

MÉTODO CH-23: DETERMINACIÓN DE POLICLORADOS DIBENZO-p-DIOXINAS Y POLICLORADOS DIBENZOFURANOS DE COMBUSTION DE RESIDUOS MUNICIPALES

1. PRINCIPIO Y APLICACIÓN

1.1. Aplicabilidad

Este método es aplicable a la determinación de las emisiones de policlorados dibenzo-p-dioxinas (PCDD's) y policlorados dibenzofuranos (PCDF's) de fuentes estacionarias.

1.2. Principio

Una muestra es retirada isocinéticamente del flujo de gas y se recolecta en la sonda de muestreo, en un filtro de fibra de vidrio, y sobre una columna empacada de material absorbente. La muestra no se puede separar en la fracción de partículas y vapor. Los PCDD's y PCDF's son extraídos de la muestra, separados por cromatografía de gases de alta resolución (HRGC), y medidos por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).

2. INSTRUMENTAL

2.1. Muestreo

Un esquema del tren de muestreo se muestra en la Figura 23-1. Grasa de sellado no puede ser utilizado en el montaje del tren. El tren es idéntico al descrito en la sección de 2.1 del Método CH-5 de este apéndice con las siguientes adiciones:

2.1.1 Boquilla

La boquilla debe ser de níquel, de acero inoxidable niquelado, cuarzo, o vidrio de borosilicato.

2.1.2 Líneas de Transferencia de Muestra

Las líneas de transferencia de muestra, si es necesario, debe ser levemente calentada, paredes gruesas TFE (1/2 pulgada de diámetro exterior (OD) con pared de 1/8 de pulgada) con conexiones libres de fugas, firmes al vacío sin utilizar grasas sellantes. La línea debe ser lo más corta posible y debe mantenerse a 120 °C.

2.1.3 Porta Filtro

Teflón o con revestimiento de teflón.

2.1.4 Condensador

De vidrio, tipo espiral con conexiones compatibles. Un diagrama de ella se muestra en la Figura 23-2.

2.1.5 Baño de Agua

Controlado termostáticamente para mantener la temperatura de salida del gas del condensador a 20 °C (68 °F).

2.1.6 Módulo Adsorbente

Recipiente de vidrio para contener el sólido adsorbente. Un diagrama esquemático se muestra en la Figura 23-2. Otras configuraciones físicas del montaje de la trampa de resina /condensador son aceptadas previa autorización de la Autoridad Competente.

Los accesorios de conexión deben estar libres de fugas, para tener un buen vacío. No se debe usar grasas de sello en el tren de muestreo. Una fríta de vidrio grueso se incluye para retener el adsorbente.

2.2. Recuperación de la Muestra

2.2.1. Tapas de Conexión

Vidrio, cinta de teflón, o papel de aluminio (Sección 2.2.6) para tapar completamente las secciones expuestas del tren de muestreo y del módulo adsorbente.

2.2.2 Botellas de Lavado

Teflón, de 500 ml.

2.2.3 Cepillos para Sonda, Boquillas Porta Filtro

Cepillos de cerdas inertes con mangos prelimpiados de acero inoxidable o teflón. El cepillo de la sonda debe tener extensiones de acero inoxidable o Teflón, al menos del largo de la sonda.

Los cepillos deben ser los apropiados en tamaño y forma para el cepillado de la boquilla, línea de la sonda, y línea de transferencia, si se utiliza.

2.2.4 Contenedores de Almacenamiento de Filtro

Porta filtro sellado, frasco de vidrio ámbar de boca ancha con tapa con revestimiento de Teflón, placa de vidrio Petri.

2.2.5 Balanza

Triple haz.

2.2.6 Papel de Aluminio

Para trabajo pesado (resistente), (lavar), enjuagar con hexano.

2.2.7 Contenedores de Metal

Contenedor hermético para almacenar silica gel.

2.2.8 Probeta Graduada

De vidrio, 250 ml con graduaciones de 2 ml.

2.2.9 Contenedores de Vidrio para Almacenamiento de Muestra

Botellas de vidrio ámbar para lavado del material de vidrio de la muestra, 500 o 1000 ml, libres de fugas con tapa de sello Teflón.

2.3. Análisis

2.3.1. Contenedores de Muestra

Botellas de vidrio de sílice de 125 y 250 ml con tapas con sello de Teflón.

2.3.2. Tubos de Ensayo

Vidrio.

2.3.3. Equipo de Extracción Soxhlet

Capaz de retener dedales de extracción de 43 x 123 mm.

2.3.4. Dedal de Extracción

Vidrio, celulósica pre limpiada, o de fibra de vidrio.

2.3.5. Pipetas Pasteur

Para la preparación de columnas de cromatografía de líquidos.

2.3.6, Frascos de Reactivo

Vidrio ámbar, de 2 ml, silanizado antes de su uso.

2.3.7. Evaporador Rotatorio

Buchi/Brinkman RF-121 o equivalente.

2.3.8. Concentrador de Evaporación de Nitrógeno

Evaporador analítico N-EVAP modelo III o manual.

2.3.9. Embudos Separadores

Vidrio, 2 litros.

2.3.10. Cromatógrafo de Gases de Alta Resolución, GC-HHR

2.3.10.1 Horno

Capaz de mantener la columna capilar a la temperatura apropiada de operación ± 1 °C y realizar incrementos programados en temperatura a tasas de al menos 40 °C/minuto.

2.3.10.2 Medidores de Temperatura

Para monitorear la temperaturas ± 1 °C de columna de horno, detector, y los gases de escape.

2.3.10.3 Sistemas de Flujo

Sistema de medición de gas Helio para medir la muestra y flujos de gas carrier.

2.3.10.4 Columnas Capilares

Una columna de sílice fundido, 60 x 0,25 mm de diámetro interior (ID), recubiertas con DB-5 y una columna de sílice fundida, 30m x 0,25 mm ID recubiertas con DB-225. Se puede reemplazar por otros sistemas de columnas siempre que el usuario sea capaz de demostrar, mediante la calibración y realización de controles, que el sistema columna es capaz de cumplir con las especificaciones del punto 6.1.2.2.

2.3.11. Espectrómetro de Masas

Capaz de operar normalmente a una resolución de 1:10.000 con una estabilidad de ± 5 ppm.

2.3.12. Sistema de Datos

Compatible con el espectrómetro de masas y capaz de monitorear al menos cinco grupos de 25 iones.

2.3.13. Balanza Analítica

Para medir con precisión de 0,1 mg.

3. REACTIVOS

3.1. Muestreo

3.1.1. *Filtros*

Filtros de fibra de vidrio, sin aglutinante orgánico, con al menos 99,95 por ciento de eficiencia (<0,05 por ciento de penetración) a partículas de humo de 0,3 micras de dioctyl ftalato.

El ensayo de la eficiencia del filtro se debe llevar a cabo de conformidad con la Norma ASTM D 2986-71 Método D 2986-71 (Reaprobado en 1978) (incorporado por referencia - ver § 60.17).

3.1.1.1 Prelimpieza

Todos los filtros deben limpiarse antes de su uso inicial. Colocar un dedal de extracción de vidrio y 1 g de silica gel y un tapón de lana de vidrio en el aparato Soxhlet, cargue el aparato con tolueno, y recircule por un mínimo de 3 horas. Retire el tolueno y descártelo, pero mantenga la silica gel. Coloque no más de 50 filtros en el dedal sobre la cama de silica gel y llene con la lana de vidrio limpia. Cargue el Soxhlet con tolueno y recircular durante 16 horas. Después de la extracción, permita que el Soxhlet se enfríe, remueva los filtros, y séquelos bajo un flujo de nitrógeno (N₂) limpio. Almacene los filtros en una placa Petri de vidrio sellada con cinta de teflón.

3.1.2. *Resina Adsorbente*

Resina Amberlita XAD-2. Límpiela a fondo antes de su uso inicial.

3.1.2.1 Limpieza

El procedimiento puede llevarse a cabo en un extractor Soxhlet gigante.

Un filtro dedal de vidrio conteniendo una frita extra gruesa se utiliza para la extracción de XAD-2.

La frita se encuentra de 10 a 15 mm por encima de un anillo dentado en la parte inferior del dedal para facilitar el drenaje.

La resina debe ser cuidadosamente retenida en la copa extractora con un tapón de lana de vidrio y un anillo de acero inoxidable, ya que flota en cloruro de metileno.

Este proceso implica la extracción secuencial en el siguiente orden.

Solvente	Procedimiento
Agua	Enjuague inicial: Coloque la resina en un vaso, enjuague una vez con agua, y descarte. Llene con agua, deje reposar de la noche a la mañana, y descarte.
Agua	Extraer con agua por 8 horas.
Metanol	Extraer por 22 horas.
Cloruro de metileno	Extraer por 22 horas
Tolueno	Extraer por 22 horas

3.1.2.2 Secado.

3.1.2.2.1 Columna de Secado

Tubo de Pyrex, de 10,2 cm de diámetro interior (ID) por 0,6 m de largo, con retenes adecuados.

3.1.2.2.2 Procedimiento

El adsorbente debe secarse con gas inerte limpio. Nitrógeno líquido de estándar comercial han demostrado ser una fuente fiable de gas libre de contaminantes orgánicos para grandes volúmenes. Conecte el cilindro de nitrógeno líquido a la columna mediante un tubo largo de cobre limpio, 0,95 cm ID, lo suficientemente largo para ser enrollado y pasar a través de una fuente de calor.

Una fuente de calor puede ser un baño de agua calentada mediante una línea de vapor. La temperatura final del nitrógeno sólo debe estar tibia al tacto y no sobrepasar los 40°C. Se continua fluyendo nitrógeno a través del adsorbente hasta que todo el disolvente residual sea removido.

El caudal debe ser suficiente para agitar suavemente las partículas, pero no tan excesivo como para causar la fractura de ellas.

3.1.2.3 Control de Calidad

El adsorbente debe ser controlado por tolueno residual antes de su uso.

3.1.2.3.1 Extracción

Pesar una muestra de 1,0 g de resina seca en un frasco pequeño, añadir 3 ml de tolueno, tapar el frasco y agitar bien.

3.1.2.3.2 Análisis

Inyectar una muestra 2 μ l del extracto en un cromatógrafo de gases operado bajo las siguientes condiciones:

- Columna: capilar HR-5 de 30mm x 0.25 μ m x 0.25 μ m.
- Gas portador: Helio a razón de 30 ml/min.
- Detector: Detector de ionización de llama operado a una sensibilidad de 4×10^{-11} A/ mV.
- Temperatura Puerto Inyección: 250°C.
- Temperatura Detector: 305°C.
- Temperatura Horno: 30°C por 4 minutos; programado para subir 40°C/minuto hasta alcanzar 250°C; regresar a 30°C después de 17 minutos.

Comparar los resultados del análisis con los resultados de la solución de referencia. Preparar la solución de referencia mediante la inyección de 2,5 ml de cloruro de metileno en 100 ml de tolueno. Esto corresponde a 100 μ g de cloruro de metileno por gramo de adsorbente.

La concentración máxima aceptable es 1000 μ g/g de adsorbente. Si el adsorbente supera este nivel, el

secado debe continuar hasta que el exceso de cloruro de metileno sea eliminado.

3.1.2.4 Almacenamiento

El adsorbente debe usarse dentro de las 4 semanas de haber sido limpiado. Después de la limpieza, este puede almacenarse en un contenedor de boca ancha de vidrio ámbar con tapa con sello de Teflón o colocarlo en uno de los módulos de vidrio adsorbente herméticamente cerrados con tapones de vidrio. Si el adsorbente previamente limpio es comprado en contenedores sellados, debe utilizarse dentro de las 4 semanas después que el sello es abierto.

3.1.3. Lana de Vidrio

Limpieza efectuada por inmersión secuencial en tres alícuotas de cloruro de metileno, secada a 110 °C en horno, y se almacena en un contenedor de vidrio enjuagado con cloruro de metileno con tapa rosca con sello de Teflón.

3.1.4. Agua

Destilada y desionizada y almacenada en un contenedores de vidrio enjuagado con cloruro de con tapa rosca con sello de Teflón.

3.1.5. Sílica Gel

Tipo indicado, mallas 6 a 16. Si se usó previamente, secar a 175 °C (350 °F) durante dos horas. Sílica gel nueva puede utilizarse tal como se ha recibido. Alternativamente, se pueden usar otros tipos de desecantes (equivalentes o mejor), sujeto a la aprobación de la Autoridad competente.

3.2. Recuperación de la Muestra

3.2.1. Acetona

Calidad residuo de pesticida.

3.2.2. Cloruro de Metileno

Calidad residuo de pesticida.

3.2.3. Tolueno

Calidad residuo de pesticida.

3.3. Análisis

3.3.1. Hidróxido de Potasio

Grado ACS, 2% (peso/volumen) en agua.

3.3.2. Sulfato de Sodio

Granulado, grado residuo de pesticida. Purificar antes de su uso mediante enjuague con cloruro de metileno y secado en horno. Almacene el material limpiado en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.3. Acido Sulfúrico

Grado reactivo.

3.3.4. Hidróxido de Sodio

1,0 N. Pesar 40 g de hidróxido de sodio en un matraz volumétrico de 1 l. Diluir a 1 litro con agua.

3.3.5. Hexano

Grado residuo de pesticida.

3.3.6. Cloruro de Metileno

Grado residuo de pesticida.

3.3.7. Benceno

Grado residuo de pesticida.

3.3.8. Acetato de Etilo.

Grado residuo de pesticida

3.3.9. Metanol

Grado residuo de pesticida.

3.3.10. Tolueno

Grado residuo de pesticida.

3.3.11. Nonano

Grado residuo de pesticida.

3.3.12. Ciclohexano

Grado residuo de pesticida.

3.3.13. Alúmina Básica

Grado de actividad 1, de malla 100-200. Antes de usar, activar la alúmina calentándola durante 16 horas a 130 °C. Guardar en un desecador. La alúmina se puede comprar pre-activada y puede ser utilizada tal como se ha recibido.

3.3.14. Silica Gel

Bio-Sil A, de malla 100-200. Antes de usar, activar el silica gel calentándola por lo menos 30 minutos a 180 °C. Después del enfriamiento, enjuagar la silica gel en forma secuencial con metanol y cloruro de metileno.

Calentar la silica gel enjuagada a 50 °C durante 10 minutos, luego aumentar la temperatura gradualmente a 180 °C durante 25 minutos y mantenerlo a esta temperatura durante 90 minutos. Enfriar a temperatura ambiente y almacenar en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.15. Silica Gel Impregnada con Ácido Sulfúrico

Combine 100 g de silica gel con 44 g de ácido sulfúrico concentrado en una botella de vidrio con tapa atornillable y agitar fuertemente. Dispersar los residuos sólidos con un agitador hasta obtener una mezcla uniforme. Guarde la mezcla en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.16. Silica Gel Impregnada con Hidróxido de Sodio

Combine 39 g de 1 N hidróxido de sodio con 100 g de silica gel en una botella de vidrio con tapa atornillable y agitar fuertemente. Dispersar los sólidos con un agitador hasta obtener una mezcla uniforme. Guarde la mezcla en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.17. Carbono/Celite

Combine 10,7 g de carbono AX-21 con 124 g de Celite 545 en una botella de vidrio de 250 ml tapa rosca con sello de Teflón. Agitar la mezcla fuertemente hasta obtener una mezcla uniforme. Conservar en contenedor de vidrio.

3.3.18. Nitrógeno

Extra puro.

3.3.19. Hidrógeno

Extrapuro o de generador de hidrógeno.

3.3.20. Solución Estándar Interno

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetado PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándar internos" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

3.3.21. Solución Estándar Sustituto

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetado PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándares Sustitutos" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

3.3.22. Solución Estándar de Recuperación

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetados PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándar de Recuperación" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

4. PROCEDIMIENTO

4.1. Muestreo

La complejidad de este método es tal que, con el fin de obtener resultados confiables, examinadores y analistas deben estar capacitados y con experiencia con los procedimientos.

4.1.1. Preparación Previa

4.1.1.1 Limpieza de Vidrio

Todos los componentes de vidrio del tren aguas arriba incluido módulo del adsorbente, deben limpiarse según como se

describe en la sección 3A del "Manual de Métodos Analíticos para el Análisis de Plaguicidas en Muestras Humanas y Medioambientales. Especial cuidado se debe tomar en la remoción de los residuos de grasa de sello de silicona en el fondo de las conexiones de vidrio usadas. Cualquier residuo debe ser removido remojando las piezas de vidrio durante varias horas en una solución de ácido crómico antes de la limpieza descrita anteriormente.

4.1.1.2 Trampa Adsorbente

Las trampas deben ser cargadas en una zona limpia para evitar la contaminación. No pueden ser cargadas en terreno.

Llene una trampa con 20 a 40 g de XAD-2. Tras el XAD-2 coloque lana de vidrio y tape firmemente ambos extremos de la trampa. Añadir 100 ul de la solución estándar sustituto (Artículo 3.3.21) a cada trampa.

4.1.1.3 Tren de Muestreo

Se sugiere que todos los componentes se mantengan de acuerdo con el procedimiento descrito en el APTD-0576.

4.1.1.4 Silica Gel

Pesar varias porciones de 200 a 300 g de silica gel en contenedores herméticos lo más cercano a 0,5 g. Registre el peso total de la silica gel más el contenedor, para cada contenedor.

Como alternativa, la silica gel puede ser pesado directamente en su impinger o su soporte de muestreo justo antes del muestreo.

4.1.1.5 Filtro

Revise cada filtro contra la luz en busca de irregularidades, imperfecciones o pincaduras. Empaque los filtros extendidos en un recipiente de vidrio limpio.

4.1.2 Determinaciones Preliminares

Igual que la Sección 4.1.2 del Método CH-5.

4.1.3 Preparación del Tren de Recolección

4.1.3.1 Paso 1

Durante la preparación y montaje del tren de muestreo, mantener todas las aberturas del tren por donde se pueda contaminar, selladas hasta que el muestreo esté a punto de comenzar.

Nota: No use grasa de sellado en las uniones del tren de muestreo

4.1.3.2 Paso 2

Coloque aproximadamente 100 ml de agua en el segundo y tercer impingers, deje el primer y cuarto impingers vacíos, y transferir de sus contenedores aproximadamente 200 a 300 g de silica gel previamente pesada al quinto impinger.

4.1.3.3 Paso 3

Coloque el contenedor de silica gel en un lugar limpio para su utilización posterior en la recuperación de muestra.

Como alternativa, el peso de la silica gel más el quinto impinger puede ser determinado y registrado con una aproximación de 0,5 g y registrar.

4.1.3.4 Paso 4

Monte el tren de muestreo como se muestra en la Figura 23-1.

4.1.3.5 Paso 5

Encienda la bomba de recirculación del módulo adsorbente y el espiral condensador y monitoree la temperatura del gas entrante del módulo. Asegurar la apropiada temperatura del gas sorbente de entrada antes del procedimiento y antes que se inicie el muestreo.

Es muy importante que la temperatura de la resina adsorbente XAD-2 nunca exceda los 50 °C debido a que podría ocurrir descomposición térmica. Durante el ensayo, la temperatura del XAD-2 no debe superar los 20 °C para una eficiente captura de los PCDD's y PCDF's.

4.1.4 Procedimiento de Comprobación de Fugas

Igual que el Método CH-5, Sección 4.1.4.

4.1.5 Operación del Tren de Muestreo

Igual que el Método CH-5, Sección 4.1.5.

4.2. Recuperación de Muestra

El procedimiento de limpieza adecuada comienza tan pronto como la sonda sea retirada de la chimenea al final del período de muestreo. Selle la punta de la boquilla de la sonda de muestreo con cinta de teflón o papel de aluminio. Cuando la sonda pueda ser manejada con seguridad, limpie todo el material particulado exterior cercano a la punta de la sonda.

Retire la sonda del tren y selle ambos extremos con papel de aluminio. Selle la entrada al tren con cinta de teflón, un tapón de lana de vidrio, o papel de aluminio. Transferir la sonda e impinger a la zona de limpieza. Esta área zona debe estar limpia y cerrada a fin de que las posibilidades de perder o contaminar la muestra se reduzcan al mínimo. Fumar, lo cual podrían contaminar la muestra, no debe permitirse en el área de limpieza. Inspeccionar el tren antes y durante el desmontaje y anotar cualquier condición anormal, por ejemplo, filtros rotos, líquidos de color en impinger, etc. Tratar las muestras como sigue:

4.2.1 Contenedor N° 1

Selle el soporte del filtro o retírelo cuidadosamente del porta filtro y colóquelo en su contenedor identificado.

