido en la muestra para el análisis. Los adicionales 50 ml de reactivo absorbente también deben ser considerados en el cálculo de la humedad.

Antes que el tren de muestreo integramente sea comprometido por la remoción del impinger, realice una comprobación de fugas como se describe en el Método CH-5, Sección 4.1.4.1.

7.1.6. Eliminación de Humedad después de la Corrida (Opcional)

Cuándo el ciclón opcional se incluye en el tren o cuando el líquido es visible en el filtro al final de una corrida de muestreo, incluso en ausencia del ciclón, realizar el siguiente procedimiento. Una vez concluida la prueba, conecte el tubo acondicionador de aire ambiente a la entrada de sonda de muestreo y opere el tren con el sistema de calefacción de filtro por lo menos a 120 °C (248 °F) a un caudal bajo (por ejemplo, °H = 1 pulgada de H₂O) para vaporizar cualquier líquido y halógenos de hidrógeno en el ciclón o en el filtro y sacarlos a través del tren hacia los impingers.

Después de 30 minutos, detener el flujo, retire el tubo acondicionado, y examinar el ciclón y filtro en busca de cualquier líquido visible. Si hay líquido visible, repita este paso durante 15

minutos y observar nuevamente. Repetir hasta que el ciclón este seco.

NOTA: Es fundamental que esto se repite hasta que el ciclón esté completamente seco.

7.2. Recuperación de la Muestra

Deje que la sonda se enfríe. Cuando la sonda puede ser manipulada con seguridad, limpie toda la superficie exterior de la punta de la boquilla de la sonda y coloque una tapa no apretada en la punta de la boquilla para prevenir ganar o perder material particulado.

No tape la punta de la sonda herméticamente mientras el tren de muestreo se esta enfriando, porque esto creará un vacío en el porta filtro, acarreando agua desde los impingers hacia el porta filtro. Antes de mover el tren de muestreo a la zona de limpieza, remueva la sonda del tren de muestreo, limpie cualquier grasa de silicona, y tape la salida abierta al tren de impinger, teniendo cuidado de no perder ningún condensado que pueda estar presente.

Limpie cualquier grasa de silicona y tape la entrada del filtro o del ciclón. Retire el cordón umbilical del último impinger y tape el impinger. Si una línea flexible se utiliza entre el primer impinger y el porta filtro, desconéctelo del porta filtro y deje que cualquier agua condensada drene dentro del primer impinger.

Limpie cualquier grasa de silicona y tape la salida del porta filtro y la entrada del impinger. Tapones de vidrio, tapas plásticas, tapones de cera, cinta de teflón, parafilm, o papel de aluminio puede ser utilizado para cerrar estas aberturas. Transferir la sonda y el montaje de filtro/impinger a la zona de limpieza. Esta zona debe estar limpia y protegida del clima para minimizar la contaminación de las muestras o pérdidas. Inspeccionar el tren antes y durante el desmontaje y anote cualquier condición anormal. Tratar las muestras como sigue:

7.2.1. Contenedor N° 1

(Opcional; Filtro de Capturas para Determinación de Particulado). Igual que el Método CH-5, Sección 4.2, Contenedor N°1.

7.2.2. Contenedor N° 2

(Opcional; Enjuagar Mitad Delantera Para Determinación de Particulado). Igual que el Método CH-5, Sección 4.2, Contenedor N°2.

7.2.3. Contenedor N° 3

(Abatidor y Captador Impinger Ácido para Determinación de Humedad y Halógenos de Hidrógeno). Desconecte el impingers. Medir el líquido en los impingers de ácido y abatidor con precisión de ± 1 ml mediante la utilización de un cilindro graduado o pesando con precisión de $+0,5$ g mediante el uso de una balanza.

Registre el volumen o el peso del líquido presente. Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del gas efluente. Transferir este líquido cuantitativamente a un contenedor de almacenaje libre de fugas. Enjuague estos impingers y las conexiones de vidrio incluyendo la porción posterior del porta filtro (y tubo flexible, si se utiliza) con agua y añadir estos enjuagues al contenedor de almacenamiento. Selle el contenedor, agitar para mezclar y etiquetar.

