

Libro de Metodologías  
7A  
Aprobadas

Código : Método CH-  
7A  
Revisión: 1  
Fecha : Enero 1998  
Pagina : 1 de 9

**METODO CH-7A: DETERMINACION DE OXIDO DE NITROGENO DESDE  
FUENTES ESTACIONARIAS - Método Cromatográfico**

**1.0 Aplicabilidad y Principio**

**1.1 Aplicabilidad**

Este método se aplica para medir los óxidos de nitrógeno emitidos desde fuentes fijas, se puede usar como un método alternativo del Método CH-7, para determinar si la concentración en la chimenea se encuentra dentro del rango analítico. Este rango del método va de 125 a 1.250 mg. NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup> como NO<sub>2</sub> (65 a 655 ppm) y es posible analizar concentraciones más altas al diluir la muestra. El límite inferior detectable corresponde aproximadamente a 19 mg/m<sup>3</sup> (10 ppm), pero puede variar con los instrumentos.

**1.2 Principio**

Se toma una muestra al azar en un matraz evacuado que contiene una solución absorbente de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno diluído. Los óxidos de nitrógeno, excepto el óxido nitroso, se oxidan a nitrato y se miden con el método de ión cromatográfico.

**2.0 Aparatos**

**2.1 Muestreo.**

Igual que el indicado en el Método CH-7, sección 2.1.

**2.2 Recuperación de muestras.**

Igual a lo señalado en el Método CH-7, sección 2.2, con la diferencia de que no se necesitan la varilla para agitar ni el papel pH.

## 2.3 Análisis.

Se requiere el siguiente equipo para efectuar los análisis. Se permitirán instrumentación y procedimientos alternativos, siempre y cuando se cumpla con la precisión de calibración y exactitud de acuerdo a la sección 5.2.

### 2.3.1 Pipetas volumétricas.

Clase A; de 1, 2, 4 y 5 ml. (dos para el set de estándares y una por muestra), de 6, 10 y de 5 ml. graduadas.

### 2.3.2 Matraces volumétricos.

De 50 ml. (dos por muestra y una por estándar), 200 ml. y de 1 litro.

### 2.3.3 Balanza analítica.

Para obtener mediciones dentro de 0,1 mg.

### 2.3.4 Cromatógrafo de Iones

El cromatógrafo de iones debe tener al menos los siguientes componentes:

#### 2.3.4.1 Columnas.

Separación de aniones u otra columna con la capacidad para resolver el ión nitrato del sulfato y otras especies presentes y una columna estándar de supresión de aniones (opcional). Las columnas de supresión se producen como ítemes de marca registrada. Sin embargo, se pueden fabricar en laboratorio usando resina disponible de la Bio Rad Company (o similar). El peak de resolución se puede optimizar al variar la intensidad del

Libro de Metodologías  
7A  
Aprobadas

Código : Método CH-  
Revisión: 1  
Fecha : Enero 1998  
Pagina : 3 de 9

eluyente o velocidad de flujo de la columna o al experimentar con columnas alternativas que pueden ofrecer una separación más eficiente. Al usar pre-columnas con reactivos más fuertes para proteger la columna de separación, el analista debe permitir períodos de descanso entre los intervalos de inyección para purgar una posible acumulación de sulfato en la pre-columna.

#### 2.3.4.2 Bomba.

Con la capacidad para mantener un flujo constante tal como lo requiere el sistema.

#### 2.3.4.3 Medidores de flujo.

Con la capacidad para medir la velocidad de flujo especificada del sistema.

#### 2.3.4.4 Detector de la conductividad.

#### 2.3.4.5 Registrador.

Compatible con el rango de voltaje de salida del detector.

### 3.0 Reactivos.

A menos que se indique de otro modo, se pretende que todos los reactivos cumplan con las especificaciones establecidas por el "Committee on Analytical Reagents" de la "American Chemical Society", donde se encuentran disponibles dichas especificaciones. De lo contrario, se debe usar el mejor grado disponible.

#### 3.1 Muestreo.

Se requiere una solución absorbente de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) para el muestreo. Para preparar la solución absorbente, agregar cuidadosamente 2,8 ml. de  $H_2SO_4$  a un matraz de 1 litro lleno de agua (igual

que en la sección 3.2). Agregar 6 ml. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3 %, preparado recientemente de una solución al 30 %. Diluir el volumen con agua y mezclar bien. Esta solución absorbente debe emplearse dentro de la semana de su preparación. No se debe exponer a calor extremo o a la luz solar directa.