No coloque el filtro en papel de aluminio. Utilice un par de pinzas limpia para manipular el filtro. Si es necesario doblar el filtro, hacerlo de tal forma que el material particulado quede dentro del dobles.

Con cuidado transferir al contenedor cualquier material particulado y fibras de filtro que se adhieran a la junta del filtro, mediante la utilización de un cepillo de cerdas seco de material inerte y una hoja de borde aguzado. Selle el contenedor.

4.2.2. Módulo Adsorbente

Retire el módulo del tren, tape firmemente ambos extremos, etiquételo, cúbralo con papel de aluminio y almacenarlo en hielo para su transporte al laboratorio.

4.2.3. Contenedor N° 2

Recuperar cuantificando el material depositado en la boquilla, líneas de transferencia de la sonda, parte frontal del soporte del filtro, y el ciclón, si se utiliza, primero cepillado mientras se lava tres veces con acetona y luego, enjuagando la sonda tres veces con cloruro de metileno.

Recoja todos los enjuagues en Contenedor N° 2. Enjuague la parte posterior del soporte del filtro tres veces con acetona. Enjuague la línea de conexión entre el filtro y el condensador tres veces con acetona. Remoje la línea de conexión con tres porciones separadas de cloruro de metileno durante 5 minutos cada uno.

Si se utiliza un condensador separado y trampa adsorbente, enjuagar el condensador de la misma manera que la línea de conexión. Recoja todos los enjuagues en el Contenedor N° 2 y marque el nivel del líquido en el recipiente.

4.2.4. Contenedor N° 3

Repita el lavado con cloruro de metileno descrito en la sección 4.2.3 utilizando tolueno como solvente en el enjuague. Recolectar los enjuagues en los contenedores N° 3 y marcar el nivel del líquido en el contenedor.

4.2.5. Agua de Impinger

Medir el líquido en los primeros cuatro impingers con una precisión de 1 ml mediante el uso de una probeta graduada o mediante el pesaje

con balanza con precisión de 0,5 g. Registre el volumen o el peso de líquido presente. Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del gas efluentes. Deseche el líquido después de la medición y registre de volumen o peso.

4.2.6. Silica Gel

Observe el color de la silica gel para determinar si se ha agotado por completo y hacer mención de su condición. Transferir la silica gel del quinto impinger hacia su contenedor original y séllelo.

5. ANÁLISIS

Todo el material de vidrio debe limpiarse como se describe en la sección 3A del "Manual de Métodos Analíticos para el Análisis de Plaguicidas en Muestras Humanas y Medioambientales. Todas las muestras deben extraerse en un plazo de 30 días desde la recolección y analizadas dentro de los 45 días desde la extracción.

5.1. Extracción de Muestra

5.1.1. Sistema de Extracción

Coloque un dedal de extracción (Sección 2.3.4), 1 g de silica gel, y un tapón de lana de vidrio en el aparato Soxhlet, cargue con tolueno el aparato, y recircule por un mínimo de 3 horas.

Retire el tolueno y descártelo, pero mantenga la silica gel. Remueva el dedal de extracción del sistema y colóquelo en un vaso de vidrio para atrapar el enjuague de solvente.

5.1.2. Contenedor N° 1 (Filtro)

Transferir los contenidos directamente al dedal de vidrio del sistema de extracción y extraerlos simultáneamente con la resina XAD-2.

5.1.3. Cartucho Adsorbente

Suspender el módulo adsorbente directamente sobre el dedal de extracción en el vaso de precipitado (ver Sección 5.1.1). La frita de

vidrio del módulo debe estar en posición hacia arriba. Usando pizeta de teflón con tolueno, chorrear la XAD-2 en el dedal sobre la cama de silica gel limpia.

Enjuagar abundantemente el módulo de vidrio capturando el enjuague en el vaso de precipitado que contiene el dedal. Si la resina esta húmeda, la extracción efectiva puede lograrse aflojando el embalaje de la resina en el dedal. Añadir el tapón de lana de vidrio de la resina XAD-2 tapón de lana de vidrio al dedal.

5.1.4. Contenedor N° 2 (Acetona y Cloruro de Metileno)

Concentrar la muestra a un volumen de alrededor de 1 a 2 ml utilizando el aparato evaporador rotatorio a una temperatura inferior de 37 °C. Enjuagar el recipiente de la muestra tres veces con pequeñas porciones de cloruro de metileno y añadir estos enjuagues a la solución concentrada y concentrar aún más hasta casi secar.

Este residuo contiene material particulado removido en el enjuague de la sonda y boquilla del tren de muestreo. Añadir el concentrado al filtro y la resina XAD-2 en el aparato Soxhlet descrito en la Sección 5.1.1.

5.1.5. Extracción

Añadir 100 μ l. de la solución estándar interno (sección 3.3.20) al dedal de extracción que incluya el contenido del cartucho adsorbente, el contenido del recipiente N° 1, y el concentrado de la sección 5.1.4.

Cubra el contenido del dedal de extracción con el tapón de lana de vidrio limpia para prevenir que la resina XAD-2 flote en el depósito del solvente del extractor.

Colocar el dedal en el extractor, y añadir el tolueno contenido en el vaso de precipitado al depósito de solvente. Vierta tolueno adicional para llenar el depósito hasta aproximadamente 2/3 del volumen. Añadir chips de ebullición de Teflón y monte el aparato. Ajuste la fuente de calor para lograr el extractor haga tres ciclos por hora. Extraer la muestra durante 16 horas.

Después de la extracción, permitir que el Soxhlet se enfríe. Transferir el extracto de tolueno y los tres enjuagues de 10 ml al evaporador rotatorio.

Concentrar el extracto aproximadamente a unos 10 ml. En este punto el analista puede elegir dividir la muestra por la mitad. Si es así, dividir la muestra, guarde una mitad para futuros usos, y analizar la otra mitad de acuerdo con los procedimientos de las Secciones 5.2 y 5.3. En uno y otro caso, utilice un concentrador de nitrógeno por evaporación para reducir el volumen de la muestra que se analiza hasta casi secar. Disolver el residuo en 5 ml de hexano.

5.1.6 Contenedor N° 3 (Enjuague de Tolueno)

Añadir 100 μ l. de la solución estándar interno (Sección 3.3.20) al contenido del recipiente. Concentrar la muestra a un volumen de alrededor de 1-5 ml utilizando el aparato evaporador rotatorio a una temperatura inferior de 37 °C. Enjuagar el contenedor de muestras tres veces con pequeñas porciones de tolueno y añadir estos a la solución concentrada concentrar más hasta casi secar.

Analizar el extracto por separado de acuerdo con los procedimientos de la Sección 5.2 y 5.3, pero concentrar la solución en un aparato rotatorio evaporador en lugar de un concentrador de nitrógeno por evaporación.

5.2. Limpieza de Muestra y Fraccionamiento.

5.2.1. Columna de Sílica Gel

Envuelva un extremo de una columna de vidrio, de 20 mm x 230 mm, con lana de vidrio. Agregue en forma secuencial, 1 g de sílica gel, 2 g de sílica gel impregnados de hidróxido de sodio, 1 g de sílica gel, 4 g de sílica gel acidificada, y 1 g de sílica gel. Lavar la columna con 30 ml de hexano y descarte. Añadir el extracto de la muestra, se disuelve en 5 ml de hexano a la columna con dos enjuagues adicionales de 5 ml. Eluir la columna con otros 90 ml de hexano y retener todo el efluente. Concentrar esta solución a un volumen de alrededor de 1 ml utilizando el concentrador de evaporación de nitrógeno (Sección 2.3.8).

5.2.2. Columna de Alúmina Básica

Reducir una pipeta Pasteur desechables de 25 ml a unos 16 ml. Envuelva la parte inferior con lana de vidrio y 12 g de alúmina básica. Transferir el extracto de concentrado de la columna de sílica gel hacia la parte superior de la columna básica de alúmina y eluir la columna en forma secuencial con 120 ml de cloruro de metileno al 0,5% en hexano

seguido por 120 ml de cloruro de metileno al 35% en hexano. Descartar los primeros 120 ml del eluido. Recolectar el segundo eluido de 120 ml y concentrarlo hasta alrededor de 0,5 ml usando el concentrador por evaporación de nitrógeno.

5.2.3. Columna de AX-21 Carbón / Celite 545

Quite 0,5 de pulgada de la parte inferior de la punta de una pipeta Pasteur desechable de 9 ml. Inserte un disco de filtro de fibra de vidrio o tapón de lana de vidrio en la parte superior de la pipeta a 2,5 cm del estrechamiento. Añadir suficiente mezcla de carbono / celite para formar una columna de 2 cm (marca de 0,6 ml de la columna).

Tapar con un tapón de lana de vidrio. En algunos casos el carbón fino del AX-21 puede escurrir a través del tapón de lana de vidrio y entrar en la muestra. Esto puede evitarse mediante la adición de un tapón de celite a la salida final de la columna. Enjuague la columna en forma secuencial con 2 ml de benceno al 50% en acetato de etilo, 1 ml de cloruro de metileno al 50% en una mezcla de ciclohexano, y 2 ml de hexano. Desechar estos enjuagues. Transferir, el concentrado en 1 ml de hexano de la columna de alúmina básica al de carbono/celite usando un enjuague de 1 ml de hexano. Eluir la columna en forma secuencial con 2 ml de cloruro de metileno al 50% en hexano y 2 ml de benceno al 50% en acetato de etilo y descartar los efluentes. Invertir la columna y eluir en la dirección opuesta con 13 ml de tolueno. Recoger este efluente.

Concentrar el efluente en un evaporador rotatorio a 50°C a alrededor de 1 ml. Transferir el concentrado a un Reacti-vial usando un enjuague de tolueno y concentrar a un volumen de 200 µl utilizando una corriente de N₂. Guarde el extracto a temperatura ambiente, protegido de la luz, hasta que se realice el análisis.

5.3. Análisis

Analizar la muestra con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), utilizando los parámetros instrumentales descritos en las Secciones 5.3.1 y 5.3.2.

Inmediatamente antes del análisis, añadir una alícuota 20 µl de la solución estándar de recuperación de la Tabla 1 a cada muestra. Una alícuota 2 µl del extracto se inyecta en el GC. Los extractos de muestras son primero analizados utilizando la columna capilar DB-5 para determinar la concentración de cada isómero de PCDD's y PCDF's (tetra a octa).

Si se detecta dibenzofuranos tetraclorinados en este análisis, entonces analizar otra alícuota de la muestra en una corrida separada, utilizando la columna BD-225 para medir el isómero 2,3,7,8 tetracloro dibenzofurano.

Otros sistemas de columna pueden utilizarse, siempre que el usuario sea capaz de demostrar que usando chequeos de calibración y rendimiento el sistema de columna está en condiciones de cumplir las especificaciones del punto 6.1.2.2.

5.3.1. Condiciones de Funcionamiento del Cromatógrafo de Gases

5.3.1.1 Del Inyector

Configurado para columna capilar, sin costura, 250 °C.

5.3.1.2 Gas Portador

Helio, 1-2 ml/minuto.

5.3.1.3 Horno

Inicialmente a 150°C. Aumento de al menos 40 °C/minuto hasta 190 °C y luego de °C/minuto hasta llegar a los 300 °C.

5.3.2 Espectrómetro de Masas de Alta Resolución

5.3.2.1 Resolución

10.000 m/e.

5.3.2.2 Modo de Ionización

Impacto de electrones.

5.3.2.3 Temperatura de Fuente

Temperatura de 250 °C.

5.3.2.4 Modo de Monitoreo

Monitoreo selectivo de iones. Una lista de los diversos iones que se debe monitorear se presenta en la Tabla 3.

5.3.2.5 Criterios de Identificación

Los siguientes criterios deben usarse para la caracterización de dibenzodioxinas policlorinadas y dibenzofuranos.

1. La integración de la razón de abundancia de iones (M/M+2 o M+2/M+4) debe estar dentro del 15% del valor teórico. El rango de la razón aceptable de abundancia de iones (+15%) para la identificación de compuestos que contienen cloro son dados en la Tabla 4.
2. El tiempo de retención de los analitos debe estar dentro de 3 segundos del correspondiente patrón interno etiquetado ^{13}C o estándar sustituto.
3. Los iones monitoreados, mostrados en la Tabla 3 para un determinado analito, deben llegar a su máximo dentro de 2 segundos cada uno.
4. La determinación de isómeros específicos que no tienen su correspondiente estándar etiquetado ^{13}C se hace por comparación con el tiempo relativo de retención (RRT) del analito al más cercano tiempo de retención del estándar interno con la referencia al RRT's comparable encontrado en la calibración continua (es decir, dentro de 0,005 unidades RRT)
5. La relación señal/ruido para todos los iones monitoreados deben ser mayores que 2,5.
6. La confirmación de 2,3,7,8-TCDF deberá satisfacer todos los criterios de identificación arriba mencionados.
7. Para la identificación de PCDF's, ninguna señal debe ser encontrada en los correspondientes canales de PCDPE.

5.3.2.6 Cuantificación

Las áreas de los picos de los dos iones monitoreados para cada analito son sumadas para dar la respuesta total para cada analito. Cada estándar interno es usado para cuantificar los PCDD's o PCDF's nativos en sus series homólogas. Por ejemplo, el $^{13}\text{C}_{12}$ 2,3,7,8 tetra clorados dibenzodioxinas se utiliza para calcular las concentraciones de todos los otros isómeros tetra clorados. Las recuperaciones de los estándares internos tetra y penta son calculados utilizando el $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4

TCDD. Las recuperaciones de los estándares internos hexa a octa son calculadas utilizando $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,7,8,9 HxCDD. Recuperaciones de estándares sustitutos son calculadas utilizando el correspondiente homólogo del estándar interno.

6. CALIBRACIÓN

Igual que el Método CH-5 con las siguientes adiciones:

6.1. Sistema GC/MS

6.1.1. *Calibración Inicial*

Calibrar el sistema GC/MS utilizando el conjunto de cinco estándares mostrados en la Tabla 2. La desviación estándar relativa para el factor de respuesta media para cada uno de los analitos no etiquetados (Tabla 2) y de los estándares internos y sustituto debe ser menor o igual que los valores de de la Tabla 5. La relación señal/ruido para la señal presente del GC en cada perfil de corriente de iones seleccionado debe ser mayor que o igual a 2,5. La razón de abundancia de iones deberá estar dentro de los límites de control de la Tabla 4.

6.1.2. *Comprobación Diaria del Rendimiento*

6.1.2.1 Comprobación de Calibración

Inyectar un μl de la solución Número 3 de la Tabla 2. Calcular el factor de respuesta relativa (FRR) para cada compuesto y comparar cada FRR con el correspondiente FRR promedio obtenido durante la calibración inicial. El rendimiento del analizador es aceptable si los RRF's medidos para los compuestos etiquetados y no etiquetados para las corridas diarias están dentro de los límites de los valores medios mostrados en la Tabla 5. Además, la razón de abundancia de iones deberá estar dentro de los límites de control permitidos mostrados en la Tabla 4.

6.1.2.2 Comprobación de la Columna de Separación

Inyectar una solución de una mezcla de PCDD's y PCDF's con resolución documentada entre 2,3,7,8-TCDD y otros TCDD

isómeros. La resolución se define como el valle entre los picos el cual es inferior al 25% del más bajo de los dos picos. Identificar y registrar las ventanas del tiempo de retención para cada serie homóloga. Realizar una comprobación de resolución similar a la columna de confirmación para documentar la resolución entre 2,3,7,8 TCDF y otros isómeros TCDF.

6.2. Bloqueos de Canales

Configurar el bloqueo de canales en el espectrómetro de masas tal como se especifica en la Tabla 3. Monitorear los canales de chequeo de control de calidad especificados en la Tabla 3 para verificar la estabilidad del instrumento de durante el análisis.

7. CONTROL DE CALIDAD

7.1. Comprobación de la Eficiencia de Recolección del Tren de Muestreo

Añadir 100 µl del estándar sustituto de la Tabla 1 al cartucho adsorbente de cada tren antes de recolectar las muestras de terreno.

7.2. Porcentaje de Recuperación del Estándar Primario

Un grupo de nueve carbonos etiquetados PCDD's y PCDF's representando los tetra a octaclorinados homólogos, se añade a cada muestra antes de la extracción.

El papel del estándar interno es cuantificar los PCDD's y PCDF's nativos presentes en la muestra, así como determinar la eficiencia global del método.

Las recuperaciones de los estándares internos deben estar entre el 40% y el 130% para los compuestos tetra a hexaclorinados, mientras que el rango es de 25% a 130% para los hepta y octaclorinados homólogos.

7.3. Recuperaciones de Estándar Sustituto

Los cinco compuestos sustitutos de la Tabla 2 son añadidos a la resina en el cartucho de muestra adsorbente antes que la muestra es recolectada. Las recuperaciones de estándar sustituto son medidas en relación con los estándares internos y son una medida de la eficiencia de recolección. Ellas no son utilizadas para medir los PCDD's y PCDF's nativos.

Todas las recuperaciones deben estar entre el 70% y el 130%. La escasa recuperación para todos los sustitutos puede ser un indicio de rotura en el tren de muestreo.

Si la recuperación de todos los estándares está por debajo del 70%, las corridas de muestreo deben ser repetidas. Como alternativa, las corridas de muestreo no tienen que ser repetidas si los resultados finales se dividen por la fracción del sustituto recuperado.

Recuperaciones escasos compuestos sustitutos aislados, no debe ser motivo para rechazar toda una serie de muestras.

7.4. Aseguramiento de Calidad Enjuague de Tolueno

Informe sobre los resultados del aseguramiento de calidad del enjuague de tolueno separadamente del total de muestra capturada. No añadir a la muestra total.

8. ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

8.1. Aplicabilidad

Cuando el método se utiliza para analizar las muestras para demostrar el cumplimiento de la regulación de una fuente de emisión, se debe analizar una muestra de auditoría sujeta a disponibilidad.

8.2. Procedimiento de Auditoría

Analizar una muestra de auditoría con cada grupo de muestras tomadas. La muestra de auditoría contiene tetra a octo isómeros de PCDD y PCDF. Simultáneamente analizar la muestra de auditoría y un grupo de muestras tomadas de la misma manera para evaluar la técnica del analista y los

estándares de preparación. El mismo analista, reactivos analíticos y sistema analítico deben utilizarse tanto para las muestras obtenidas y muestra de auditoría proveniente de la Autoridad Competente.

8.3. Resultados de Auditoría

Calcular la concentración de la muestra de auditoría de acuerdo al procedimiento de cálculo entregado en las instrucciones de auditoría incluidas en muestra de auditoría. Complete los datos de la concentración de la muestra de auditoría y el nombre del analista en el formulario de respuesta de auditoría que viene incluida con las instrucciones del procedimiento de auditoría.

Todos los procedimientos, instructivos y registros del Sistema de Aseguramiento de Calidad deben 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.

En el análisis de dioxinas que no se realiza en Chile ni en la región, se enviarán las muestras, según protocolo, a laboratorios acreditados que están sometidos a la normativa de calidad ISO 17025.

9. CÁLCULOS

Igual que el Método CH-5, Sección 6 con los siguientes adicionales:

9.1. Nomenclatura

A_{ai} = Integrada de corriente de iones del ruido en el tiempo de retención del analito.

A^*_{ci} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en el estándar de calibración.

A_{cij} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto i en la $j^{\text{és}}$ calibración estándar.

A^*_{cij} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en la $j^{\text{és}}$ calibración estándar.

A_{csi} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto sustituto i en el estándar de calibración.

A_i = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto i en la muestra.

A^*_i = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en la muestra.

A_{rs} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar recuperado.

A_{si} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto sustituto i en la muestra.

C_i = Concentración de PCDD o PCDF i en la muestra, pg/m^3 .

C_T = Concentración Total de PCDD's o PCDF's en la muestra, pg/m^3 .

m_{ci} = Masa del compuesto i en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m^*_{ci} = Masa del compuesto etiquetado i en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m^*_i = Masa del estándar interno i añadido a la muestra, pg .

m_{rs} = Masa del estándar recuperado en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m_s = Masa del compuesto sustituto en la muestra a ser analizada, pg .

m_{si} = Masa del compuesto sustituto i en el estándar de calibración, pg .

RRF_i = Factor de respuesta relativa para el compuesto i .

RRF_{rs} = Factor de respuesta de recuperación estándar.

RRF_s = Factor de respuesta compuesto sustituto.

$V_{m(\text{std})}$ = Volumen de muestreo medido en corridas, dscm .