El nivel de líquido debe ser marcado de modo que si cualquier muestra se pierde durante el transporte, una corrección proporcional al volumen perdido puede ser aplicada. Conservar el agua de enjuague y la solución blanco de absorción de ácidos para ser analizados con las muestras.

7.2.4. Contenedor N° 4

(Captador Impinger Alcalino Para Determinación de Halógenos y Humedad). Medir y registrar el líquido en los impingers alcalinos, como se describe en Sección 7.2.3.

Transferir este líquido cuantitativamente a un contenedor de almacenaje libre de fugas. Enjuague estos dos impingers y las conexiones de vidrio con agua y añadir estos enjuagues en el contenedor. Añadir 25 mg de hiposulfito de sodio por ppm de halógeno que se prevee haya en gas de la chimenea multiplicado por el volumen (m^3 estándar en base seca) de gas de chimenea muestreado en la chimenea ($0,7$ mg/ppm- pie^3 estandarizado en base seca). Selle el recipiente, agitar para mezclar y etiquetar;

marque el nivel de fluido. Conservar la solución de blancos de absorción alcalina para ser analizada con las muestras.

NOTA: 25 mg por hiposulfito de sodio por cada ppm de halógeno que se prevé haya en la chimenea incluye un factor de seguridad de aproximadamente de 5 para asegurar la completa reacción con el ácido hipohaluro para formar un segundo ión Cl^- en la solución alcalina.

7.2.5. Contenedor N° 5

(Silica Gel Para Determinación de Humedad). Igual que el Método CH-5, Sección 4.2, Contenedor N° 3.

7.2.6. Contenedores N°s 6 a 9 (Reactivos Blancos)

Guardar parte de los reactivos de absorción de (0,1 N H_2SO_4 y 0,1 N NaOH) equivalente a la cantidad utilizada en el tren de muestreo; diluir al volumen aproximado de las correspondientes muestras usando agua de enjuague directamente de la botella de lavado que está siendo utilizada. Añadir la misma proporción de la solución de hiposulfito de sodio utilizada en el contenedor N° 4 al reactivo absorbente blanco NaOH 0,1 N.

También, guarde por separado una porción del agua de enjuague y una porción de acetona equivalente a la cantidad usada para enjuagar la mitad delantera del tren de muestreo. Coloque cada una en contenedores de muestra separados y previamente etiquetados.

7.2.7. Transporte

Antes del transporte, revise todos los contenedores de muestras para garantizar que las tapas están bien seguras. Sellar las tapas de todos los contenedores alrededor de la circunferencia con cinta de teflón. Embale todas las muestras líquidas en posición vertical y todos los filtros de partículas con el material capturado hacia arriba.

8. CONTROL DE CALIDAD

8.1. Medidas Misceláneas de Control de Calidad

Sección	Medida de Control de Calidad	Efecto
7.1.4, 9.1	Calibración y chequeo de fugas del equipo de muestreo	Asegurar mediciones exactas de la tasa del flujo del gas de la chimenea, volumen de la muestra
10.5	Auditar análisis de muestra	Evaluar la técnica del analista y preparación de estándares

8.2. Comprobaciones del Sistema de Medición de Volumen

Igual que el Método Ch-5, Sección 4.4.

9. CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN

NOTA: Mantenga un diario de laboratorio de todas las calibraciones.

9.1. Boquilla de Sonda, Montaje de Tubo Pitot, Sistema de Medición de Gas Seco, Calentador de Sonda, Sensores de Temperatura, Comprobación de Fugas del Sistema de Medición y Barómetro.

Igual que el Método CH-5, Secciones 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7, respectivamente.

9.2. Cromatógrafo de Ion

9.2.1. Preparación

Para preparar los estándares de calibración, diluir las cantidades dadas (1,0 ml o más) de la solución estándar de reserva a los volúmenes convenientes, usando 0,1 N H₂SO₄ o 0,1 N NaOH, según el caso.

Preparar al menos cuatro patrones de calibración por cada reactivo absorbente conteniendo las tres soluciones madre de tal

modo que estén dentro del rango lineal de las muestras de terreno.

9.2.2. Línea de Base

Usando uno de los estándares en cada serie, asegurar una adecuada línea base de separación para los picos de interés.