NOTA: Se han observado resultados sesgados de los tests cuando se muestrea en condiciones de concentraciones elevadas de dióxido de azufre (superior a 2.000 ppm).

### 3.2 Recuperación de muestras.

Se requiere agua destilada desionizada que cumpla con la especificación ASTM D 1193-74, Tipo 3, para recuperar muestras. A opción del analista, se puede omitir el test de KMnO<sub>4</sub> para materia orgánica oxidable cuando no se espera que se presenten concentraciones elevadas de ésta.

### 3.3 Análisis.

Para efectuar los análisis se necesitan los siguientes reactivos.

#### 3.3.1 Agua.

Igual que en la sección 3.2

#### 3.3.2 Solución stock estándar, 1 mg. NO<sub>2</sub>/ml.

Secar una cantidad suficiente de nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) entre 105 y 110 °C durante un mínimo de 2 horas, justo antes de preparar la solución estándar. Enseguida disolver exactamente 1,847 g. de NaNO<sub>3</sub> seco en agua y diluir a 1 litro en un matraz volumétrico. Mezclar bien. Esta solución permanece estable por 1 mes y no se debe usar pasado este período de tiempo.

#### 3.3.3 Solución estándar utilizada, 25 ug/ml.

Libro de Metodologías  
7A  
Aprobadas

Código : Método CH-  
Revisión: 1  
Fecha : Enero 1998  
Pagina : 5 de 9

Diluir 5 ml. de la solución estándar en 200 ml. de agua en un matraz volumétrico y luego mezclar bien.

#### 3.3.4 Solución eluyente.

Pesar 1,018 g. de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y 1,008 g. de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) y disolver en 4 litros de agua. Esta solución es 0,0024 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /0,003 M  $\text{NaHCO}_3$ . Es posible emplear otros eluyentes apropiados para el tipo de columna y con la capacidad de resolver el ión nitrato del sulfato y otras especies.

#### 3.3.5 Muestras de auditoría de aseguramiento de la calidad.

Igual a lo requerido en el Método CH-7.

### 4.0 Procedimiento

#### 4.1 Muestreo.

Igual que para el Método CH-7, sección 4.1.

#### 4.2 Recuperación de muestras.

Igual que en el Método CH-7, sección 4.2, con la diferencia de que se deben eliminar los pasos para ajustar y verificar el pH de la muestra. No se deben almacenar las muestras por más de 4 días a partir de su recolección y recuperación.

#### 4.3 Muestra. Preparación.

Anotar el nivel del líquido en el recipiente y comprobar si se perdió muestra durante el traslado. Indicar esto en la hoja de datos analíticos. Si hubo filtraciones apreciables, se debe rechazar la muestra o usar métodos, sujetos a la aprobación del Servicio de Salud respectivo para corregir los resultados finales. Justo antes

de los análisis, transferir los contenidos del recipiente de envío a un matraz volumétrico de 50 ml. y lavar 2 veces el recipiente con porciones de 5 ml. de agua. Agregar el agua de lavado al matraz y diluir con agua hasta la marca. Mezclar bien.

Con una pipeta colocar una alícuota de 5 ml. de la muestra en un matraz volumétrico de 50 ml. Mezclar bien. Para set de determinaciones, preparar un blanco de reactivo, diluyendo con agua 5 ml. de la solución absorbente a 50 ml. (Como alternativa, se puede usar una solución eluyente en toda muestra, estándar y diluciones de blanco.)

#### 4.4 Análisis.

Preparar una curva de calibración estándar, siguiendo lo indicado en la sección 5.2. Analizar el set de estándares seguido por el set de muestras que usan el mismo volumen de inyección para ambos estándares y muestras. Repetir esta secuencia de análisis seguido por un análisis final del set estándar. Promediar los resultados. Los 2 valores de la muestra deben concordar dentro de 5 % de su media para que los análisis sean válidos. Efectuar esta secuencia de análisis en duplicado el mismo día. Diluir toda muestra y el blanco con volúmenes iguales de agua si la concentración excede la del estándar más elevado.

Reunir los datos de cada cromatograma de muestra haciendo una lista de los siguientes parámetros analíticos: punto de inyección, volumen de inyección, tiempos de retención de nitrato y sulfato, velocidad de flujo, ajuste de sensibilidad del detector y velocidad de banda del registrador.

#### 4.5 Análisis de la muestra de auditoría.

Igual a lo requerido en el Método CH-7.

## 5.0 Calibración

### 5.1 Volúmen del matraz.

Igual que el Método CH-7, sección 5.1.