9.2. Factor de Respuesta Relativa Promedio

Ecuación 23-1

$$RRFi = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{A_{cij} m^*_{ci}}{A^*_{cij} m_{ci}}$$

9.3. Concentración de los PCDD's y PCDF's

Ecuación 23-2

$$C_i = \frac{m_i^* A_i}{A_i^* RRF_i V_{mstd}}$$

9.4. Factor de Respuesta de Recuperación Estándar

Ecuación 23-3

$$RRF_{rs} = \frac{A_{ci}^* m_{rs}}{A_{rs} m_{ci}^*}$$

9.5. Recuperación del Estándar Interno (R*)

Ecuación 23-4

$$R^* = \frac{A_i^* m_{rs}}{A_{rs} RRF_{rs} m_i} \times 100$$

9.6. Factor de Respuesta Compuesto Sustituto

Ecuación 23-5

$$RRF_s = \frac{A_{ci}^* m_{si}}{A_{csi} m_{ci}^*}$$

9.7. Recuperación de Compuesto Sustituto (Rs)

Ecuación 23-6

$$R_s = \frac{A_{si} m_i^*}{A_i^* RRF_s m_s} \times 100$$

9.8. Límite Mínimo Detectable (DL)

Ecuación 23-7

$$MDL = \frac{2,5 A_i m_i^*}{A_{ci} RRF_i}$$

9.9. Concentración Total de PCDD's y PCDF's en la Muestra

Ecuación 23-8

$$C_T = \sum_{i=1}^n C_i$$

Cualquier PCDDs o PCDFs que sean reportados como no detectables (por debajo del DL) deben ser contados como cero para el propósito de calcular la concentración total de PCDDs y PCDFs en la muestra.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. American Society of Mechanical Engineers. Sampling for the Determination of Chlorinated Organic Compounds in Stack Emissions. Prepared for U.S. Department of Energy and U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC. December 1984. 25 p.
2. American Society of Mechanical Engineers. Analytical Procedures to Assay Stack Effluent Samples and Residual Combustion Products for Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF). Prepared for the U.S. Department of Energy and U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. December 1984. 23 p.
3. Thompson, J. R. (ed.). Analysis of Pesticide Residues in Human and Environmental Samples. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. 1974.

4. Triangle Laboratories. Case Study: Analysis of Samples for the Presence of Tetra Through Octachloro-p-Dibenzodioxins and Dibenzofurans. Research Triangle Park, NC. 1988. 26 p.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Method 8290 - The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofurans by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. Washington, DC. SW-846.

TABLA 23-1. Composición de la Fortificación de Muestra y Recuperación de Solución Estándar

Analito	Concentración (pg/μl).
<u>Estándar Interno</u>	
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100
<u>Estándar Sustituto</u>	
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100
<u>Recuperación Estándar</u>	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100

TABLA 23-2. Composición de la Solución Interna de Calibración

Compuesto	Solución No.	Concentraciones (pg/μl)				
		1	2	3	4	5
<u>Analitos no Etiquetados</u>						
2,3,7,8-TCDD		0.5	1	5	50	100
2,3,7,8-TCDF		0.5	1	5	50	100
1,2,3,7,8-PeCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,6,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		2.5	5	25	250	500
OCDD		5.0	10	50	500	1000
OCDF		5.0	10	50	500	1000

TABLA 23-2. (Continuación)

Compuesto	Solución No.	Concentraciones (pg/µl)				
		1	2	3	4	5
<u>Estándares Internos</u>						
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD		200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		100	100	100	100	100
 <u>Estándar Sustituto</u>						
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		60	80	100	120	140
 <u>Recuperación Estándar</u>						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		100	100	100	100	100

TABLA 23-3: Composiciones Elementales y Masa Exacta de los Iones Monitoreados por Espectroscopia de Masa de Alta Resolución Para PCDD's y PCDF's

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
2	292,9825	LOCK	C ₇ F ₁₁	PFK
	303.9016	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF
	305.8987	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ³⁷ O	TCDF
	315.9419	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF (S)
	317.9389	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO	TCDF (S)
	319.8965	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ ClO ₂	TCDD
	321.8936	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO ₂	TCDD
	327.8847	M	C ₁₂ H ₄ ³⁷ Cl ₄ O ₂	TCDD (S)
	330.9792	QC	C ₇ F ₁₃	PFK
	331.9368	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O ₂	TCDD (S)
	333.9339	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ³⁷ ClO ₂	TCDD (S)
	339.8597	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF
	341.8567	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF
	351.9000	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF (S)
	353.8970	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF (S)
	355.8546	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO ₂	PeCDD
	357.8516	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD
	367.8949	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO ₂	PeCDD (S)
	369.8919	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD (S)
	375.8364	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDPE
	409.7974	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	HpCPDE
3	373.8208	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF
	375.8178	M+4	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HxCDF
	383.8639	M	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ O	HxCDF (S)
	385.8610	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF (S)
	389.8157	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDD

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
	391.8127	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	HxCDD
	392.9760	LOCK	C_9F_{15}	PFK
	401.8559	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD (S)
	403.8529	M+4	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O$	HxCDD (S)
	445.7555	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDPE
	430.9729	QC	C_9F_{17}	PFK
4	407.7818	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF
	409.7789	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O$	HpCDF
	417.8253	M	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_7O$	HpCDF (S)
	389.8157	M+2	$C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD
	391.8127	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	HxCDD
	392.9760	LOCK	C_9F_{15}	PFK
	401.8559	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD (S)
	403.8529	M+4	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O$	HxCDD (S)
	445.7555	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDPE
	430.9729	QC	C_9F_{17}	PFK
	407.7818	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF
	409.7789	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O$	HpCDF
	417.8253	M	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_7O$	HpCDF (S)
	419.8220	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF (S)
	423.7766	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	HpCDD
	425.7737	M+4	$C_{12}H_{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	HpCDD
	435.8169	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	HpCDD (S)
	437.8140	M+4	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	HpCDD (S)
	479.7165	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_7^{37}Cl_2O$	NCPDE
	430.9729	LOCK	C_9F_{17}	PFK
	441.7428	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO$	OCDF
	443.7399	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDF
	457.7377	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	OCDD

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
	459.7348	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	OCDD
	469.7779	M+2	$^{13}C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	OCDD (S)
	471.7750	M+4	$^{13}C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	OCDD (S)
	513.6775	M+4	$C_{12}^{35}Cl_8^{37}Cl_2O_2$	DCDPE
	442.9728	QC	$C_{10}F_{17}$	PFK

Las siguientes masas nucleares fueron usadas: H= 1,007825 O= 15,994914
C=12,000000

$^{35}Cl = 34,968853$ $^{13}Cl = 13,003355$ $^{37}Cl = 36,965903$ F=18,9984 S = Estándar etiquetado

QC= Ion seleccionado por sensibilidad de monitoreo instrumental durante el análisis por GC/MS

TABLA 23-4: Rangos Aceptables Para Razon de Abundancia de Ión de PCDD's Y PCDF's

Número de Átomos de Cloro	Tipo de Ión	Razón Teórica	Límites de Control		
			Menor		Superior
4	M/M+2	0.77	0.65	0.89	
5	M+2/M+4	1.55	1.55	1.32	1.78
6	M+2/M+4	1.24	1.24	1.24	1.43
6 ^a	M/M+2	0.51	0.43	0.59	
7 ^b	M/M+2	0.44	0.37	0.51	
7	M+2/M+4	1.04	1.04	0.88	1.20
8	M+2/M+4	0.89	0.89	0.76	1.02

^a Usado solo para ¹³C-HxCDF.

^b Usado solo para ¹³C-HpCDF.

TABLA 23-5: Requerimientos Mínimos Para Factor de Respuesta de Calibración Inicial y Diaria

Compuesto	Factor de Respuesta Relativa	
	Calibración Inicial Diaria RSD	Calibración % Diferencia
<u>Analitos no Etiquetados</u>		
2,3,7,8-TCDD	25	25
2,3,7,8-TCDF	25	25
1,2,3,7,8-PeCDD	25	25
1,2,3,7,8-PeCDF	25	25
2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
1,2,4,5,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	25
1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	25
OCDD	25	25
OCDF	30	30
<u>Estándares Interno</u>		
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -OCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	30	30

TABLA 23-5. Continuación

Compuesto	Factor de Respuesta Relativa	
	Calibración Inicial Diaria RSD	Calibración % Diferencia
<u>Estándar Sustituto</u>		
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	25

METODO CH-0030 - MUESTREO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

1. PRINCIPIO Y APLICACIÓN

1.1. Principio

1.1.1 Constituyentes

Este método describe la recolección de los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles (POHCs), del gas efluente de chimenea de incineradores de residuos peligrosos.

Para efectos de definición, los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles POHCs son aquellos con punto de ebullición menor a 100°C. Si el punto de ebullición de un POHC de interés es menor de 30°C, el POHC puede descomponer el sorbente bajo la condición del procedimiento de recolección de la muestra.

1.1.2 Recolección

Aplicaciones de terreno para POHCs de este tipo deben ser respaldadas por datos de laboratorio los cuales demuestren la eficiencia del tren de muestreo de orgánicos volátiles (VOST), para recolectar POHCs con puntos de ebullición menores a 30°C. Esto puede requerir usar volúmenes reducidos de muestra recolectada a tasas de flujo entre 250 a 500 ml/min.

Muchos productos que ebullen a más de 100°C (por ejemplo Clorobenceno), pueden también ser eficientemente recolectados y analizados usando este método.

La eficiencia de recolección del tren de muestreo de orgánicos volátiles (VOST), para estos compuestos debe ser demostrada, cuando sea necesario, por datos de laboratorio del tipo descrito arriba.

1.1.3 Tren de Muestreo Volátiles Rápidos

Este método utiliza una muestra de 20 litros del efluente de gas conteniendo los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles POHCs, el cual es sacado del efluente de una fuente a una tasa de 1 l/min., usando una sonda de vidrio y un tren de muestreo de orgánicos volátiles. (La operación del tren de muestreo de orgánicos volátiles bajo estas condiciones han sido denominados trenes de muestreo de orgánicos volátiles rápidos).

El flujo de gas es enfriado a 20°C, haciéndolo pasar a través de un condensador de agua fría y los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles son recolectados en un par de trampas de resina sorbente. La primera trampa de resina (trampa del frente), contiene aproximadamente 1.6 gramos de Tenax y la segunda (trampa trasera) aproximadamente 1 gramo de Tenax y 1 gramo de carbón de petróleo (Lot 104 SKG o equivalente), en relación 3:1 en volumen.

Un total de seis pares de trampas de absorbente pueden ser usadas para recolectar los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles del flujo de gas efluente.

1.1.4 Tren de Muestreo Volátiles Lentos

Un grupo alternativo de condiciones para recolección de muestras ha sido utilizado.

Este método involucra la recolección de una muestra con volumen de 20 litros o menos a una tasa de flujo menor. (La operación del tren de muestreo de orgánicos volátiles bajo estas condiciones han sido referidos como trenes de muestreo de orgánicos volátiles lentos).

Este método ha sido utilizado para recolectar 5 litros de muestra (0.25 litros por minuto durante 20 minutos) o 20 litros de muestra (0.5 litros por minuto durante 40 minutos) en cada par de cartuchos de absorbente. Volúmenes menores de muestra recolectada a menores tasas de flujo deben ser considerados cuando los puntos de ebullición de los principales constituyentes orgánicos peligrosos de interés están por debajo de los 35°C. Un total de seis pares de trampas de absorbente pueden ser usadas para recolectar los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles del flujo de gas efluente.

1.1.5 Análisis

El análisis de las trampas es llevado a cabo por desorción térmica de purga y atrapamiento por cromatografía de gas / espectrometría de masa (ver método 5040). El tren de muestreo de orgánicos volátiles es diseñado para ser operado a 1 l/min. Con reemplazo de trampas cada 20 minutos para un tiempo total de muestreo de 2 horas.

Las trampas puede ser analizadas separadamente o combinadas en una trampa para mejorar el límite de detección. Aún cuando, mayores tasa de flujos y tiempos de muestreo son aceptados.

Recientes experiencias han mostrado que cuando menos de la capacidad mínima de detección es requerida, es aceptable y probablemente preferible operar el tren de muestreo de orgánicos volátiles a 0.5 l/min. para un total de tres periodos de 40 minutos. Esto mantiene el periodo de 2 horas de muestreo, pero reduce el número de cambio de cartuchos en terreno así como del número de análisis requeridos.

1.2. Aplicación

1.2.1. Cálculo de Eficiencia de Destrucción y Remoción

Este método es aplicable a la determinación de los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles (POHCs), en efluente de gas en chimeneas de incineradores de residuos peligrosos.

Este método está diseñado para usarse en el cálculo de eficiencia de destrucción y remoción (DRE), para los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles y para poder determinar cuales valores de eficiencia de destrucción y remoción para remover los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles (POHCs), son iguales o mayores que 99.99%.

1.2.2. Límite de Detección

La sensibilidad de este método es dependiente del nivel de interferentes en la muestra y de la presencia de niveles detectables de los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles en los blancos. Los LD para cada compuesto orgánico volátil debe ser calculado experimentalmente de acuerdo a normas de validación vigente.

El valor del límite de detección de este método es de 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ng/l) del flujo de gas, para permitir el cálculo de la eficiencia de destrucción y remoción (DRE) igual o mayor que 99.99% para los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles que pueden estar presente en la corriente de desechos en concentraciones de 100 ppm.

El extremo superior del rango de aplicación de este método está limitado por el traspaso de los principales constituyentes orgánicos peligrosos volátiles en el absorbente de las trampas usadas para recolectar la muestra.

Datos desarrollados en laboratorio han demostrado un rango de 0.1 a 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ng/l) para constituyentes orgánicos peligrosos volátiles específicos recolectados en un par de trampas absorbentes usando un volumen de muestra total de 20 litros o menos (ver párrafo 1.1.4)

1.2.3. Personal

Este método se recomienda sea usado sólo por personal con experiencia en muestreo y por químicos analistas con experiencia o bajo supervisión de personal con tal calificación, cuya competencia debe ajustarse a los procedimientos de calidad de la norma ISO 17025.

1.2.4. Interferencias

Las interferencias aparecen primariamente de la contaminación basal (background) en las trampas absorbentes previo o con posterioridad al uso en la recolección de la muestra. Muchas interferencias potenciales pueden deberse a exposición de los materiales absorbentes a vapores solventes previo su montaje y exposición a concentraciones considerables de constituyentes orgánicos peligrosos volátiles en el aire ambiental de las instalaciones de incineración de residuos sólidos.

1.2.5. Contaminación

Para evitar o minimizar al menor nivel de contaminación los componentes del tren con constituyentes orgánicos peligrosos volátiles, se debe tener cuidado de evitar contacto con todas las superficies interiores o componentes del tren con materiales orgánicos sintéticos (por ejemplo: solventes orgánicos, lubricantes y grasas sellantes), y los componentes del tren debe ser cuidadosamente limpiados y acondicionados de acuerdo a los procedimientos descritos en este protocolo.

2.0 INSTRUMENTOS

2.1. Tren de Muestreo de Orgánicos Volátiles

Un diagrama esquemático de los principales componentes del Tren de Muestreo de Orgánicos Volátiles (TMOV), se muestra en la figura 1 y un diagrama de una versión aceptada de TMOV se muestra en la figura 2. El TMOV consiste en una sonda recubierta en vidrio seguida de una válvula de aislamiento, un condensador de vidrio con agua fría, un cartucho absorbente conteniendo Tenax (1.6 g), un impinger vacío para remover condensables, un segundo condensador de vidrio con agua fría, un segundo cartucho absorbente conteniendo Tenax y carbón de petróleo (1 g de cada uno aproximadamente en 3:1 del volumen), un tubo de silica gel secante, un rotámetro calibrado, una bomba de muestreo y un medidor de gas seco.

La presión del gas durante el muestreo y la prueba de fugas es monitoreada por un medidor de presión el cuales está ubicado en el tren de muestreo después del tubo de silica gel. Los componentes del tren de muestreo son descritos abajo.

2.1.1. Sonda

La sonda debe estar hecha de acero pulido cubierto en su interior con borosilicato o cristal de cuarzo. La temperatura de la sonda debe ser mantenida sobre los 130°C, pero baja lo suficiente para asegurar una temperatura en la resina de 20°C.

Enfriar la sonda con agua fría puede ser necesario a temperaturas elevadas en la chimenea para proteger la sonda y cumplir con los requerimientos anteriores.

La recolección de la muestra isocinéticamente no es un requisito para el uso de TMOV ya que los compuestos de interés, en le punto de muestreo, están en la fase de vapor.

2.1.2. Válvula de Aislamiento

La válvula de aislación debe ser una llave de paso sin grasa con barril de vidrio y conexión de teflón deslizante(ACE 8193 o equivalente)

2.1.3. Condensadores

Los condensadores (ACE 5979-14 o equivalente) deben ser de capacidad suficiente para enfriar el flujo de gas a 20°C o menos, previo a pasar a través del primer cartucho de absorbente. La conexión superior de los condensadores deben ser capaces de mantenerse libres de fugas y, de mantener un sello al vacío sin usar grasas sellantes.

2.1.4. Cartuchos Absorbentes

2.1.4.1 Configuración de los Cartuchos Absorbentes

El cartucho de solvente utilizado para el VOST puede ser utilizado en cualquiera de las dos configuraciones:

- La configuración interior-exterior (I/O) en la cual el cartucho es sostenido dentro de un tubo de vidrio exterior en un portador de metal.
- La configuración de interior-interior (I/I) en la cual sólo un tubo de vidrio se utiliza, con o sin portador de metal.

En cualquiera de los casos, el paquete absorbente será el mismo.

2.1.4.1.1 Primer Cartucho Absorbente

El primero de un par de cartuchos de absorbente se deben envasar con aproximadamente 1,6 g de resina Tenax GC y el segundo cartucho se debe envasar con Tenax GC y carbón a base de petróleo (3:1 en volumen, aproximadamente 1 g de cada una).

2.1.4.1.2 Segundo Cartucho Absorbente

El segundo cartucho de absorbente se envasar de modo que la muestra de gas pase primero a través de la capa de Tenax y luego a través de la capa de carbón.