9.2.3. Calibración

Inyectar la adecuada serie estándar de calibración, comenzando primero con el nivel más bajo de concentración tanto antes como después de la inyección del control de calidad de comprobación de la muestra, reactivos blancos, y muestras de terreno. Esto permite la compensación de cualquier corrimiento del instrumento que ocurra durante el análisis de las muestras.

Los valores de inyecciones duplicadas de estas calibraciones de muestras deben coincidir dentro de un 5% de su media para que el análisis sea válido.

9.2.4. Gráficos

Determine las áreas de los picos, o la altura, de los estándares y grafique los valores individuales versus las concentraciones de iones haluro en $\mu\text{g/ml}$.

9.2.5. Tendencia

Dibujar una curva suave a través de los puntos. Usar regresión lineal para calcular una fórmula que describa la curva lineal resultante.

10. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

NOTA: Los niveles de líquido en los contenedores de muestras y la confirmación en la hoja de análisis si se produjeron o no fugas durante el transporte. Si se produjo una fuga notable, ya sea para anular la muestra o los métodos usados, someta a la aprobación de la Autoridad Competente, la corrección de los resultados finales.

10.1. Análisis de las Muestras

10.1.1. Cromatografía

Las condiciones de IC dependerán del tipo de columna de análisis y si se usa supresor o no supresor IC.

Un ejemplo de cromatograma de un sistema no supresor usando una columna anión 150-mm Hamilton PRP-X100, un caudal de 2 ml/minuto de solución 4 mM 4-hidroxi benzoato ajustadas a un pH de 8,6 utilizando 1 N NaOH, un bucle de muestra de 50 μ l, y un detector de conductividad fijado en 1,0 μ S a máximo de escala se muestra en la Figura 26-2.

10.1.2. Análisis

Antes del análisis de muestras, establecer una línea de base estable. A continuación, inyectar una muestra de agua, y determinar si cualquier Cl^- , Br^- o F^- aparece en el cromatograma. Si cualquiera de estos iones está presente, repita el procedimiento de carga/inyección hasta que ya no estén presentes. El análisis de las muestras de solución absorbente ácida y alcalina requiere curvas estándar de calibración separadas; preparar cada una de acuerdo a la Sección 10.2. Garantizar la adecuada separación de la línea base del análisis.

10.1.3. Calibración

Entre las inyecciones de la serie apropiada del patrón de calibración, inyecte por duplicado el reactivos blancos, la muestra de control de calidad y la muestra de terreno. Medir las áreas o las alturas de los picos del Cl^- , Br^- y F^- . Utilice la respuesta media de las inyecciones duplicadas para determinar las concentraciones de las muestras de terreno y reactivos blanco utilizando la curva lineal de calibración. Los valores de la inyección del duplicado deben coincidir dentro de un 5% en sus medias para que el análisis sea válido. Si los valores del duplicado de las inyecciones no se encuentran dentro del 5% de la media, la inyección duplicada debe repetirse y todos los cuatro valores usados para determinar el promedio de respuesta. Diluir cualquier muestra y blanco con igual volumen de agua si la concentración supera aquella del estándar más alto.

10.2. Contenedores N°s 1 y 2

Blanco de acetona (Opcional; Determinación de particulado). Igual que el Método CH-5, Sección 4.2.

10.3. Contenedor N° 5

Igual que el Método CH-5, Sección 4.2 para silica gel

10.4. Auditoría de Análisis de las Muestras

10.4.1. Número de Muestras

Cuando el método se utiliza para analizar las muestras y demostrar el cumplimiento con una regulación de emisión de la fuente, un conjunto de dos muestras de auditoría de la Autoridad Competente deben ser analizadas, sometido a disponibilidad.

10.4.2. Análisis

Simultáneamente analizar las muestras de auditoría y la muestra de cumplimiento de la misma manera para evaluar la técnica del analista y la preparación de estándares.

10.4.3. Repetitividad

El mismo analista, reactivos de análisis, y el sistema de análisis deben usarse para las muestras de cumplimiento y las muestras de auditoría. Si se cumple esta condición, la auditoría duplicada de posteriores análisis de cumplimiento, dentro de un período de 30 días, no se aplicará.