### 5.2 Curva de calibración estándar.

Preparar una serie de 5 estándares, añadiendo 1, 2, 4, 6 y 10 ml. de la solución estándar utilizada (25 ug/ml) a una serie de 5 matraces volumétricos de 50 ml. (Las masas estándares serán iguales a 25, 50, 100, 150 y 250 ug). Diluir con agua cada matraz al volúmen y mezclar bien. Analizar con las muestras según se describe en la sección 4.4 y restar el blanco de cada valor. Preparar o calcular un gráfico de regresión lineal de masas estándares en ug. (eje-x) versus las respuestas de altura del peak en milímetros (eje-y). (Tomar las mediciones de altura del peak con peaks simétricos; en todos los otros casos, calcular las áreas de los peaks). Con esta curva, o ecuación, se determina la pendiente y calcula su recíproco para indicarlo como el factor de calibración, S. Si cualquier punto se desvía de la línea por más del 7 % de la concentración en ese punto, entonces se debe volver a hacer y analizar ese estándar. Esta desviación se puede determinar al multiplicar S veces la respuesta de altura del peak para cada estándar. Las concentraciones resultantes no deben diferir en más de 7 % de cada masa estándar conocida (es decir, 25, 50, 100, 150 y 250 ug).

### 5.3 Detector de conductividad.

Efectuar la calibración siguiendo las especificaciones del fabricante, previo a su uso inicial.

### 5.4 Barómetro.

Libro de Metodologías  
7A  
Aprobadas

Código : Método CH-  
Revisión: 1  
Fecha : Enero 1998  
Pagina : 8 de 9

Calibrar con un barómetro de mercurio.

5.5 Medidor de temperatura.

Calibrar los termómetros con dial con termómetros de mercurio.

5.6 Medidor de vacío.

En caso de usar medidores mecánicos, se deben calibrar con un manómetro de mercurio tal como se especifica en la sección 2.1.6 del Método CH-7.

5.7 Balanza analítica.

Calibrar con pesos estándares.

**6.0 Cálculos.**

Efectuar los cálculos reteniendo al menos un decimal extra fuera del obtenido con los datos. Redondear las cifras después de los cálculos finales.

6.1 Volúmen de muestras.

Calcular el volúmen de la muestra  $V_x$  (en ml.) sobre base seca, corregido a condiciones estándares, usando la Ecuación 7-2 del Método CH-7.

6.2 Concentración de la muestra de  $NO_x$  como  $NO_2$ .

Calcular la concentración de la muestra  $C$  (en mg/dscm) del siguiente modo:

Ecuación 7A-1



$$C = \frac{HSF \times 10^4}{V_{sc}}$$

Donde:

H = Altura del peak de la muestra, mm.

S = Factor de calibración, ug/mm.

F = Factor de dilución (requerido sólo si es necesaria la dilución de la muestra para reducir la concentración dentro del rango de calibración)

$10^4$  = Factor de conversión de veces de dilución 1:10 de:

$$\frac{\text{mg}}{10^3 \mu\text{g}} \times \frac{10^6 \text{ ml}}{\text{m}^3}$$

Para convertir de mg/dscm a g/dscm, se debe dividir C por 1000.

En caso de desear, se puede calcular la concentración de NO<sub>2</sub> como ppm NO<sub>2</sub> en condiciones estándares, tal como se señala a continuación:

Ecuación 7A-2

$$\text{ppm NO}_2 = 0,5228 C$$

Donde : 0,5228 = ml/mg NO<sub>2</sub>

Libro de Metodologías  
7A  
Aprobadas

Código : Método CH-  
Revisión: 1  
Fecha : Enero 1998  
Pagina : 10 de 9

## 7.0 Bibliografía.

1. Mulik, J.D. and E. Sawicki. Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Vol. 2, 1979.
2. Sawicki, E., J. D. Mulik, and E. Wittgenstein. Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants. An Arbor, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Vol. 1. 1978.
3. Siemer, D.D. Separation of Chloride and Bromide from Complex Matrices Prior to Ion Chromatographic Determination. Analytical Chemistry 52(12:1874-1877) October 1980.
4. Small, H., T.S. Stevens, and W:C: Bauman. Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Determination Analytical Chemistry 47(11:1801. 1975.
5. Yu, King K. and Peter R. Westlin. Evaluation of Reference Method 7 Flask Reaction Time. Source Evaluation Society Newsletter 4(4) November 1979 10 p.

## 8.0 Bibliografía utilizada para la proposición del método.

Method 7A "Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources-Ion Chromatographic Method". USEPA Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app. A. Revised, July 1990.