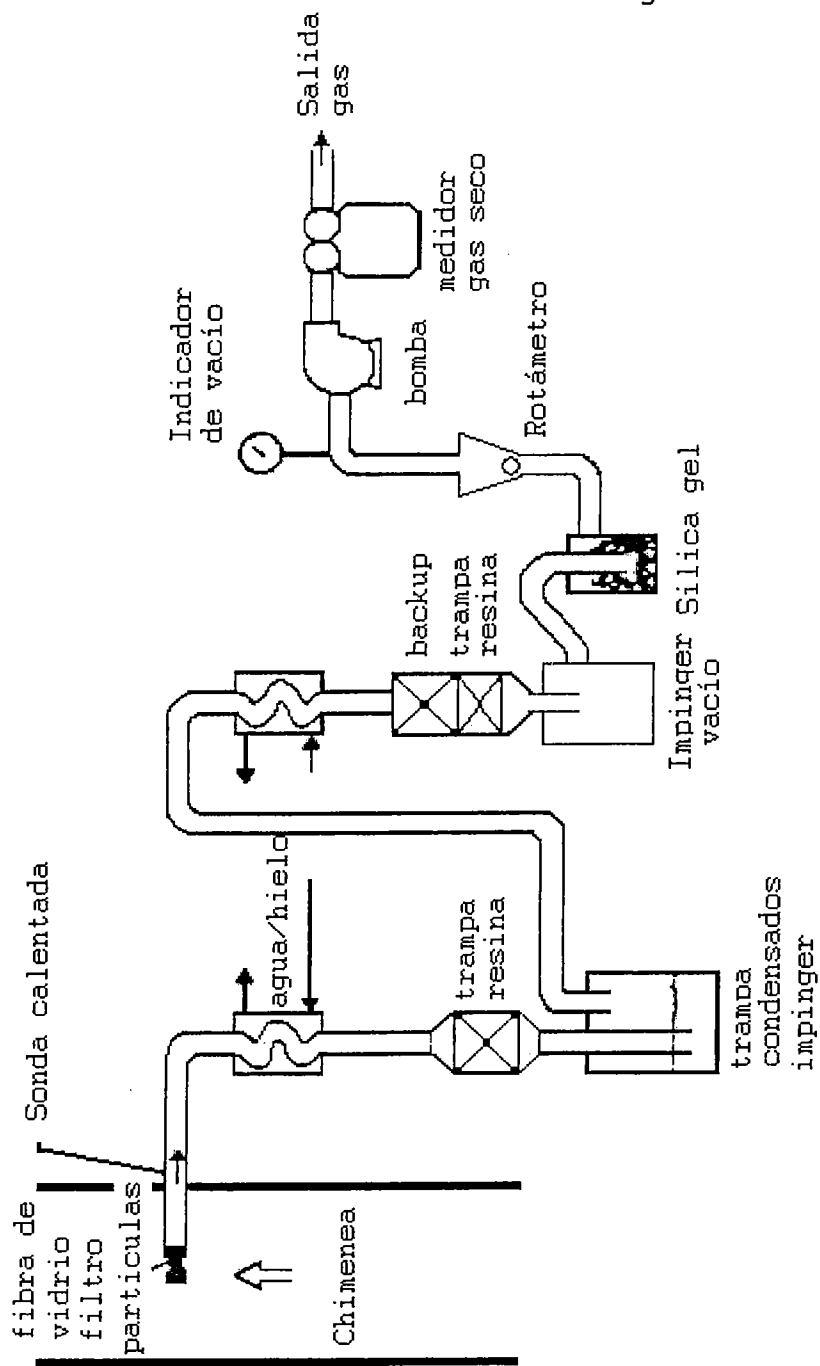


Figura 1. Esquema del Tren de Muestreo de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOST)

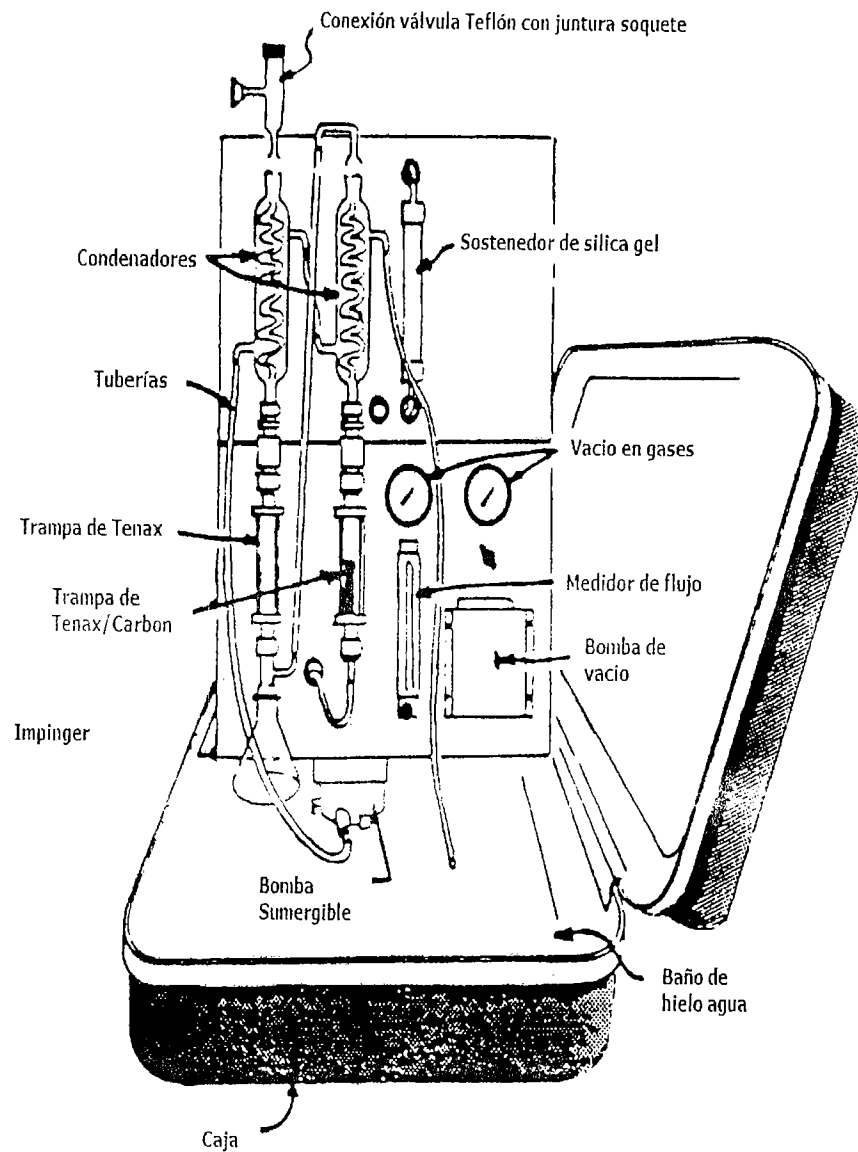


Figura 2. Tren de Muestreo de Orgánicos Volátiles (VOST)

2.1.4.2 Materiales de los Cartuchos Absorbentes

Los cartuchos absorbentes deberían estar en tubos de vidrio con dimensiones aproximadas de 10 cm por 1,6 cm. Los dos diseños aceptables (I/O, I/I) para los cartucho absorbentes se describen en más detalle a continuación.

2.1.4.2.1 Cartucho Absorbente Tipo Interior /Interior:

Un diagrama de cartucho absorbente I/I se muestra en la Figura 3. Este cartucho es un tubo de vidrio (10 cm por 1,6 cm) que tiene los extremos reducidos en tamaño para alcanzar 1/4 o 3/8 de pulgada. Swagelok o Cajón de gas adaptado.

La resina se mantiene en su lugar con lana de vidrio en cada extremo de la capa de resina. Las cantidades de cada tipo de material absorbente utilizado en el diseño I/I son las mismas que para el diseño I/O.

Tapas de rosca se colocan en el cartucho absorbente después de cargarlo con absorbentes para protegerlo de la contaminación durante el almacenamiento y el transporte.

2.1.4.2.2 Cartucho Absorbente Tipo Interior/Exterior:

Un diagrama de un cartucho absorbente I/O se muestra en la Figura 4. En este diseño los materiales absorbentes se mantienen en el tubo de vidrio con una pantalla de malla fina de acero inoxidable y un Clip tipo C. El tubo de vidrio se coloca luego dentro de un tubo de vidrio de diámetro grande y se mantiene en su lugar utilizando anillos O´rings de Viton.

El objetivo del tubo de vidrio de fuera es proteger el exterior del contenedor de la resina de la contaminación. Los dos tubos de vidrio se mantienen en una cápsula de acero inoxidable, donde los extremos de los tubos de vidrio son mantenidos en su lugar por O´rings de Viton colocadas en ranuras en cada extremo de la pieza de metal.

Las tres barras cilíndricas son aseguradas en una de las piezas de metal del extremo y atadas a la otra pieza del

extremo utilizando tuercas estriadas, sellando así el tubo de vidrio dentro de la cápsula sostenedora. Las piezas de los extremos son afianzadas con una tuerca de rosca en la cual una tapa de rosca final es ajustada con un anillo de sello tipo O-ring de Viton, para proteger la resina de la contaminación durante el transporte y almacenamiento.

2.1.5. Sistema de Medición

El sistema de medición para VOST consistirá en medidor de vacío, una bomba sin fugas (Modelo Thomas 107 o equivalente, Thomas Industrias, Sheboygan, Wisconsin), un rotámetro calibrado (Modelo Linde 150, Linde Division of Union Carbide, Keasbey, New Jersey) para el monitoreo de la tasa de flujo de gas, un medidor de gas seco con un 2% de exactitud a la tasa de muestreo, y las válvulas y equipamiento relacionado.

Se deben tomar precauciones para monitorear la temperatura de la muestra de flujo de gas entre el primer condensador y el primer cartucho de absorbente. Esto se puede hacer poniendo una termocupla en el exterior de la superficie del vidrio a la salida del primer condensador. La temperatura en ese punto debe ser inferior a 20°C. Si no lo es, se debe usar un condensador extra que provea la capacidad de enfriamiento necesaria.

2.1.6. Líneas de Transferencia de Muestra

Todas las líneas de muestra de transferencia para conectar la sonda al VOST deben ser inferiores a 5 pies de longitud, y deben ser trazados de teflón mantenidos calientes con accesorios de conexiones que sean capaces de estar libres de fuga, conexiones al vacío herméticas sin usar grasa. Todas las demás líneas de transferencia de la muestra usadas con VOST deben ser de Teflón con conexiones que sean capaces de estar libres de fuga, conexiones al vacío herméticas sin usar grasa.

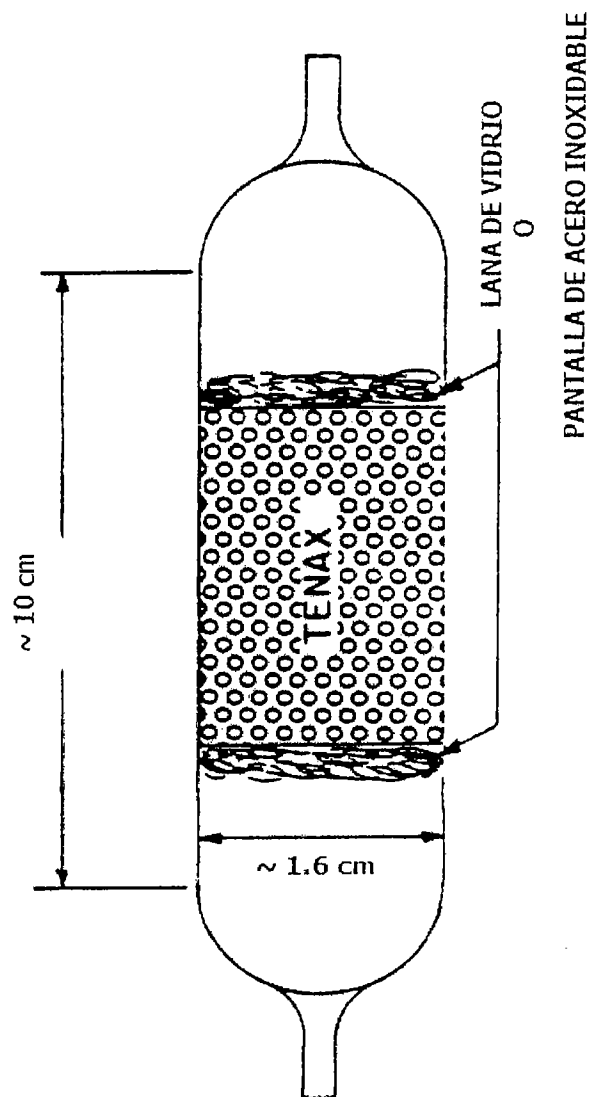
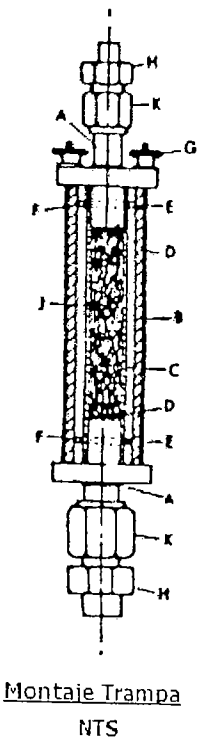
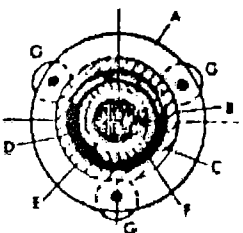
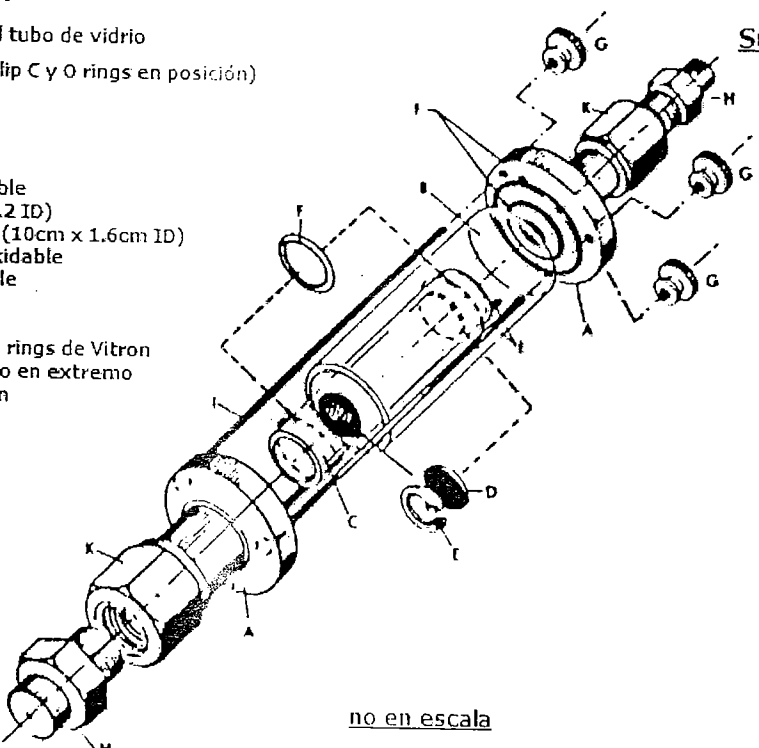


Figura 3. Cartucho VOST Interior- Interior



Superior



Leyendas

- A- Portador acero inoxidable
- B- Tubo vidrio (9.84 L x 22.2 ID)
- C- Pequeño tubo de vidrio (10cm x 1.6cm ID)
- D- Malla fina de acero inoxidable
- E- Clip C de acero inoxidable
- F- O' ring (Vitron)
- G- Tuercas
- H- Tapas extremos con O' rings de Vitron
- I- Barras metálicas con hilo en extremo
- J- Sorbente Tenax/ Carbón
- K Conectores cajon

Figura 4. Montaje Trampa Absorbente (I/O). Tren de Muestreo Compuestos Orgánicos Volátiles VOST

3.0 MATERIALES Y REACTIVOS

3.1. Oxido de 2,6 Difenilo Polímero (Tenax, Malla 35/60)

3.1.1. Extracción

El nuevo Tenax es extraído con un Soxhlet por 24 horas con metanol (Burdick & Jackson, grado plaguicidas o equivalente). El Tenax se seca por 6 horas en una estufa de vacío a 50°C antes de su uso. Usuarios de cartuchos de absorbente I/O e I/I han utilizado procedimientos de acondicionamiento térmico ligeramente diferentes. Cartuchos absorbente I/O cargados con Tenax son térmicamente acondicionados con flujo de nitrógeno libre de orgánicos (30 ml/min) a través de la resina, mientras se calefacciona a 190°C. Algunos usuarios han extraído Tenax nuevo y carbón con pentano para remover impurezas no polares. Sin embargo, estos usuarios han experimentado problemas con el pentano residual en el absorbente durante el análisis.

3.1.2. Extracción Soxhlet

Si concentraciones muy elevadas de volátiles POHCs se han recogido en la resina (por ejemplo, microgramos de analito), el absorbente puede requerir extracción Soxhlet como se describe más arriba. Previamente los cartuchos de Tenax usados son térmicamente acondicionados por el método descrito anteriormente.

3.2. Carbón

(SKC-base de petróleo o su equivalente): Se prepara carbón nuevo y carbón es reacondicionado como se describe en el párrafo 4.4.

El carbón nuevo no requiere tratamiento previo antes del montaje dentro del cartucho absorbente. Los usuarios de VOST han restringido los tipos de carbón utilizado en los cartuchos de absorbente a sólo aquellos del tipo a base de petróleo.

Criterios para otros tipos de carbón son aceptables si la recuperación de POHC en evaluaciones en laboratorio cumple con los criterios de 50 a 150%.

3.3. O`Ring de Viton

Todos los O`ring utilizados en VOST deben ser de Viton. Antes de usar, estas juntas deben ser térmicamente acondicionadas a 200 °C durante 48 hr. Las juntas deben almacenarse limpias, en contenedores de vidrio con tapa rosca, antes de su uso.

3.4. Tubos de Vidrio/Condensadores

Los tubos de vidrio con resina y condensadores deben ser limpiados con un detergente no iónico en un baño ultrasónico, enjuagarse bien con agua libre de orgánicos, y secados a 110 °C. Tubos de resina de diseño I/O deben armarse antes de su almacenamiento tal como se describe en el párrafo 4.1. Tubos de resina de diseño I/I se pueden almacenar en tubos de vidrio de ensayo con relleno de algodón y tapas rosca forradas en Teflón. Los condensadores pueden taparse con las tapas apropiadas antes de su uso.

3.5. Partes Metálicas

El acero inoxidable de los portadores, clips C, tapones de los extremos, y pantallas utilizadas en el diseño I/O de VOST se limpian mediante el uso de una solución caliente de detergente no iónico y ultrasonido, se enjuagan con agua destilada, secados al aire, y calentados en un horno mufla por 2 horas a 400°C. Los tubos de resina con diseño I/I requieren tapas de terminación tipo Swagelok o equivalente y férula Supelco M-1. Estos deberían ser calentado a 190°C a lo largo de los cartuchos ensamblados.

3.6. Silica Gel (Tipo Indicando, de Malla 6-16)

Silica gel nueva puede utilizarse tal como se recibe. Silica gel que ha sido previamente usada debe secarse durante 2 horas a 175°C (350°F).

3.7. Paquetes Fríos

Cualquier líquido o gel reutilizables disponible en el mercado que puedan ser congelados en forma repetida son aceptables. Estos son por lo general vendidos en contenedores plástico como "Blue Ice" o "Ice Packs". Deben utilizarse los suficientes para mantener los cartuchos cercano o a 4 °C.

3.8. Agua

El agua utilizada para enfriar en el terreno los componentes del tren puede ser agua de la llave o grifo; y el agua utilizada para el lavado de los vidrios debe ser libre de orgánicos.

3.9. Lana de Vidrio

La lana de vidrio debe ser sometida al Soxhlet por 8 a 16 h, utilizando metanol, y secada en horno a 110 °C antes de su uso.

4.0 MANEJO DE LA MUESTRA Y PROCEDIMIENTOS

4.1. Armado

4.1.1. Generales

El montaje y embalaje de los cartuchos de absorbente debe llevarse a cabo en un área libre de materiales orgánicos volátiles, preferiblemente en un laboratorio en el que no se manipulan ni almacenan solventes orgánicos y en el cual el aire del laboratorio es filtrado con carbón. Alternativamente, los procedimientos del armado pueden llevarse a cabo en una caja de guantes que puede ser purgada con nitrógeno libre de orgánicos.

4.2. Cartuchos de Tenax

4.2.1. Instalación

El Tenax, los tubos de vidrio y partes de metal del cartucho se limpian y almacenan (ver Sección 3.0). Aproximadamente 1,6 g de Tenax se pesa y envasa en el tubo del absorbente el cual tiene una pantalla de acero inoxidable y un clip C (diseño I/O) o lana de vidrio (diseño I/I) en el extremo aguas abajo. El Tenax se mantiene en su posición insertando una pantalla de acero inoxidable y un clips C en el extremo aguas arriba (diseño I/O) o lana de vidrio (diseño I/I). Cada cartucho debe estar marcado, utilizando una herramienta de grabado, con una flecha para indicar la dirección del caudal de las muestras, y un número de serie.

4.2.2. Acondicionamiento y Almacenamiento

Los tubos de resina acondicionados en el diseño de I/O son luego ensamblados dentro de la cápsula metálica de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente para I/I o I/O (con tapas en los extremos) y colocarlos sobre los paquetes fríos para almacenamiento y transporte. Los tubos de resina acondicionados de diseño I/I son tapados y colocados sobre paquetes de frío para almacenamiento y el transporte.

4.3. Tubos de Tenax / Carbón

4.3.1. Instalación

El Tenax, carbón y partes metálicas de los cartuchos son limpiados y almacenados según se describió previamente (ver Sección 3.0). Los tubos son llenados con una relación aproximadamente de 3:1 del volumen con Tenax y carbón (aproximadamente 1 g cada una). El Tenax y el carbón se mantienen en su posición con la pantalla de acero inoxidable y un clips C (diseño I/O) o por la lana de vidrio (diseño I/I). Los tubos de vidrio que contienen el Tenax y el carbón son luego acondicionados como se describe más abajo (ver párrafo 4.4).

Ubique el tubo de vidrio I/O en la cápsula metálica (ver párrafo 2.1.4.2.2), ponga las tapas en los extremos y en el cartucho armado, marque la dirección del caudal de la muestras y su número serie, y ubique el cartucho ensamblado sobre los paquetes fríos para almacenamiento y transporte.

4.3.2. Acondicionamiento y Almacenamiento

Tubos de vidrio de diseño I/I son acondicionados, y almacenados en la misma manera que los tubos I/O.

4.4. Acondicionamiento de la Trampa QC

4.4.1. Generales

Tras el ensamblaje y el chequeo de fugas, las trampas son conectadas en dirección opuesta a la muestras a una fuente de nitrógeno libre de orgánicos, y el nitrógeno se pasa a través de cada una de las trampas a un flujo de 40 ml/min, mientras la trampa es calentada a 190 °C por 12 a 28 hr. El período de acondicionamiento real puede ser determinado basándose en la adecuación de los resultados de los chequeos del blanco.