10.5. Resultados de Muestras de Auditoría

10.5.1. Cálculos

Calcular la concentración en mg/l de la muestra de auditoría y presentar los resultados siguiendo las instrucciones entregadas con la muestra de auditoría.

10.5.2. Reporte

Reporte los resultados de la muestra de auditoría y las muestras de determinación de cumplimiento junto con sus números de identificación, y el nombre del analista a la autoridad responsable de la exigencia.

10.5.3. Desviación

Las concentraciones de las muestras de auditoría obtenidas por el analista deben coincidir dentro de un 10% de las concentraciones reales.

Si el 10% no se cumple, reanalizar el cumplimiento y muestras de auditoría, e incluir los valores iniciales y del re-análisis en el informe de la prueba.

10.5.4. Requerimientos

El incumplimiento de la especificación del 10% puede requerir la realización de una nueva prueba hasta que los problemas de auditoría se resuelvan. Sin embargo, si los resultados de la auditoría no afectan el estatus de cumplimiento o incumplimiento de la instalación, la autoridad competente podrá no aplicar el requerimiento de re-análisis, más auditorías, o re-examen y aceptar los resultados de la prueba de cumplimiento. Mientras se estén tomando medidas para resolver el problema del análisis de auditoría, la autoridad competente también puede optar por utilizar los datos para determinar el estatus de cumplimiento o incumplimiento de la instalación afectada.

11. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS

NOTA: Mantener al menos una cifra decimal extra más allá de las que figuran en los datos disponibles durante los cálculos intermedios, y sólo redondear la respuesta final adecuadamente.

11.1. Nomenclatura. Igual que el Método CH-5, Sección 6.1

Además:

B_{X^-} = Concentración de masa de la solución absorbente blanco, μg de iones haluro (Cl^- , Br^- , F^-)/ml, no superior a 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ que es 10 veces el límite de detección analítica publicado de 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$. (también es aproximadamente el 5% de la concentración de masa previsto resulte de una hora de muestreo a 10 ppmv HCl).

C = Concentración de haluro de hidrógeno (HX) o halógenos (X_2), base seca, mg/m^3 estandarizado en base seca.

K = 10⁻³ $\text{mg}/\mu\text{g}$.

K_{HCl} = 1,028 ($\mu\text{g HCl}/\mu\text{g mol}$)/($\mu\text{g Cl}^-/\mu\text{g mol}$).

K_{HBr} = 1,013 ($\mu\text{g HBr}/\mu\text{g mol}$)/($\mu\text{g Br}^-/\mu\text{g mol}$).

K_{HF} = 1,053 ($\mu\text{g HF}/\mu\text{g mol}$)/($\mu\text{g F}^-/\mu\text{g mol}$).

m_{HX} = Masa de HCl, HBr, o HF en la muestra, μg .

m_{X_2} = Masa de Cl_2 o Br_2 en la muestra, μg .

S_{X^-} = Análisis de la muestra, μg de iones haluro (Cl^- , Br^- , F^-)/ml.

$V_{S..}$ = Volumen de la muestra filtrada y diluida, ml.

11.2. Cálculos

Calcular la concentración exacta de Cl^- , Br^- y F^- en la sal de haluro de la solución estándar de reserva usando las siguientes ecuaciones.

$$\mu\text{g Cl}^-/\text{ml} = \text{g de NaCl} \times 10^3 \times 35,453/58,44 \quad \text{Eq. 26A-1}$$

$$\mu\text{g Br}^-/\text{ml} = \text{g de NaBr} \times 10^3 \times 79,904/102,90 \quad \text{Eq. 26A-2}$$

$$\mu\text{g F}^-/\text{ml} = \text{g de NaF} \times 10^3 \times 18,998/41,99 \quad \text{Eq. 26A-3}$$

11.3. Temperatura y Presión

Temperatura Promedio del Medidor de Gas Seco y Caída de Presión Promedio en la Placa Orificio. Ver la ficha de datos (Figura 5-3 del Método CH-5).

11.4. Volumen de Gas Seco

Calcular $V_{m(\text{std})}$ y ajustar las fugas, si es necesario, utilizando la ecuación en la Sección de 6.3 del Método CH-5.