4.4.2. Procedimiento

El siguiente procedimiento se utiliza para chequear el blanco en cada grupo de cartuchos de muestra previo al muestreo para asegurar líneas limpias. El procedimiento proporciona datos semi cuantitativos para compuestos orgánicos con puntos de ebullición bajo los 110°C en los cartuchos de Tenax y Tenax/Carbón. No es un sustituto del Método 5040.

4.4.2.1 Principio

El procedimiento se basa en la desorción térmica de cada grupo de dos cartuchos, crio-precipitado con nitrógeno líquido en una trampa envuelta con perlas de vidrio, seguido de desorción térmica de la trampa y análisis por GC/FID.

4.4.2.2 Límite de Detección

El límite de detección esta basado en el análisis de los cartuchos de Tenax enriquecidos con benceno y tolueno y es alrededor de 2 ng para cada compuestos.

4.4.2.3 Resultados

Los resultados del análisis de los cartuchos enriquecidos sobre una base diaria no deberían variar más que un 20%. Si los resultados están fuera de este rango, el sistema de análisis debe ser evaluado, por las probables causas y, un segundo cartucho de puntas analizarse.

4.4.2.4 Condiciones

Las condiciones de operación de GC (cromatografía gaseosa) son:

Condiciones de operación GC

- Columna: Columna capilar de HP-5 30 m 0,25 umx0,25u o equivalente.
- Programa de temperatura: 50°C durante 5 minutos, incrementar 10°C por minuto hasta los 190°C, mantenga por 10 minutos.
- Inyector: 220°C. splitless
- Detector: F.I.D. 250°C.
- Gas Portador: Helio a 2 ml/min.
- Válvula de muestra: Valco puerta 6 con 40" x 1/16" de acero inoxidable empaque de trampa de malla 60/80 perlas de vidrio.
- Criógeno: nitrógeno líquido.

- Calentador de trampa: agua hirviendo, aceite caliente o con calefacción eléctrica.
- Calentador de desorción: Supelco "clam shell" (purificador de gas de alta capacidad de transporte) calentador y Variac, ajustado a 180°C a 200°C.

4.4.2.5 Calibración

La calibración se realiza mediante la preparación de un cartucho enriquecido de Tenax con benceno y tolueno y analizándolo de acuerdo con el procedimiento de operación estándar. Un estándar de benceno, tolueno y bromo flúor benceno (BFB) es preparado inyectando 2,0 µl de benceno y tolueno y 1,0 µl de BFB en 10 ml de metanol. La concentración de esta provisión es de 175 ng/µl de benceno y tolueno, y 150 ng/µl de BFB. Un microlitro de la solución estándar es inyectado en un cartucho de Tenax a través de una puerta de inyección calentada a 150°C. Un horno de GC puede utilizarse para esto con el horno a temperatura ambiente. Helio como gas portador se fija a 50 ml/min.

Debe ser usada la técnica del lavado con disolvente a nivel debe utilizarse. Después de dos minutos, retire el cartucho de Tenax y póngalo en el calentador de desorción para análisis. BFB también se utiliza como patrón interno de puntas para análisis por GC/MS la cual provee una buena comparación entre GC/FID y GC/MS. Los resultados de este análisis de Tenax enriquecido no deben variar más de un 20% de día en día. Inicialmente y luego periódicamente este Tenax enriquecido debe ser reanalizado por una segunda vez para verificar que los 10 minutos de tiempo de desorción y los 180 °C a 200 °C de temperatura son adecuados para eliminar todos los componentes punta.

Cabe señalar que sólo un cartucho enriquecido de Tenax se necesita preparar y analizar diariamente, salvo que se requiera garantizar el adecuado funcionamiento del instrumento. Un nivel aceptable del blanco es dejado al criterio del analista del método. Un nivel aceptable es aquel que permite la determinación adecuada de los componentes esperados emitidos a partir de los residuos que están siendo quemados.

4.4.3. Período de Acondicionamiento

Tras el acondicionamiento, las trampas son selladas y colocadas sobre paquetes fríos hasta que la toma de muestras se realiza. El acondicionamiento de las trampas debe realizarse por una cantidad de tiempo mínima para evitar la posibilidad de contaminación.

4.4.4. Condiciones

Puede ser útil para las trampas punta del Tenax y Tenax/Carbón con los compuestos de interés, asegurar que ellos pueden térmicamente ser adsorbidos bajo condiciones de laboratorio. Después que las trampas de punta son analizadas ellas pueden ser reacondicionadas y empaquetadas para el muestreo.

4.5. Preparación del Prensayo

4.5.1. Limpieza y Calibración

Todos los componentes del tren deben ser limpiados y montados como se describió previamente. Un medidor de gas seco debió calibrarse dentro de 30 días de anterioridad a ser usado, utilizando procedimientos establecidos en el Manual de Metodologías Medición y Análisis de Emisiones de Fuentes Estacionarias.

4.5.2. Armado

El VOST se arma de acuerdo con el diagrama esquemático de la Figura 1. Los cartuchos deben colocarse de forma tal que el caudal de muestreo pasa a través del Tenax primero y luego a través del Tenax/Carbón. Agua refrigerada debe circular a los condensadores y la temperatura del agua refrigerante debe mantenerse cerca de 0 °C. Los extremos tapados de los cartuchos adsorbentes deben colocarse en un recipiente limpio de vidrio con tapa atornillada durante la recolección de la muestra.

4.6. Control de Fugas

4.6.1. Procedimiento

Se comprueba las fugas en el tren mediante el cierre de la válvula en la entrada del primer condensador y haciendo un vacío de 250 mm (10 pulgadas de Hg) por encima de la presión normal de operación.

Las trampas y condensadores están aislados de la bomba y la tasa de fuga se anota. La tasa de fugas debe ser inferior a 2,5 mm Hg después de 1 minuto. El tren luego se vuelve a la presión atmosférica adosando a la entrada del tren un tubo lleno con carbón y permitiendo entre aire ambiente filtrado a través del carbón. Este procedimiento reducirá al mínimo la contaminación de los componentes del VOST debido a una exposición excesiva a las emisiones fugitivas de los incineradores de residuos peligrosos.

4.7. Recolección de la Muestra

4.7.1. Procedimiento Inicial

Después del control de fugas, la recolección de la muestras se logra mediante la apertura de la válvula a la entrada del primer condensador, prenda la bomba, y muestrear a una razón de 1 litro/minuto durante 20 min. El volumen de la muestra para cualquier par de trampas no deberá exceder de 20 litros.

4.7.2. Procedimiento Final

Tras la recolección de 20 litros de muestra, se comprueba las fugas en el tren por segunda vez a la más alta caída de presión encontrada durante la corrida para minimizar la posibilidad de vacío en la desorción de orgánicos desde el Tenax. El tren es devuelto a la presión atmosférica, utilizando el método discutido en el parágrafo 4.1 y los dos cartuchos absorbentes se retiran. Las tapas de los extremos son reemplazadas y los cartuchos deben colocarse en un ambiente adecuado para el almacenamiento y el transporte hasta el análisis. La muestra se considera inválida si la prueba de fugas no cumple con la especificación.

4.7.3. Comprobación de Fugas

Un nuevo par de cartuchos se coloca en el VOST, se comprueba si hay fugas en el VOST, y el proceso de recolección se repite tal como se describe arriba. La recolección de muestras continúa hasta que seis pares de trampas se han utilizado.

4.7.4. Condiciones Previas al Análisis

Todos los cartuchos de muestra deben mantenerse en paquetes fríos hasta que estén listos para su análisis.

4.8. Blancos

4.8.1. Blancos de Terreno/Blancos de Viaje

Los cartuchos de blancos de Tenax y Tenax/Carbón son llevados a los puntos de muestreo y las tapas extremas son removidas por el período de tiempo necesario para el intercambio del par de trampas en el VOST.

Después que las dos trampas han sido cambiadas en el VOST, las tapas extremas son reubicadas en los tubos blancos de Tenax y Tenax/Carbón y estos son devueltos a los paquetes fríos y analizados con las trampas de la muestra.

Por lo menos un par de blancos de terreno (uno de Tenax, uno de Tenax/Carbón) debe ser incluido con cada par de los seis pares de cartuchos de recolección de muestras (o para cada ensayo de terreno usando VOST para recoger volátiles POHCs).

4.8.2. Blancos de Viaje

Por lo menos un par de cartuchos blanco (uno de Tenax, uno de Tenax/Carbón) debe incluirse con el envío de cartuchos al incinerador de residuos peligrosos. Estos "blanco de terreno" serán tratados como cualquier otro cartucho excepto que las tapas de los extremos no serán removidas durante el almacenamiento en el sitio.

Este par de trampas serán analizadas para monitorear potencial contaminación la cual puede ocurrir durante el almacenamiento y transporte.

4.8.3. Blancos de Laboratorio

Un par de cartuchos blanco (uno de Tenax, uno de Tenax/Carbón) permanecerá en el laboratorio utilizando el método de almacenamiento que se utiliza para muestras de terreno. Si los blancos de terreno y viaje contienen altas concentraciones de contaminantes (por ejemplo, superior a 2 ng de un POHC en particular), el Blanco de laboratorio será analizado con el fin de identificar la fuente de la contaminación.

5.0 CALCULOS (Para Volumen de Muestra)

5.1. Nomenclatura

La siguiente nomenclatura se utiliza para el cálculo del volumen de la muestra:

P_{bar} = Presión barométrica en el orificio de salida del medidor de gas seco, mm (pulgadas) Hg.

P_{std} = Presión absoluta estándar, 760 mm (29,92 pulgadas) de Hg.

T_m = Temperatura Promedio Absoluta del Medidor de gas seco, °K (°R).

T_{std} = Temperatura estándar absoluta, 293 °K (528 °R).

V_m = Volumen de gas seco medido con un medidor de gas seco, dcm (dcf).

$V_{m(std)}$ = Volumen de gas seco medido con un medidor de gas seco, corregido a condiciones estándar, dscm (dscf).

y = Factor de calibración de medidor de gas seco.

5.2. Cálculo del Volumen de Gas

El volumen de gas muestreado se calcula de la siguiente forma:

$$V_{m(std)} = V_m y \frac{T_{std} P_{bar}}{T_m P_{std}} = K_1 y \frac{V_m P_{bar}}{T_m}$$

Donde:

$K_1 = 0,3858$ K/mm Hg para las unidades métricas, o

$K_1 = 17,64$ °R/inch Hg para las unidades Inglesas.

6.0 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

Véase Método 5040.

7.0 REQUERIMIENTOS DE PRECISION Y EXACTITUD

7.1. Comprobación de Eficiencia del Método

Antes de la operación en terreno del VOST en un incinerador de residuos peligrosos, una comprobación de eficiencia del método debe llevarse a cabo usando ya sea POHC's seleccionados de nuestro interés o do o más volátiles POHC's para los cuales existe datos disponibles. Esta comprobación puede llevarse a cabo en todo el sistema (VOST/GC/MS) mediante el análisis de un cilindro de gas que contiene POHC's de interés o sólo sobre el sistema analítico mediante el enriquecimiento de los POHC's en las trampas.

Los resultados de este control para repetir pares de trampas deberán demostrar que la recuperación de los analitos está dentro del 50% a 150% de los valores esperados.

7.2. Auditoría de Gestión

Durante un ensayo de quema se debe realizar una auditoria completa. Los resultados de la auditoria deben coincidir entre un 50% y un 150% de los valores esperados para cada uno de los compuestos específicos de interés. Esta auditoría consiste en recolectar una muestra de gas que contenga uno o más POHC's en el VOST desde un cilindro de gas protocolo EPA (ppb).

La recolección de la muestra auditada en el VOST puede llevarse a cabo ya sea en el laboratorio o en el sitio de la prueba de quemado. El análisis de la auditoria de la muestra de VOST debe ser realizado por la misma persona, al mismo tiempo, y con el mismo procedimiento analítico que se utiliza para el ensayo regular de VOST en pruebas de quemado.

Los procedimientos de calidad deben ajustarse a la Norma ISO 17025, en cuanto a sus puntos de validación, competencia, quejas, no conformidades, trabajo no conforme y otros establecidos en la norma.

Todos los procedimientos, instructivos y registros del Sistema de Aseguramiento de Calidad deben 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.

8.0 REFERENCIAS

1. Protocol for the Collection and Analysis of Volatile POHCs Using VOST. EPA/600/8-84/007, March 1984.
2. Sykes, A.L., Standard Operating Procedure for Blanking Tenax and Tenax/Charcoal Sampling Cartridges for Volatile Organic Sampling Train (VOST), Radion Corporation, P.O. Box 13000, Research Triangle Park, NC 27709.
3. Validation of the Volatile Organic Sampling Train (VOST) Protocol, Vols. I and II, EPA/600/4-86/014a, January 1986.

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 todas 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 disueltos 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

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.

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 .

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^- .

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

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.

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 (H_2SO_4) 0,1 N.

Para preparar 1 l, lentamente añadir 2,80 ml de concentrado 17,9 M H_2SO_4 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)*

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.

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.

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 integralmente 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 halogenuros 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.

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 Halogenuros 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 Halógenuros 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

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

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.

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.

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 la 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 valido.

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.

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.

Contenedores N°s 1 y 2

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

Contenedor N° 5

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

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.

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.

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/m³ estandarizado en base seca.

K = 10⁻³ mg/ μg .

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.

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.

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

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

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

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).

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.

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.

Variación Isocinética y Resultados Aceptables

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

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.

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

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

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

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

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

$$C = K m_{HX,X2} / V_{m(std)} \quad \text{Eq. 26A-6}$$

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

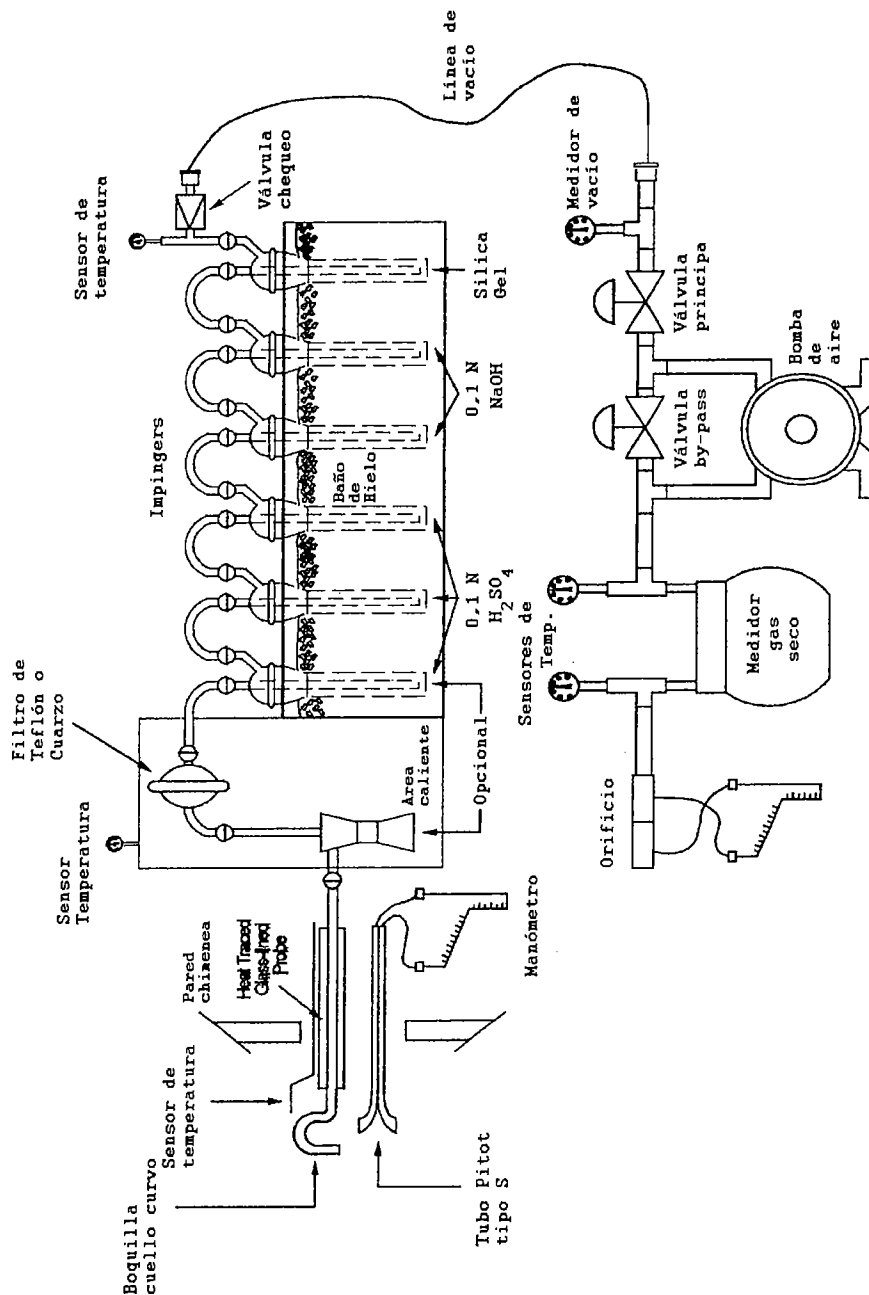


Figura 26A-1. Tren de Muestreo

MÉTODO CH-29: DETERMINACIÓN DE EMISIÓN DE METALES DESDE FUENTES ESTACIONARIAS

NOTA: Este método no incluye la totalidad de las especificaciones (por ejemplo, equipo y suministros) y los procedimientos (por ejemplo, toma de muestras y análisis) indispensable para su desempeño. En esta parte algún material es incorporado por referencia de otros métodos. Por lo tanto, para obtener resultados confiables, las personas que utilizan este método debería tener un conocimiento profundo de al menos los siguientes métodos adicionales de ensayo: Método CH-5 y Método EPA-12.

1. APLICACIÓN Y ALCANCE

1.1. Analitos

Analito	N° CAS
Antimonio Sb	7440-36-0
Arsénico As	7440-38-2
Bario Ba	7440-39-3
Berilio Be	7440-41-7
Cadmio Cd	7440-43-9
Cromo Cr	7440-47-3
Cobalto Co	7440-48-4
Cobre Cu	7440-50-8
Plomo Pb	7439-92-1
Manganeso Mn	7439-96-5
Mercurio Hg	7439-97-6
Níquel Ni	7440-02-0
Fósforo P	7723-14-0
Selenio Se	7782-49-2
Plata	7440-22-4
Talio Tl	7440-28-0
Cinc Zn	7440-66-6

1.2. Aplicabilidad

Este método es aplicable a la determinación de emisiones de metales desde fuentes estacionarias.

Este método puede ser utilizado para determinar las emisiones de partículas, además de las emisiones de metales, si los procedimientos y precauciones son seguidos.

1.2.1. Emisiones de Mercurio

Las emisiones de Hg se pueden medir, de forma alternativa, utilizando el Método EPA-101A del Apéndice B, 40 CFR Parte 61. El método EPA-101A mide sólo Hg, pero puede ser de especial interés para las fuentes que necesitan medir tanto las emisiones de Hg como Mn.

2. RESUMEN DEL MÉTODO

2.1. Principio

Una muestra de la chimenea es tomada isocinéticamente desde la fuente, las emisiones de partículas son colectadas en la sonda y filtro calefaccionado, y las emisiones de gases son luego recogidas en una solución acuosa ácida de peróxido de hidrógeno (analizada para todos los metales incluyendo el Hg) y una solución acuosa ácida de permanganato de potasio (analizada solamente para Hg).

Las muestras recuperadas son digeridas, y se analizan las fracciones apropiadas para Hg por espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CVAAS) y para los elementos Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, P, Se, Ag, Tl, Zn con acoplamiento inductivo por espectrometría de emisión de plasma de argón (ICAP) o por espectroscopía de absorción atómica (AAS).

La espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) se utiliza para el análisis de Sb, As, Cd, Co, Pb, Se, Tl y si estos elementos requieren una mayor sensibilidad analítica se puede obtener por Acoplamiento Inductivo Argón Plasma ICAP.

Si se puede elegir, la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), puede utilizarse para el análisis de todo el listado de metales si los resultados del método de límite de detección en chimenea cumplen con el objetivo del

programa de pruebas. Del mismo modo, el acoplamiento inductivo de plasma con espectroscopia de masas (ICP-MS) puede utilizarse para el análisis de Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Ag, TL y Zn.

En la actualidad es posible el uso del DMA-80 Direct Mercury Analyzer, que permite una lectura directa del mercurio concentraciones de ppb.

3. INTERFERENCIAS

3.1. Fierro

El fierro (Fe) puede ser una interferencia de espectro durante el análisis de As, Cr, Cd por ICAP. El aluminio (Al) puede ser una interferencia de espectro durante el análisis de As y Pb por ICAP. Generalmente, estas interferencias pueden reducirse mediante la dilución de la muestra analítica, pero esa dilución eleva los límites de detección en la chimenea.