11.5. Volumen de Vapor de Agua y Contenido de Humedad

Calcular el volumen de vapor de agua $V_{w(\text{std})}$ y contenido de humedad B_{ws} de los datos obtenidos en este método (Figura 5-3 del Método de 5); use ecuaciones 5-2 y 5-3 del Método CH-5.

11.6. Variación Isocinética y Resultados Aceptables

Utilizar el método CH-5, secciones 6.10 y 6.11.

11.7. Concentración de Blanco de Acetona

Concentración de blanco de acetona, peso residual del lavado de blanco de acetona, peso de partículas y concentración de particulado. Para la determinación de particulado.

11.8. Total en $\mu\text{g HCl}$, HBr y HF por Muestra

$$m_{\text{HX}} = K_{\text{HCl, HBr, HF}} V_s (S_{X^-} - B_{X^-}) \quad \text{Eq. 26A-4}$$

11.9. Total $\mu\text{g Cl}_2$ o Br_2 por Muestra

$$m_{X_2} = V_s (S_{X^-} - B_{X^-}) \quad \text{Eq. 26A-5}$$

11.10. Concentración de Haluro de Hidrógeno o de Halógeno en el Flujo de Gas

$$C = K m_{HX,x2} / V_{m(std)} \quad \text{Eq. 26A-6}$$

11.11. Velocidad de Gas en Chimenea y Tasa de Flujo Volumétrico

Calcular el promedio de la velocidad del gas en la chimenea y la tasa de flujo volumétrico, si es necesario, utilizando los datos obtenidos por este método y las ecuaciones en las Secciones 12.3 y 12.4 del Método CH-2.

12. RENDIMIENTO DEL MÉTODO

Todos los procedimientos, instructivos y registros del sistema de aseguramiento de la calidad, deberán estar basados en la Norma ISO 17025 y serán auditados por el Instituto de Salud Pública de Chile.

Si los servicios analíticos son ejecutados por Laboratorios extranjeros, deberán ser sometidos a las mismas normas internacionales.

12.1. Precisión y Sesgo

El método tiene un posible sesgo negativo medible por debajo de 20 ppm HCl quizás debido a reacción con pequeñas cantidades de humedad en la sonda y filtro. Similar tendencia para el resto de halogenuros de hidrógeno es posible.

12.2. Estabilidad de la Muestra

Las muestras recolectadas de Cl⁻ puede ser almacenadas durante un máximo de 4 semanas para el análisis de HCl y Cl₂.

12.3. Límite de Detección

Un típico límite de detección analítica para HCl es de 0,2 µg/ml, pero los LD deben ser calculados experimentalmente. Los límites de detección para los demás análisis deben ser similares. Suponiendo 300 ml de líquido recuperado del impingers acidificado y una cantidades similares de recuperado desde los impingers básicos, y 1 volumen de 1 dscm de gas de chimenea muestreado, los límites de detección analítica en el gas

de chimenea serían de alrededor de 0,04 ppm para HCl y Cl₂, respectivamente.

13. REFERENCIAS

1. Steinsberger, S. y J. C. H. Margeson. Laboratorio de Campo y Evaluación de una Metodología para la Determination of Hydrogen Chloride Emissions from Municipal and Hazardous Waste Incinerators. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Publication No. 600/3-89/064. April 1989. Available from National Technical Information Service, Springfield, VA 22161 as PB89220586/AS.
2. State of California Air Resources Board. Method 421 - Determination of Hydrochloric Acid Emissions from Stationary Sources. March 18, 1987.
3. Cheney, J.L. and C.R. Fortune. Improvements in the Methodology for Measuring Hydrochloric Acid in Combustion Source Emissions. J. Environ. Sci. Health. A19(3): 337-350. 1984.
4. Stern, D.A., B.M. Myatt, J.F. Lachowski, and K.T. McGregor. Speciation of Halogen and Hydrogen Halide Compounds in Gaseous Emissions. In: Incineration and Treatment of Hazardous Waste: Proceedings of the 9th Annual Research Symposium, Cincinnati, Ohio, May 2-4, 1983. Publication No. 600/9-84-015. July 1984. Available from National Technical Information Service, Springfield, VA 22161 as PB84-234525.
5. Holm, R.D. and S.A. Barksdale. Analysis of Anions in Combustion Products. In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, E. Sawicki, J.D. Mulik, and E. Wittgenstein (eds.). Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Science Publishers. 1978. pp. 99-110.