Correcciones por fondo (*background*) y superposición se pueden utilizar para ajustar las interferencias de espectrales. Consulte el método 6010 de la referencia 2 en la Sección de 16.0 o de otros métodos analíticos utilizados para obtener detalles sobre las posibles interferencias con este método. Para todos los análisis de absorción atómica con horno de grafito GFAAS, use matriz modificadora para limitar las interferencias, y coincidencia de matriz con todos los estándares.

4. SEGURIDAD

4.1 Declaración

Este método puede incluir materiales, 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 de este método de prueba establecer las apropiadas prácticas de seguridad y de salud y determinar la aplicabilidad y limitaciones reglamentarias antes de realizar este método de ensayo

Los laboratorios requieren de a lo menos una ducha de emergencia y de lavajos a pedal o manuales en todos las salas de trabajo del laboratorio químico.

Además deben disponer de baldes con arena, mantas para incendio y un listado de todos las sustancias químicas que se usan, indicando su ubicación en las bodegas que se colocará en un lugar visible a la entrada del laboratorio. Se deberá remitir esta información al encargado de calidad y Dpto. Prevención de Riesgos, en caso que hubiera, así como los documentos vitales para situaciones de emergencias (sismos, incendios, y otros).

4.2. Reactivos Corrosivos

Los siguientes reactivos son peligrosos. Equipo de protección personal y procedimientos seguros son útiles en la prevención de salpicaduras de productos químicos. Si ocurre contacto, inmediatamente enjuague con agua abundante por lo menos 15 minutos. Retirar la ropa bajo la ducha y descontaminar. Tratar las quemaduras por residuos de químicos como quemadura térmica.

4.2.1 *Ácido Nítrico (HNO₃)*

Altamente corrosivo para los ojos, la piel, la nariz y los pulmones. Los vapores causan bronquitis, neumonía, o edema pulmonar. La reacción a la inhalación puede demorarse de hasta 30 horas y todavía ser fatal. Proporcionar una ventilación adecuada para limitar la exposición. Oxidante fuerte.

Reacciones peligrosas pueden producirse con materiales orgánicos tales como solventes.

4.2.2. *Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)*

Rápidamente destruye el tejido del cuerpo. Causará quemaduras de tercer grado. El daño a los ojos puede resultar en ceguera. La inhalación puede ser fatal por espasmo de la laringe, usualmente dentro de los 30 minutos. Puede causar daño al tejido pulmonar con

edema. 1 mg/m³ durante 8 horas causará daño pulmonar o, en concentraciones más altas, la muerte.

Proporcionar una ventilación adecuada para limitar la inhalación. Reacciona violentamente con metales y orgánicos.

4.2.3 Ácido Clorhídrico (HCl)

Líquido altamente corrosivo con vapores tóxicos. Los vapores son muy irritantes para los ojos, la piel, la nariz y los pulmones, causando graves daños. Puede causar bronquitis, neumonía, o edema pulmonar.

La exposición a concentraciones de 0,13 a 0,2 por ciento puede ser letal para los seres humanos en pocos minutos. Proporcionar una ventilación adecuada para limitar la exposición. Reacciona con metales, produciendo gas de hidrógeno.

4.2.4 Ácido Fluorhídrico (HF)

Altamente corrosivos para los ojos, piel, nariz, garganta y pulmones. Reacción a la exposición puede presentar un retraso de 24 horas o más. Proporcionar una ventilación adecuada para limitar la exposición.

4.2.5 Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂)

Irrita los ojos, la piel, la nariz y los pulmones. H₂O₂ al 30% es un fuerte agente oxidante. Evitar el contacto con la piel, los ojos y los materiales combustibles. Utilice guantes al manipular

4.2.6 Permanganato de Potasio (KMnO₄)

Cáustico, oxidante fuerte. Evite el contacto con el cuerpo.

4.2.7 Persulfato de Potasio ($K_2S_2O_8$)

Oxidante fuerte. Evite el contacto con el cuerpo. Mantenga los contenedores bien cerrados y en un lugar fresco.

4.3 Presión de Reacción.

Debido a la potencial reacción del permanganato de potasio con el ácido, puede haber aumento de presión en la botella de almacenamiento de la solución absorbente ácida de $KMnO_4$. Por lo tanto estas botellas no se llenan completamente y deben ventearse para liberar el exceso de presión para prevenir los potenciales de explosión. Se requiere venteo, pero de forma tal que no permita la contaminación de la solución. Una tapa perforada N° 70-72 del recipiente con recubrimiento de teflón se ha utilizado.

5. EQUIPAMIENTO Y SUMINISTROS

5.1. Toma de Muestras

Un esquema del tren de muestreo se muestra en la Figura 29-1. Tiene similitudes generales con el tren de muestreo del Método CH-5.

5.1.1 Boquilla de la Sonda y Sonda de Vidrio de Cuarzo o Borosilicato

Igual que el Método CH-5, en secciones 2.1.1 y 2.1.2, excepto que se requiere boquillas de vidrio a menos que boquillas alternativas sean construidas en materiales que están libres de contaminación que no interferirán con la muestra. Si otra boquilla de sonda que no sea de vidrio se utiliza, no se permite la corrección de los resultados de las pruebas de la muestra para compensar los efectos de la boquilla en la muestra.

Los conectores (fittings) de plástico tales como el teflón, polipropileno, etc., para la sonda se recomiendan en lugar de los conectores de metal para evitar la contaminación. Si se decide hacer esto último, una sola pieza de vidrio consistente en una boquilla de sonda combinada la línea de la sonda recubierta puede ser utilizada.

5.1.2 Tubo Pitot y Manómetro Diferencial

Igual que el Método CH-2, en secciones 2.1 y 2.2, respectivamente.

5.1.3 Soporte de Filtro

De vidrio, al igual que el Método CH-5, en Sección 2.1.5, excepto utilizar un soporte de filtro de teflón o de otro tipo no metálico, no contaminante en el lugar de vidrio poroso.

5.1.4 Sistema de Calefacción del Filtro

Igual que el Método CH-5, Sección 2.1.6

5.1.5 Condensador

Utilice el siguiente sistema para condensar y recolectar los gases de metales y determinar el contenido de humedad en los gases de chimenea. El sistema de condensación se compondrá de cuatro a siete impingers conectados en serie con conectores de vidrio u otros libres de contaminantes y fugas.

Utilizar el primer impinger como trampa de humedad. El segundo impinger (que es el primer impinger con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) será idéntico al primer impinger del Método CH-5. El tercer impinger (que es el segundo impinger con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) será un impinger Greenburg Smith impinger con la punta estándar, tal como se describe para el segundo impinger en el Método CH-5, Sección 6.1.1.8. El cuarto impinger (vacío), el quinto y sexto impingers (ambos acidificados con KMnO_4) son los mismos que el primer impinger del Método CH-5. Coloque un sensor de temperatura capaz de medir con precisión 1 °C (2 °F) a la salida del último impinger. Si el análisis de Hg no se ha considerado entonces el cuarto, quinto y sexto impinger no se utilizan.

5.1.6 Sistema de Medición, Barómetro, y Equipo Para Determinación de la Densidad del Gas

Igual que el Método CH-5, las secciones 2.1.8, 2.1.9, y 2.1.20, respectivamente.

5.1.7. Cinta de Teflón

Para cubrir apertura y sellar conexiones, en caso necesario, en el tren de muestreo.

5.2. Recuperación de la Muestra

Igual que el Método CH-5, Secciones 2.2.1 hasta 2.2.8 (escobillas para la sonda y boquilla, botellas de lavado y contenedores para almacenamiento de muestras, placa Petri, probeta graduada de vidrio, contenedores plástico de almacenamiento, embudo y bastón de goma, y embudo de vidrio), respectivamente, con las siguientes excepciones y adiciones:

5.2.1 Escobillas No Metálicas Para línea de Sonda y Boquilla de la Sonda

Use escobillas no metálicas para la sonda y boquilla de la sonda para la recuperación cuantitativa de los materiales recogidos en la mitad frontal del tren de toma de muestras.

5.2.2 Contenedores de Almacenamiento de la Muestra

Usar botellas de vidrio (véase la sección 7.1 de este método) con tapas alineadas de teflón que no sean reactivas a las soluciones oxidantes, con capacidad de 1000 ml y de 500 ml, para el almacenamiento de KMnO_4 acidificado conteniendo las muestras y los blancos.

Botellas de vidrio o polietileno puede utilizarse para otros tipos de muestras.

5.2.3. *Probeta Graduada*

De vidrio o equivalente

5.2.4 *Embudo*

De vidrio o equivalente

5.2.5 *Etiquetas*

Para la identificación de las muestras.

5.2.6 *Pinzas de Polipropileno y/o Guantes de Plástico*

Para la recuperación del filtro desde el porta filtro del tren de muestreo.

5.3. Preparación de la Muestra y Análisis

5.3.1 *Frascos Volumétricos*

Frascos de 100 ml, 250 ml, y de 1000 ml. Para la preparación de estándares dilución de muestra.

5.3.2. *Probetas Graduadas*

Para la preparación de reactivos.

5.3.2 *Bombas Parr o Vasos de Presión de Teflón para Microondas*

Con estanque liberador de presión con válvula de estación (modelo CEM Corporation o equivalente), para digestión de la muestra.

5.3.4 Vasos de Precipitado y Vidrios Reloj

Vasos de 250 ml, con cubierta de vidrio de reloj para la digestión de la muestra.

5.3.5 Abrazadera Soportes y Pinzas

Para asegurar el equipo, tales como los aparatos de filtración.

5.3.6 Embudos de Filtrado

Para sostener el papel de filtro.

5.3.7 Pipetas Pasteur

Desechables y bulbos.

5.3.8 Pipetas Volumétricas

5.3.9 Balanza Analítica

Con precisión de 0,1 mg.

5.3.10. Horno Microondas o Convencional

Para calefaccionar la muestra a niveles de potencia fija o de temperatura, respectivamente, con vasos preferentemente de teflón con su tapa correspondiente.

5.3.11. Placa calefactora

5.3.12. Espectrómetro de Absorción Atómica (AAS)

Equipado con un corrector de fondo.

5.3.12.1. Accesorios para Horno de Grafito

Con lámparas de cátodo hueco (HCLs) para Sb, As, Cd, Co, Pb, Se y Tl, o lámparas de descarga sin electrodos (EDLs). Igual que en la Sección 2 de la referencia 14.0. Métodos 7041 (Sb), 7060 (Como), 7131 (Cd), 7201 (Co), 7421 (Pb), 7740 (Se), y 7841 (Tl).

5.3.12.2. Accesorio Vapor de Mercurio Frío

Con una lámpara de mercurio HCL (de cátodo hueco) o EDL (de descarga sin electrodos), una bomba de recirculación de aire, una celda de cuarzo, un aparato aireador, y una lámpara de calor o tubo desecador.

La lámpara de calor debe ser capaz de elevar la temperatura en la celda de cuarzo por encima de 10°C de la temperatura ambiente, de manera tal que no se forme condensación en la pared de la celda de cuarzo.

Igual que en el método 7470 de la referencia 2 en la Sección 14. **Ver NOTA 2:** Sección 10.1.3 para otros enfoques aceptables para el análisis de Hg en que se obtuvieron límites de detección analítica de 0,002 ng/ml.

5.3.13. Espectrometría de Acoplamiento Inductivo Argón Plasma.

Ya sea con un lector secuencial o directo y una antorcha de alúmina. Igual que en Método EPA 6010 de la referencia 2 en Sección 14.0

5.3.14. Acoplamiento Inductivo de Plasma con Espectrómetro de Masas

Igual que en Método EPA 6020 de la referencia 2 en la Sección 14.0.

5.3.15 Lector Directo de Mercurio

Este instrumento permite una lectura directa de mercurio sin necesidad de tratamiento de la muestra, se debe disponer de las cubetas metálicas o de cuarzo en cantidad suficiente, por la necesidad de un buen lavado ya que las concentraciones de lectura son a nivel de partes por billón (ppb).

6. Reactivos y Estándares

6.1. Generalidades

Salvo se indique lo contrario, se considera que todos los reactivos se ajustan a las especificaciones solicitadas por el cliente en cuanto a la cantidad de impurezas y que sean declaradas en el respectivo certificado de calidad que debe incluir las fechas de caducidad del producto.

Para análisis de mercurio debe usarse ácido sulfúrico libre de mercurio

6.2. Reactivos de Muestreo

6.2.1. Filtros de Muestreo

Sin aglutinantes orgánicos. Los filtros deberán contener menos de 1,3 $\mu\text{g}/\text{pulgada}^2$ (0,201 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) de cada uno de los metales que se desea medir.

Los resultados analíticos proporcionados por los fabricantes de los filtros deben indicar que estos son aceptables. Sin embargo, si no se dispone de tales resultados, analizar el filtro en blanco para cada uno de los metal objetivo antes de las pruebas de emisiones. Se recomienda usar filtros de fibra de cuarzo que cumplan con estos requisitos. A su vez, si se dispone de los filtros de fibra de vidrio que cumplan los requisitos éstos pueden ser utilizados. La eficiencia de no reactividad del filtro con dióxido de azufre (SO_2) o trióxido de azufre (SO_3) debe ser la que se describe en la Sección 3.1.1 del Método CH-5.

6.2.2. Agua

Debe ajustarse a la especificación ASTM D1193-77 o 91, tipo II (incorporado por referencia - ver § 60.17). Si fuera necesario, analizar el agua para todos los metales antes del uso en terreno. Todos los metales objetivos deben ser que menor de 1 ng/ml.

El agua desionizada con valores de conductividad menores de 1 uS/cm se debe usar para la preparación de estándares, sus diluciones y el tratamiento de muestras que requiera su empleo.

6.2.3. HNO₃ Concentrado

Baker Instra-analyzed o equivalente.

6.2.4 HCl Concentrado

Baker Instra-analyzed o equivalente.

6.2.5 H₂O₂ al 30% (V/V)

6.2.6 KMnO₄

6.2.7 H₂SO₄ Concentrado

Libre de mercurio

6.2.8 Sílica Gel y Hielo Triturado

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

6.3. Preparación de los Reactivos para Muestreo

6.3.1 HNO_3/H_2O_2 Solución de Absorción, 5 % HNO_3 /10 % H_2O_2

Añadir cuidadosamente agitando 50 ml de HNO_3 concentrado a un matraz aforado de 1000 ml, que contiene aproximadamente 500 ml de agua, y luego añadir moviendo cuidadosamente 333 ml de H_2O_2 al 30%. Diluir el volumen con agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de cada uno de los metales en análisis. Use agua desionizada de conductividad menor de 1 uS/ cm.

6.3.2. Solución Absorbente Ácida $KMnO_4$, 4% $KMnO_4$ (P/V), 10% H_2SO_4 (V/V)

Preparar esta solución cada día. Mezclar con cuidado, con agitación, 100 ml de H_2SO_4 concentrado libre de mercurio en aproximadamente 800 ml de agua, y añadir agua agitando hasta alcanzar un volumen de 1 litro: esta solución es al 10% de H_2SO_4 (V/V). Luego disolver, con agitación, 40 g de $KMnO_4$ en solución 10% de H_2SO_4 (V/V) y añadir un 10% de H_2SO_4 (V/V), con agitación para hacer un volumen de 1 litro. Preparar y almacenar en botellas de vidrio para evitar la degradación. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de Hg.

Precaución: Para evitar descomposición auto catalítica de la solución de permanganato, filtrar la solución con papel de filtro Whatman 541.

6.3.3. HNO_3 , 0,1 N

Añadir revolviendo 6,3 ml de HNO_3 concentrado (70%) a un matraz que contenga aproximadamente 900 ml de agua. Enrasar hasta 1000 ml. con agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de cada uno de los metales objetivo.

6.3.4. HCl , 8 N

Revolviendo con cuidado, añadir 690 ml de HCl concentrado a un matraz que contenga 250 ml. de agua. Enrasar hasta 1000 ml con

agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de Hg.

6.4. Reactivos de Limpieza de Vidrio

6.4.1 HNO_3

Concentrado Grado Fisher ACS o equivalente.

6.4.2. Agua

Conforme a las especificaciones ASTM D1193, tipo II

6.4.3. HNO_3 , 10 % (V/V)

Agregar con agitación 500 ml. de HNO_3 concentrado a un matraz que contiene aproximadamente 4000 ml. de agua. Enrasar hasta 5000 ml con agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de cada uno de los metales a analizar.

6.5. Digestión de la Muestra y Análisis de los Reactivos

Los estándares para los metales, excepto para el Hg, también pueden hacerse de productos químicos sólidos, tal como se describe en la referencia 3 en la Sección 14.0. Consulte las referencias 1, 2, o 5 en la Sección 14.0, para información adicional sobre los estándares de Hg. La solución estándar de 1000 $\mu\text{g/ml}$ de Hg puede hacerse de acuerdo a lo señalado en Sección 7.2.7 del Método EPA-101A.

6.5.1. HCl , Concentrado

6.5.2. HF , Concentrado

6.5.3 HNO_3 , Concentrado, Baker Instra-Analyzed, o Equivalente

6.5.4 HNO_3 , al 50% (V/V)

Agregar con agitación 125 ml de HNO_3 concentrado a 100 ml de agua. Enrasar hasta 250 ml con agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de cada uno de los metales a analizar.

6.5.5. HNO_3 , al 5% (V/V)

Agregar con agitación 50 ml de HNO_3 concentrado a 800 ml de agua. Enrasar hasta 1000 ml con agua. Mezclar bien. Este reactivo deberá contener menos de 2 ng/ml de cada uno de los metales a analizar.

6.5.6. Agua

Conforme a las especificaciones ASTM D1193, tipo II.

6.5.7. Hidroxilamina Hidrocloruro y Solución de Cloruro de Sodio

Ver referencia 2 en sección 14.0 para la preparación.

6.5.8. Cloruro de Estaño

Ver referencia 2 en sección 14.0 para la preparación.

6.5.9. $KMnO_4$, al 5% (Peso/V)

Ver referencia 2 en sección 14.0 para la preparación.

6.5.10. H_2SO_4 , Concentrado

6.5.11. Persulfato de Potasio, al 5% (Peso/V)

Ver referencia 2 en sección 14.0 para la preparación.

6.5.12. Nitrato de Níquel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

6.5.13. Óxido de Lantano, La_2O_3

6.5.14. Hg Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.15. Pb Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.16. As Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.17. Cd Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.18. Cr Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.19. Sb Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.20. Ba Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.21. Be Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.22. Co Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.23. Cu Estándar (Grado AAS), 1000 $\mu g/ml$

6.5.24. Mn Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.25. Ni Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.26. P Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.27. Se Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.28. Ag Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.29. Tl Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.30. Zn Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.31 I Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.32 e Estándar (Grado AAS), 1000 µg/ml

6.5.33. Hg Estándar y Muestras de Control de Calidad

Prepare semanalmente un nuevo estándar fresco intermedio de Hg de 10 µg/ml. adicionando 5 ml de la solución guardada de Hg y preparada en 1000 µg/ml, de acuerdo al Método 101A, a un matraz aforado de 500 ml de volumen; diluir con agitación a 500 ml pero primero cuidadosamente añada 20 ml de HNO₃ al 15%, y a continuación añadir agua hasta lograr los 500 ml de volumen. Mezclar bien.

Prepare diariamente una solución de trabajo fresca de 200 ng/ml de Hg estándar: añadir 5 ml del estándar intermedio de Hg de 10 µg/ml, a un matraz aforado de 250 ml de volumen, y diluya hasta 250 ml con 5 ml de KMnO₄ al 4%, 5 ml de HNO₃ al 15%, y entonces añadir

agua. Mezclar bien. Use al menos cinco fracciones (alícuotas) de la solución estándar de trabajo de Hg y un blanco para preparar la curva estándar. Estas alícuotas y el blanco deberán contener 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 ml de la solución estándar de trabajo conteniendo 0, 200, 400, 600, 800, y 1000 ng de Hg, respectivamente.

Prepare muestras de control de calidad haciendo por separado un estándar de 10 µg/ml diluyéndolo hasta el rango de calibración.

6.5.34. ICAP Estándares y Control de Calidad de las Muestras

Estándares de calibración para análisis por ICAP pueden combinarse en cuatro diferentes soluciones estándar mezcladas de la siguiente manera:

SOLUCIONES ESTANDAR MEZCLADAS PARA ANALISIS ICAP

Solución	Elementos
I	As, Be, Cd, Mn, Pb, Se, Zn
II	Ba, Co, Cu, Fe
III	Al, Cr, Ni
IV	Ag, P, Sb, Tl

Preparar estos estándares mediante la combinación y dilución adecuada de los volúmenes de la solución de 1000 µg/ml con HNO₃ al 5%. Un mínimo de un estándar y un blanco puede ser usado para formar cada curva de calibración. De todas formas, prepare en forma separada una muestra control de calidad con una cantidad conocida de los metales de interés en magnitudes dentro del rango medio de la curva de calibración. Los niveles de estándar sugeridos son 25 µg/ml para Al, Cr y Pb, 15 µg/ml para el Fe, y 10 µg/ml para el resto de elementos. Preparar cualquier estándar conteniendo menos de 1 µg/ml de metal sobre una base diaria. Estándares que contengan más del 1 µg/ml de metal deben ser estables durante un mínimo de 1 a 2 semanas. Para los ICP-MS, siga el Método 6020 en la publicación EPA SW-846 tercera edición (noviembre de 1986),

incluyendo las actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, según incorporación de la referencia del punto §60.17 (i).

6.5.35. Estándares Para GFAAS. Sb, As, Cd, Co, Pb, Se, y Tl

Preparar un estándar de 10 µg/ml mediante la adición de 1 ml del estándar de 1000 µg/ml a un matraz aforado de 100 ml. Diluir con agitación a 100 ml con HNO₃ al 10%. Para GFAAS, la matriz coincide con los estándares. Preparar un estándar a 100 ng/ml añadiendo 1 ml del estándar de 10 µg/ml a un matraz aforado de 100 ml, y diluir a 100 ml con la solución matriz apropiada.

Prepare otro estándar mediante la dilución del estándar de 100 ng/ml. Use al menos cinco estándar para preparar la curva estándar. Los niveles sugeridos son 0, 10, 50, 75, y 100 ng/ml.

Prepare el control de calidad de muestras haciendo por separado un estándar de 10 µg/ml y diluyendo hasta que esté en el rango de las muestras. Preparar cualquiera de los estándares conteniendo menos de 1 µg/ml de metal sobre una base diaria. Estándares que contenga más de 1 µg/ml de metal deben ser estables durante un mínimo de 1 a 2 semanas.

6.5.36. Modificadores de Matriz

6.5.36.1 Nitrato de Níquel, al 1% (V/V)

Disolver 4,956 g de Ni (NO₃)₂ 6H₂O u otro compuesto de níquel adecuado para la preparación de este modificador de matriz en aproximadamente 50 ml de agua en un matraz aforado de 100 ml. Diluir hasta 100 ml con agua.

6.5.36.2 Nitrato de Níquel, al 0,1% (V/V)

Diluir 10 ml de una solución de nitrato de níquel al 1% hasta 100 ml con agua. Inyectar una cantidad igual de la muestra y de éste modificador en el horno de grafito durante el análisis de GFAAS para As.

6.5.36.3 Lantano

Con cuidado, disolver 0,5864 g de La en 10 ml de HNO₃ concentrado, y diluir la solución agitando y adicionando agua hasta aproximadamente 50 ml. Diluir hasta 100 ml con agua, y mezclar bien. Inyectar una cantidad igual de la muestra y del modificador en el horno de grafito durante el análisis de Pb por GFAAS.

6.5.37 Filtros

Filtros de papel Whatman 40 y 541 (o equivalente), para filtración de las muestras digeridas.

7. RECOLECCIÓN, CONSERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE LA MUESTRA

7.1. Toma de Muestras

La complejidad de este método es tal que, para obtener resultados confiables, tanto técnicos como analistas deben estar capacitados y poseer experiencia con los métodos de ensayo, incluidos fuente de muestreo, la manipulación y preparación de reactivos; manipulación de la muestra; procedimientos y equipos de seguridad; cálculos analíticos, presentación de informes; y de los procedimientos específicos descritos a lo largo de este método.

7.1.1. Preparación Previa

Siga el mismo procedimiento general dado en el Método CH-5, Sección 4.1, excepto que, y a menos que las emisiones de partículas se van a determinar, el filtro no necesita ser desecados y pesado.

En primer lugar, enjuague todo el tren de muestreo de vidrio con agua caliente, y luego lavarlo en agua jabonosa caliente. Después, enjuague tres veces los vidrios con agua corriente (de la llave), seguido de tres enjuagues con agua que cumpla las especificaciones entregadas en este método. Luego remoje todos vidrios en una solución de ácido nítrico al 10% (V/V) durante un mínimo de 4 horas, enjuagar tres veces con agua, enjuagar por última vez con acetona,

y deje secar al aire. Cubra todas las aberturas en los vidrios donde la contaminación puede producirse hasta que el tren de muestreo que sea ensamblado para la medición.

7.1.2. Determinaciones Preliminares

Las mismas del Método CH-5, sección 4.1.2

7.1.3. Preparación del Tren de Muestreo

7.1.3.1 Configuración del Tren de Muestreo

Configure el tren de muestreo como se muestra en la Figura 29-1.

Siga los mismos procedimientos generales dados en el Método CH-5, sección 4.1.3, excepto que debe colocar 100 ml de la solución $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Sección 6.3.1 de este método) tanto en el segundo como en el tercer impinger según se muestra en la Figura 29-1.

Coloque 100 ml de la solución absorbente ácida de KMnO_4 (Sección 6.3.2 de este método) tanto en el quinto como en el sexto impinger según se muestra en la Figura 29-1, y transferir desde el recipiente contenedor del silica gel aproximadamente 200 a 300 g. previamente pesados al último impinger. Alternativamente, el silica gel puede pesarse directamente en el impinger justo antes del montaje final del tren.

7.1.3.2 Uso de Impinger Vacío

Basándose en las condiciones específicas de muestreo de la fuente, el empleo de un primer impinger vacío se puede eliminar si la humedad que se recogerá en el impinger será menos de 100 ml. aproximadamente.

7.1.3.3 Uso de Impingers

Si el análisis de Hg. no será realizado, el cuarto, quinto y sexto impinger como se muestra en la Figura 29-1, no son necesarios.

7.1.3.4 Conexiones Libres de Fuga

Para asegurar las conexiones del tren de muestreo libres de fugas y para evitar posibles problemas de contaminación de la muestra, use cinta de teflón o de otros materiales no contaminantes en lugar de la grasa de silicona.

Precaución: Tenga extremo cuidado para evitar la contaminación dentro del tren. Prevenir el contacto del KMnO_4 ácido con cualquier vidrio que contenga la muestra del material en que se analizará el contenido de Mn. Prevenir la mezcla de ácido H_2O_2 con el KMnO_4 ácido.

7.1.4. Procedimientos de Chequeo de Fugas

Siga los procedimientos de comprobación de fugas en el Método CH-5, sección 4.1.4.1 (Prechequeo de fugas), sección 4.1.4.2 (chequeo de fugas durante una corrida de muestreo), y la sección 4.1.4.3 (control posterior del chequeo de fugas).

7.1.5. Operación del Tren de Muestreo

Siga los procedimientos indicados en el Método CH-5, Sección 4.1.5. Cuando se muestrea Hg, utilice un procedimiento análogo al descrito en la sección de 8.1 de Método EPA-101A, 40 CFR Parte 61, Apéndice B, de ser necesario para mantener el color deseado en el último impinger de permanganato acidificado. Para cada corrida, registre los datos necesarios en una hoja de datos como la que se muestra en la Figura 5-3 de Método CH-5.

7.1.6. Cálculo del Porcentaje de Isocinetismo

El mismo que en Método CH-5, sección 4.1.6, 6.10 y 6.11

7.2. Recuperación de la Muestra

7.2.1. Preparación

Comenzar los procedimientos de limpieza tan pronto como la sonda se retira de la chimenea al final de un período de muestreo. Previamente se debe permitir el enfriamiento de la sonda antes de recuperar la muestra. Cuando sea seguro manipularla, limpie todas las partículas externas cerca de la punta de la boquilla de la sonda y coloque una tapa enjuagada y no contaminada sobre la boquilla de la sonda para evitar perder o ganar material particulado.

No tape la punta de la sonda herméticamente mientras el tren de muestreo se está enfriando; ya que puede formarse vacío en el soporte del filtro con la no deseada consecuencia de extraer líquido del impinger al filtro.

7.2.2. Precauciones

Antes de mover el tren de muestreo al sitio de limpieza, remueva la sonda toma muestra del tren y tape la salida abierta. Tenga cuidado de no perder ningún condensado que pudiera estar presente. Tape la entrada al filtro en donde la sonda es sujeta. Retire el cordón umbilical del último impinger y tape el impinger. Tape la salida del soporte del filtro y entrada del impinger. Use tapas no contaminadas, tapones de vidrio esmerilado, tapas de plástico, tapones de cera, o cinta de Teflón para cerrar estas aberturas.

7.2.3. Desmontaje

Alternativamente, el siguiente procedimiento se puede utilizar para desmontar el tren antes que la sonda y el soporte/horno del filtro estén completamente frío: primeramente desconectar el soporte del filtro (salida)/ entrada del impinger y afloje la tapa de extremo abierto. Luego desconecte la sonda del soporte del filtro o del ciclón de entrada y afloje la tapa del extremo abierto. Tape la punta de la sonda y retire el cordón umbilical como se describió anteriormente.

7.2.4 Recuperación de la Sonda

Transfiera la sonda y el montaje del filtro-impinger hacia el área de limpieza que debe estar limpia y protegida del viento y otras causas potenciales de contaminación o de pérdida de muestra. Inspeccione el tren antes y durante el desmontaje y anote cualquier condición anormal. Tome precauciones especiales para asegurar que todos los elementos necesarios para la recuperación no contaminaran la muestra. La muestra se recupera y se trata de la siguiente manera (ver esquema en las Figuras 29-2a y 29-2b).

7.2.5 Contenedor N° 1 (Filtro de Muestra)

Retire con cuidado el filtro desde el soporte del filtro y colóquelo en una placa Petri etiquetada. Para manipular el filtro, use ya sea pinzas limpias de polipropileno con lavado ácido o con recubrimiento de teflón, guantes quirúrgicos desechables enjuagados con agua y secos.

Si es necesario doblar el filtro, asegúrese que la torta de partículas esté dentro del doblado.

Cuidadosamente transferir el filtro y cualquier material particulado o fibras del filtro adheridos a la junta del soporte del filtro, a la cápsula Petri utilizando un cepillo seco (limpiado con ácido) de cerdas de nylon. No utilice materiales que contenga algún tipo de metal cuando recupere este tren. Selle la placa Petri debidamente etiquetada.

7.2.6. Contenedor N° 2 (Enjuague de Acetona)

Llevar a cabo este procedimiento sólo si las emisiones de material particulado serán determinadas. Cuantitativamente recuperar el material particulado y cualquier condensado de la boquilla de la sonda, acoplamiento de sonda, línea de la sonda, y de la mitad frontal del soporte del filtro, mediante el lavado de estos componentes con un total de 100 ml. de acetona, al mismo tiempo, tener mucho cuidado de ver que el polvo fuera de la sonda o de otra superficie ingrese en la muestra. La utilización de exactamente 100 ml. es debido a los subsecuentes procedimientos de corrección del

blanco. Agua destilada puede ser utilizada en lugar de acetona cuando sea aprobada por la Autoridad Competente y podrá ser usada cuando sea especificado por la Autoridad. En estos casos, reserve un blanco de agua y siga las instrucciones de análisis entregada la Autoridad Competente.

El agua desionizada obtenida por desionizadores que entreguen aguas de conductividad menor de 1 uS/cm, es posible su uso para la preparación de soluciones de trabajo en metales y arsénico.

7.2.6.1 Paso 1

Cuidadosamente remueva la boquilla de la sonda, y limpiar la superficie interior enjuagándola con acetona usando una botella de lavado mientras cepilla con un cepillo no metálico. Cepille hasta que la acetona de enjuague no muestra partículas visibles, luego hacer un enjuague final de la superficie interior con acetona.

7.2.6.2 Paso 2

Cepille y enjuague en forma similar con acetona las partes internas de las piezas de acoplamiento expuestas en la sonda de muestreo hasta que no queden partículas visibles. Enjuague con acetona la línea de la sonda mediante el volteo y rotación de la sonda mientras introduce un chorro de acetona por el extremo superior de manera tal que toda la superficie interior sea humedecida con acetona. Permita que la acetona escurra por el extremo inferior dentro del contenedor de la muestra. Puede usarse un embudo para ayudar a transferir los líquidos del lavado al contenedor.

Continúe el enjuague con acetona con un cepillo no metálico para sonda. Sostenga la sonda en una posición inclinada, introducir un chorro de acetona en el extremo superior mientras se comienza a girar y empujar el cepillo de sonda a través de la misma tres veces.

Mantenga un contenedor de muestra bajo el extremo inferior de la sonda, y recolecte toda la acetona y el material particulado que es cepillado a través de la sonda hasta que no halla material particulado visible transportado por la acetona o en inspección visual no permanezca material en la línea de la sonda.

Enjuague el cepillo con acetona, recolectando este enjuague en el contenedor de la muestra. Después del cepillado, haga un enjuague final de la sonda con acetona como se describe arriba.

7.2.6.3 Recomendaciones

Se recomienda que dos personas limpien la sonda para reducir al mínimo las pérdidas de muestra. Entre las corridas de muestreo, mantener los cepillos limpios y protegidos de la contaminación. Limpie el interior de la mitad frontal del soporte del filtro frotando la superficie con un cepillo no metálicos y enjuague con acetona. Enjuague cada superficie tres veces o más si es necesario para remover las partículas visibles. Haga un enjuague final del cepillo y del soporte del filtro. Después que toda la acetona de los lavados y el material particulado han sido recolectados en el contenedor de la muestra, apriete la tapa para que no haya fugas de acetona cuando se transporte al laboratorio.

Marcar el nivel de líquido para determinar si se produjo o no fugas durante el transporte. Etiquetar claramente el contenedor identificando su contenido.

7.2.7. Contenedor N°3 (Enjuague de Sonda)

Mantenga la sonda limpia y libre de contaminación durante el enjuague de la sonda.

Enjuague a fondo la boquilla de la sonda y acoplamientos, línea de la sonda, y la mitad frontal del soporte del filtro a con un total de 100 ml de 0,1 N HNO₃, y coloque el lavado en un contenedor de muestra.

Realice los enjuagues como se aplica y como, en general, se describe en el Método EPA-12, sección 8.7.1. Registre el volumen de los enjuagues. Marque el nivel de líquido en el exterior del contenedor y utilizar esta marca para determinar si se producen fugas durante el transporte. Selle el envase, y etiquete claramente su contenido. Por último, enjuague la boquilla, la línea de la sonda, y la mitad frontal del soporte del filtro con agua seguido de acetona, y desechar estos enjuagues.

NOTA: El uso de exactamente 100 ml. es necesario para los subsecuentes procedimientos de corrección del blanco.

7.2.8. Contenedor N°4 (Impingers 1 a 3, Impinger Eliminador de Humedad, cuando se usa, Impingers de Contenidos de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y Enjuagues)

Debido a la gran cantidad potencial de líquido involucrada, el operador puede colocar las soluciones de los impingers del 1 al 3 en más de un recipiente, si es necesario.

Medir el líquido en los tres primeros impingers hasta con 0,5 ml utilizando una probeta graduada. Registra el volumen. Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del flujo de gas muestreado.

Limpie cada uno de los tres primeros impingers, el soporte del filtro, la mitad posterior contenedor del filtro, y conexiones de vidrio en forma profunda enjuagando con 100 ml. de 0,1 N HNO_3 utilizando el procedimiento aplicado en el Método EPA-12, sección 8.7.3.

NOTA: El uso de exactamente 100 ml de 0,1 N HNO_3 para el enjuague es necesario para los subsiguientes procedimientos de corrección del blanco. Combine los enjuagues y soluciones de impinger, mida y registre el volumen total final. Marque la altura del nivel del líquido, selle el contenedor, y etiquete claramente el contenido.

7.2.9. Contenedor N° 5A (0,1 N HNO_3), Contenedor 5B ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ Solución Absorbente), y Contenedor 5C (8 N HCl Enjuague y Dilución)

7.2.9.1 Muestreo de Mercurio

Cuando se muestrea para Hg, verter todo el líquido del impinger (normalmente impinger N° 4), que precede inmediatamente a los impingers de permanganato en una probeta graduada y medir el volumen hasta con 0,5 ml.

Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del flujo de gases muestreados. Coloque el líquido en el contenedor N° 5A. Enjuague el impinger con exactamente 100 ml. de 0,1 N HNO_3 y colocar este enjuague en el contenedor N° 5A.

7.2.9.2 Determinación de Humedad

Vierta todos los líquidos de los dos impingers que contienen permanganato en una probeta graduada y medir el volumen hasta con 0,5 ml. Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del flujo de gas muestreado.

Coloque la solución ácida de KMnO_4 en el contenedor N° 5B. Utilice un total de exactamente 100 ml de solución fresca acidificada de KMnO_4 para todos los enjuagues (aproximadamente 33 ml por enjuague), enjuague los dos impingers de permanganato y las conexiones de vidrio un mínimo de tres veces. Vierta los enjuagues en el contenedor N° 5B, asegurar cuidadosamente de transferir todos los materiales precipitados sueltos de los dos impingers.

Del mismo modo, utilizando un total de 100 ml de agua, enjuague los impingers de permanganato y las conexiones de vidrio un mínimo de tres veces, y verter en el contenedor 5B los enjuagues, asegurarse cuidadosamente de transferir cualquier material precipitado suelto.

Marcar la altura del nivel del líquido, y etiquetar claramente el contenido. Leer las **Precauciones**: en la Sección 6.3.2.

NOTA: Debido a la potencial reacción del KMnO_4 con ácido, un aumento de presión puede ocurrir en la botella de almacenamiento. No llene completamente estas botellas y tome precauciones para aliviar el exceso de presión. Una tapa perforada N° 70-72 en el contenedor y teflón han sido utilizados con éxito.

7.2.9.3 Limpieza de Impingers

Si no permanecen depósitos visibles después del enjuague con agua, no se requiere de más enjuagues. Sin embargo, si depósitos permanecen en la superficie del impinger, lavarlas con 25 ml de HCl 8N, y coloque el lavado en un contenedor diferente de muestra etiquetándolo N° 5C conteniendo 200 ml. de agua. Primero, colocar 200 ml de agua en el

contenedor. Luego, lavar las paredes y cuello del impinger con el HCl girando el impinger sobre los costados y rotándolo de manera tal que el HCl entre en contacto con toda la superficie interna. Utilice un total de sólo 25 ml. de 8 N HCl para el lavado de ambos impingers con permanganato. Enjuague el primer impinger, luego vierta este mismo enjuague utilizado en el primer impinger en el segundo impinger para su enjuague. Finalmente, verter los 25 ml de HCl 8 N del enjuague cuidadosamente en el contenedor. Marcar la altura del nivel del líquido en el exterior del contenedor para determinar si ocurrieron fugas durante el transporte.

7.2.10. Contenedor N° 6 (Silica Gel)

Observe el color que posee la silica gel para determinar si se ha agotado por completo y anotar su condición. Transfiera la silica gel desde su impinger a su envase original y séllelo. El operador puede utilizar un embudo para verter la silica gel y un bastón de goma para remover la silica gel del impinger. Toda pequeña cantidad de partículas que podrían adherirse a la pared del impinger deben ser removidas. No use agua u otros líquidos para transferir la silica gel ya que el peso ganado por la silica gel en el impinger se usa para los cálculos de la humedad. Alternativamente, si se dispone de una balanza en terreno, registre el peso de la silica gel utilizada(o silica gel más impinger) con una sensibilidad de 0,5 g.

7.2.11. Contenedor N° 7 (Blanco de Acetona)

Si las emisiones de partículas se van a determinar, al menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque una porción de 100 ml de acetona utilizada en el proceso de recuperación de la muestra en un recipiente etiquetándolo N° 7. Selle el contenedor

7.2.12. Contenedor N° 8A (Blanco 0,1 N HNO₃)

Por lo menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque 300 ml de la solución 0,1 N HNO₃ utilizada en el proceso de recuperación

de la muestra en un recipiente etiquetándolo N° 8A. Selle el contenedor

7.2.13. Contenedor N° 8B (Blanco de Agua)

Por lo menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque 100 ml del agua utilizada en el proceso de recuperación de la muestra en un recipiente etiquetándolo N° 8B. Selle el contenedor.

7.2.14. Contenedor N° 9 (Blanco 5% HNO₃/10% H₂O₂)

Por lo menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque 200 ml, de la solución 5% HNO₃/10% H₂O₂ usada como el reactivo del impinger de ácido nítrico en un recipiente etiquetándolo N° 9. Selle el contenedor.