14. TABLAS, DIAGRAMAS, DIAGRAMAS DE FLUJO Y DATOS DE VALIDACIÓN

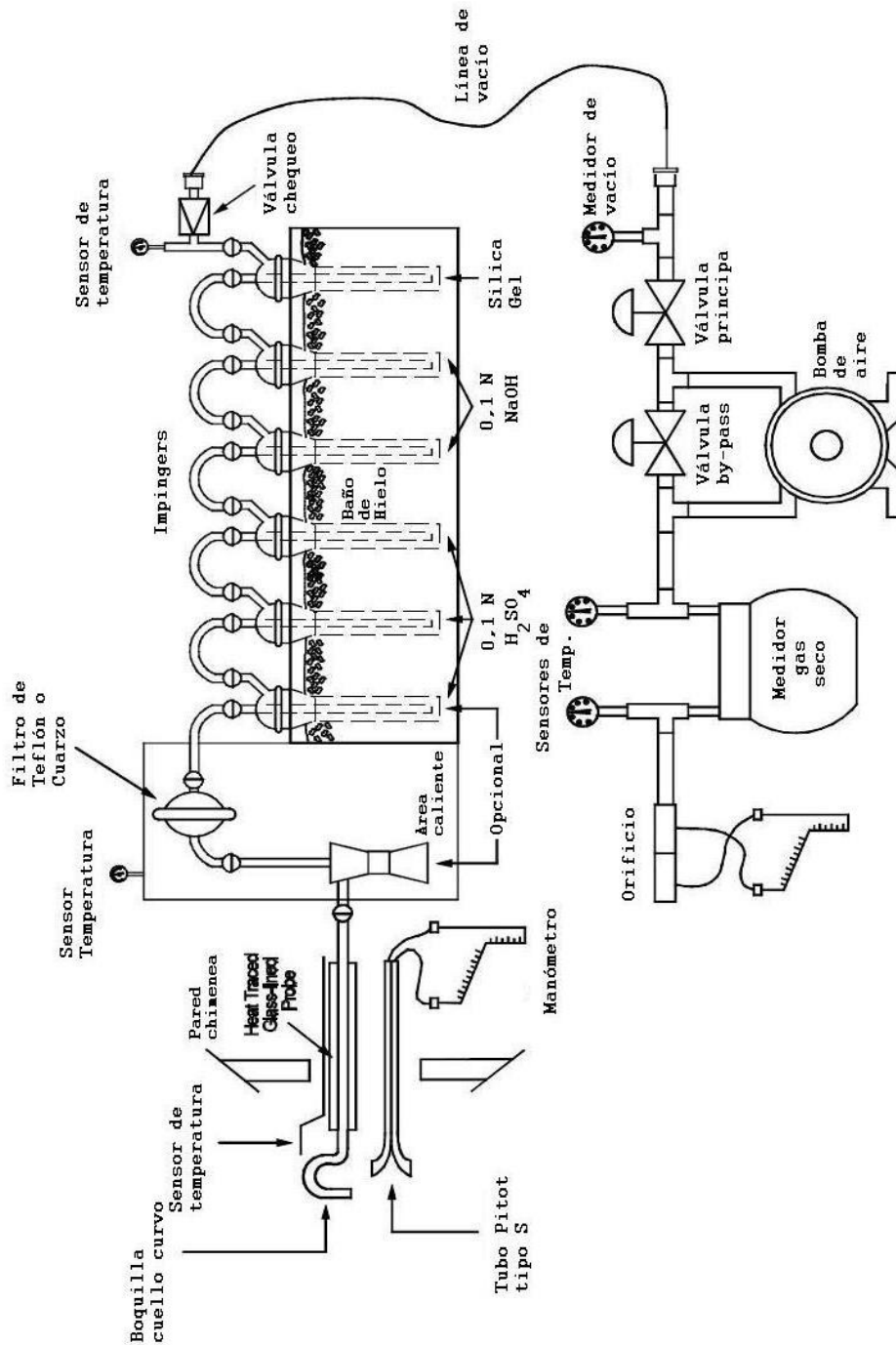


Figura 26A-1. Tren de Muestreo