7.2.15 Contenedor N°10 (Blanco de KMnO₄ Acificado)

Por lo menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque 100 ml de la solución acidificada de KMnO₄ utilizado como solución del impinger y en el proceso de recuperación de la muestra, en un recipiente etiquetándolo N° 10. Prepare el envase o contenedor, tal como se describe en la Sección 7.2.9.2. Leer las **Precauciones**: en la Sección 6.3.2 y leer la **NOTA** en la Sección 7.2.9.2.

7.2.16. Contenedor N° 11 (Blanco 8 N HCl)

Por lo menos una vez durante cada uno de los ensayos, coloque 200 ml de agua en un contenedor de muestra etiquetándolo N° 11. Luego cuidadosamente añadir revolviendo 25 ml de 8 N HCl. Mezclar bien y sellar el contenedor.

7.2.17. Contenedor N° 12 (Blanco del Filtro de Muestra)

Una vez durante cada uno de los ensayos, coloque en una placa Petri etiquetada N° 12, tres filtros blanco sin utilizar del mismo lote del filtro de la muestra. Selle la placa Petri.

7.3. Preparación de la Muestra

Verifique el nivel del líquido en cada contenedor y determine si hubo pérdida en alguno de ellos durante el transporte. Si nota que alguna cantidad se ha perdido, anule la muestra y/o los métodos usados, sométala a la aprobación de la Autoridad Competente, para corregir los resultados finales. Un diagrama que ilustra los procedimientos de preparación de muestras y análisis para cada uno de los componentes de los trenes de muestreo se muestra en la Figura 29-3.

7.3.1. Contenedor N°1 (Filtro de Muestra)

7.3.1.1 Determinación de Partículas

Si emisiones de partículas están siendo determinadas, en primer lugar deshidrate el filtro y tome el filtro sin adicionar calor (no calentar los filtros para acelerar el secado) y pesar a un peso constante tal como se describe en la Sección 4.1.1 del Método CH-5.

7.3.1.2 Tratamiento del Filtro

Siguiendo este procedimiento, o sólo inicialmente, si emisiones de partículas no serán determinadas además del análisis de metales, divida el filtro con su sujetador en porciones que contengan aproximadamente 0,5 g cada una.

Coloque las partes según elija el analista en un microondas individual con válvula liberadora de presión o una Bomba Parr. Añada 6 ml. de HNO_3 concentrado y 4 ml de HF a cada cámara. Para calentamiento por microondas, caliente las muestras aproximadamente 12 a 15 minutos como tiempo total de calentamiento de la siguiente manera: calefaccionar durante 2 a 3 minutos, luego apagar el microondas por 2 a 3 minutos, luego calefaccionar durante 2 a 3 minutos, etc., continuar con este procedimiento hasta completar los 12 a 15 minutos totales de calentamiento (este procedimiento debe cumplirse aproximadamente en 24 a 30 minutos a 600 Watts). Los tiempos de calefacción usando Microondas son

aproximados y ellos dependen del número de muestras que son digeridas simultáneamente. El absorbente revelará el calor suficiente mediante reflujos dentro de la cámara. Para calefacción convencional, caliente la Bomba Parr a 140°C (285°F) por 6 horas. Luego enfriar la muestra a temperatura ambiente, y combine con el enjuague de ácido digerido de la sonda como es requerida en la Sección 7.3.3.

7.3.1.3 Tratamiento de Ciclón de Vidrio (Opcional)

Si el tren de muestreo incluye un ciclón de vidrio opcional en frente del filtro, preparar y digerir el sujetador del ciclón de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 7.3.1.2 y luego combinar lo digerido con la digestión del filtro de la muestra.

7.3.2. Contenedor N°2 (Enjuague Acetona)

Anote el nivel de líquido en el contenedor y confirmar en la hoja de análisis si se produjeron pérdidas o no durante el transporte.

Si una cantidad notable de pérdida se ha producido, anule la muestra o los métodos usados, someta a la aprobación de la Autoridad Competente, para corregir los resultados finales. Medir el líquido de este contenedor ya sea volumétricamente con precisión de 1 ml. o gravimétricamente con precisión de 0,5 g. Transferir el contenido a un vaso de 250 ml previamente pesado y lavado con ácido, y evaporar hasta secar a temperatura y presión ambiente.

Si las emisiones de partículas serán determinadas, deshidrate por 24 horas sin adición de calor, pesar a un peso constante de acuerdo a los procedimientos descritos en la sección 4.1.1 de Método CH-5, e informe de los resultados con precisión de 0,1 mg. Redissolver el residuo con 10 ml. de HNO₃ concentrado. Cuantitativamente combinar la muestra resultante, incluidos todos los líquidos y cualquier material particulado, con el contenedor N° 3 antes de comenzar la Sección 8.3.3.

7.3.3. Contenedor N°3 (Enjuague Sonda)

Verifique que el pH de esta muestra es 2 o menos. Si no lo está, acidificar la muestra con cuidado adicionando con agitación HNO₃

concentrado hasta pH 2. Use agua para enjuagar la muestra en un vaso, y cubrir el vaso con un vidrio de reloj acanalado. Reducir el volumen de la muestra a aproximadamente 20 ml calentándola sobre una placa caliente a una temperatura justo por debajo del punto de ebullición. Digerir la muestra en la cámara de microondas o Bomba Parr transfiriendo cantidades a la cámara o bombas, agregando cuidadosamente 6 ml. de HNO₃ concentrado, 4 ml de HF concentrado, y luego continuar siguiendo los procedimientos descritos en la Sección 7.3.1.2.

Luego combinar la muestra resultante directamente con las porciones de la digestión ácida del filtro preparada previamente en la Sección 7.3.1.2. El resultado de la combinación se denomina "Muestra Fracción 1".

Filtrar la muestra combinada utilizando papel filtro Whatman 541. Diluir hasta 300 ml. (o el volumen apropiado para las concentraciones esperadas de los metales) con agua. Esta muestra diluida es denominada "Fracción analítica 1".

Medir y registrar el volumen de la fracción analítica 1 con precisión de 0,1 ml. Remueva una proporción equivalente a una cantidad de 50 ml y etiquetar como "Fracción analítica 1B". Etiquete la proporción que resta de los 250 ml como "Fracción analítica 1A". La Fracción Analítica 1A se utiliza para análisis por ICAP o análisis de AAS para todos los metales, excepto Hg. La Fracción Analítica 1B se utiliza para la determinación de Hg de la parte media frontal.

7.3.4. Contenedor N^o4 (Impingers 1-3)

Medir y registrar el volumen total de esta muestra con precisión de 0,5 ml y etiquetar como "Fracción 2 de la muestra". Quitar un fracción de entre 75 a 100 ml para análisis de Hg y etiquetarla como "Fracción analítica 2B". Etiquete la porción restante del contenedor N^o4 como "Fracción 2A de la muestra". La fracción de la muestra 2A define el volumen de la fracción analítica 2A antes de la digestión.

Toda la Fracción 2A de la muestra es digerida para producir la "Fracción analítica 2A". La Fracción Analítica 2A define el volumen de la Fracción 2A de la muestra después de su digestión y el volumen de la fracción analítica 2A es normalmente 150 ml. La Fracción Analítica

2A es analizada para todos los metales, excepto Hg. Verifique que el pH de la Fracción 2A de la muestra es de 2 o menos. Si es necesario, adicione HNO₃ concentrado cuidadosamente y agitando hasta bajar al pH de la fracción 2A de la muestra a pH 2. Use agua para enjuagar la Fracción 2A de la muestra en un vaso y luego cubrir el vaso con un vidrio reloj acanalado. Reducir la Fracción 2A de la muestra a aproximadamente 20 ml por calentamiento sobre una placa caliente a una temperatura justo por debajo del punto de ebullición. A continuación, siga cualquiera de los procedimientos de digestión descritos en las Secciones 7.3.4.1 o 7.3.4.2.

7.3.4.1 Procedimiento de Digestión Convencional

Añadir 30 ml de HNO₃ al 50%, y calentar durante 30 minutos sobre una placa caliente por debajo del punto de ebullición. Añadir 10 ml de H₂O₂ al 3% y calentar durante 10 minutos más. Añadir 50 ml de agua caliente, y calentar la muestra por un período adicional de 20 minutos. Enfriar, filtrar la muestra, y diluir a 150 ml (o la cantidad apropiada para las concentraciones esperadas de los metales), con agua. Esta dilución produce la Fracción Analítica 2A. Medir y registrar el volumen con precisión de 0,1 ml.

7.3.4.2 Procedimiento de Digestión por Microondas

Añadir 10 ml de HNO₃ al 50% y calentar por un tiempo total de 6 minutos, calentando en forma alternada durante 1 a 2 minutos con 600 Watts de potencia y luego 1 a 2 minutos sin calentar, etc., similar al procedimiento descrito en la Sección 7.3.1. Dejar enfriar la muestra.

Añadir 10 ml de H₂O₂ al 3% y calentar durante 2 minutos más. Añadir 50 ml de agua caliente, y calentar durante otros 5 minutos. Enfriar, filtrar la muestra, y diluir a 150 ml (o la cantidad apropiada para las concentraciones esperadas de los metales) con agua. Esta dilución produce la Fracción Analítica 2A. Medir y registrar el volumen con precisión de 0,1 ml.

NOTA: Todos los tiempos de calentamiento por microondas son aproximados y dependen del número de muestras que se esta digiriendo de una vez. Los tiempos de calefacción dados arriba han sido considerados aceptables para la

digestión simultánea de hasta 12 muestras individuales. La calefacción suficiente se manifiesta por el reflujo del solvente dentro de la cámara.

7.3.5. Contenedor N°5A (Impinger 4), Contenedores N°5B-5C (Impingers 5-6)

Mantener las muestras en los contenedores N°s 5A, 5B y 5C separados unos de otro. Medir y registrar el volumen de 5A con precisión de 0,5 ml. Etiquete el contenido del contenedor N° 5A que será la Fracción Analítica 3A. Para eliminar cualquier precipitado marrón de MnO_2 del contenido del contenedor N° 5B, filtrar su contenido a través de un filtro de papel Whatman 40 en un matraz aforado de 500 ml de volumen y diluya el volumen con agua. Guardar el filtro para la digestión del precipitado marrón del MnO_2 . Etiquete los 500 ml del filtrado del contenedor N° 5B que será la Fracción Analítica 3B. Analizar el Hg de la Fracción Analítica 3B dentro de las 48 horas desde la etapa de filtración. Coloque el filtro guardado, que se utilizó para eliminar el precipitado marrón de MnO_2 , dentro de un contenedor de tamaño apropiado con ventilación, lo cual permitirá la liberación de cualquier gas incluido el cloro formado cuando el filtro es digerido.

En una campana de laboratorio la que eliminará todo el gas producido por la digestión del MnO_2 , agregar 25 ml de 8 N HCl al filtro y permitir que digiera por un mínimo de 24 horas a temperatura ambiente. Filtrar el contenido del contenedor N° 5C a través de un filtro Whatman 40 en un matraz aforado de 500 ml de volumen. Luego filtrar el resultado de la digestión del MnO_2 marrón del contenedor N° 5B a través de un filtro Whatman 40 en el mismo matraz aforado de 500 ml, y diluir y mezclar bien el volumen con agua.

Deseche el filtro Whatman 40. Marque esta combinación de 500 ml de solución de HCl diluido como Fracción Analítica 3C

7.3.6. Contenedor N°6 (Silica Gel)

Pesar la sílica gel usada (o sílica gel, más impinger) con precisión 0,5 g. usando una balanza.

8. CONTROL DE CALIDAD

8.1. Reactivos Blancos de Terreno, deben ser analizados

Realizar la digestión y el análisis de los blancos en contenedores desde el N° 7 al N° 12 que se produjeron desde la sección 7.2.11 hasta 7.2.17, respectivamente. Para reactivos blanco de terreno de Hg, utilice una porción de 10 ml. para la digestión y análisis.

8.1.1. Paso 1

Digiera y analice uno de los filtros del contenedores N° 12 según Sección 7.3.1, 100 ml del contenedor N° 7 según Sección 7.3.2, y 100 ml del contenedor N° 8A según Sección 7.3.3. Este paso produce blancos para las Fracciones Analíticas 1A y 1B.

8.1.2. Paso 2

Combine 100 ml del contenedor N° 8A con 200 ml de contenedor N° 9, y digiera y analice el volumen resultante según Sección 7.3.4. Este paso produce blancos para las Fracciones Analíticas 2A y 2B

8.1.3. Paso 3

Digerir y analizar una porción de 100 ml del contenedor N° 8A para producir un blanco para la Fracción Analítica 3A.

8.1.4. Paso 4

Combinar 100 ml del contenedor N° 10 con 33 ml del contenedor N° 8B para producir un blanco para la Fracción Analítica 3B. Filtrar los resultantes 133 ml, tal como se describe para el contenedor N° 5B en la Sección 7.3.5, con la excepción de no diluir los 133 ml. Analizar este blanco para Hg dentro de 48 horas desde la filtración, y utilice 400 ml como el volumen blanco cuando calcule el valor de la masa del blanco. Utilice los volúmenes reales de los blancos de análisis para el cálculo de sus valores de masa.

8.1.5. Paso 5

Digerir el filtro que fue usado para remover cualquier precipitado marrón de MnO_2 del blanco para la Fracción Analítica 3B por el mismo procedimiento que se describe en la Sección 7.3.5 para el filtro de muestra similar. Filtre lo digerido y los contenidos del contenedor N° 11 a través de papel Whatman 40 en un matraz aforado de 500 ml de volumen, y diluir el volumen con agua. Estos pasos producen un blanco para la Fracción Analítica 3C.

8.1.6. Paso 6

Analice los blancos para los blancos de la Fracción Analítica 1A y 2A según sección 10.1.1 y/o sección 10.1.2. Analizar los blancos para las Fracciones Analíticas 1B, 2B, 3A, 3B y 3C según Sección 10.1.3.

El análisis del blanco para la fracción Analítica 1A produce los valores de corrección del reactivo blanco de la parte media frontal para todos los metales deseados excepto para el Hg. El análisis del blanco para la Fracción Analítica 1B produce los valores de corrección del reactivo blanco de la parte media frontal para el Hg.

El análisis del blanco para la fracción Analítica 2A produce los valores de corrección del reactivo blanco de la parte media posterior para todos los metales deseados excepto para el Hg, mientras que el análisis separado de los blancos para las fracciones analíticas 2B, 3A, 3B y 3C produce los valores de corrección del reactivo blanco de la parte media posterior para el Hg.

8.2. Control de Calidad de las Muestras

Realizar el siguiente control de calidad de las muestras:

8.2.1. Análisis por ICAP e ICP-MS

Siga las descripciones respectivas de control de calidad de la Sección 8 de los Métodos 6010 y 6020 en la publicación EPA SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, tal como se ha incorporado por referencia en el párrafo §60.17 (i).

Si el propósito es examinar una fuente basándose en una muestra de tres corridas, modificar estos requisitos e incluya los siguientes: dos instrumentos chequean las corridas estándar, dos corridas de calibración de blanco, una muestra de comprobación de la interferencia al comienzo del análisis (analizado por el método de adiciones estándar al menos dentro del 25%), una muestra de control de calidad para comprobar la exactitud del estándar de calibración (obligatorio para estar dentro del 25% de calibración), y un análisis duplicado (se requiere para estar dentro del 20% promedio o repetir todos los análisis).

8.2.2. Aspiración Directa AAS y/o Análisis GFAAS Para Sb, As, Ba, Be, Cd, Cu, Cr, Co, Pb, Ni, Mn, Hg, P, Se, Ag, Tl y Zn

Analizar todas las muestras por duplicado. Realizar una matriz de punta para al menos una muestra de la mitad frontal y una de la mitad posterior, o una muestra combinada. Si se obtienen recuperaciones de menos del 75% o superior al 125% de la matriz de punta, analizar cada una de las muestras por el método de adiciones estándar. Analizar una muestra de control de calidad para comprobar la exactitud de los estándares de calibración. Si los resultados no están dentro del 20%, repetir la calibración.

8.2.3. Análisis de Hg por CVAAS

Analizar todas las muestras por duplicado. Analizar una muestra de control de calidad para comprobar la exactitud de los estándares de calibración (si no está dentro del 15%, repetir la calibración).

Realizar una matriz de punta en una muestra (si no está dentro del 25%, analizar todas las muestras por el método de adiciones estándar).

Información adicional sobre el control de calidad puede obtenerse del Método 7470 en la publicación EPA SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, tal como se ha incorporado por referencia en el párrafo §60.17 (i), o en Métodos Estándar para Agua y Aguas Residuales Método 303F.

9. ESTANDARIZACIÓN Y CALIBRACIÓN

NOTA: Mantener un cuaderno de laboratorio de todas las calibraciones.

9.1. Calibración del Tren de Muestreo

Calibrar los componentes del tren de muestreo de acuerdo con las secciones indicadas del Método CH-5: Boquilla de Sonda (sección 5.7); Tubo Pitot (sección 5.4); Sistema de Medición (sección 5.1); Calefactor de Sonda (sección 5.8); Sensores de Temperatura (sección 5.2); Comprobación de Fugas de los Sistema de Medición (Sección 5.1), y Barómetro (sección 5.3).

9.2. Calibración de Espectrometría de Acoplamiento Inductivo Argón Plasma

Preparar los estándares tal como se indica en la Sección 6.5. Ajuste y calibre el instrumento según los procedimientos recomendados por el fabricante utilizando dichos estándares. Compruebe la calibración una vez por hora. Si el instrumento no reproduce la concentración estándar con desviación de hasta el 10%, lleve a cabo los procedimientos de calibración completa.

Realizar el análisis por ICP-MS siguiendo el método EPA 6020 en la publicación SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, tal como se ha incorporado por referencia en el párrafo §60.17 (i).

9.3. Espectrómetro de Absorción Atómica - Aspiración Directa AAS, GFAAS y CVAAS Análisis

Preparar los estándares tal como se indica en el punto 6.5 y utilizarlos para calibrar el espectrómetro. Los procedimientos de calibración también son descritos en el método de la EPA referenciado en la tabla 29-2 y en Método 7470 de la publicación de la EPA SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, tal como se ha incorporado por referencia en el apartado §60,17 (i), o en Métodos Estándar para Agua y Aguas Residuales Método 303F (para Hg).

Realice cada curva estándar en duplicado y use el valor medio para calcular la línea de calibración. Recalibrar el instrumento de aproximadamente una vez cada 10 o 12 muestras.

10. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

10.1. Análisis de las Muestras

Para cada corrida de muestra del tren de muestreo, siete muestras analíticas individuales se generan, dos para todos los metales deseados, excepto Hg, y cinco para Hg.

Un esquema de identificación para cada contenedor de muestra y requerimientos para las preparaciones analíticas y esquema de análisis es presentado en la Figura 29-3. Las dos primeras muestras analíticas, etiquetadas Fracciones Analítica 1A y 1B, consistentes en muestras digeridas de la mitad frontal del tren. La Fracción Analítica 1A es para análisis por ICAP, ICP-MS o AAS, tal como se describe en las secciones 10.1.1 y 10.1.2, respectivamente. La Fracción Analítica 1B es para el análisis de Hg de la mitad frontal como se describe en Sección 10.1.3.

El contenido de la mitad trasera del tren se utiliza para preparar las muestras analíticas desde la tercera hasta la séptima. La tercera y cuarta muestras analíticas, etiquetadas Fracción Analítica 2A y 2B, contienen la muestra de la remoción de humedad del impinger N° 1, si se utiliza, y de los impingers de HNO₃/H₂O₂ N° 2 y N° 3. La Fracción Analítica 2A es para análisis por ICAP, ICP-MS o AAS para los metales objetivo, excepto Hg. La Fracción Analítica 2B es para el análisis de Hg.

La quinta a séptima muestra analítica, etiquetadas Fracciones Analíticas 3A, 3B y 3C, consistentes en los contenidos y el enjuague del impinger vacío N° 4 y de los Impingers de H₂SO₄/KMnO₄ N° 5 y N° 6. Estas muestras analíticas son para análisis de Hg, tal como se describe en la Sección 10.1.3. El total de Hg atrapado en la mitad posterior es determinado a partir de la suma de las Fracciones Analíticas 2B, 3A, 3B y 3C. Las Fracciones Analíticas 1A y 2A pueden ser combinadas proporcionalmente antes del análisis.

10.1.1. Análisis por ICAP y ICP-MS

Analizar las Fracciones Analíticas 1A y 2A por ICAP usando el Método 6010 o el Método 200.7 (40 CFR 136, Apéndice C). Calibrar el ICAP, y configure el programa de análisis como se describe en el Método 6010 o el Método 200.7.

Siga los procedimientos de control de calidad descritos en la Sección 8.2.1.

Las longitudes de onda recomendadas para el análisis son los que muestran en Tabla 29-2. Estas longitudes de onda representan la mejor combinación de especificidad y potencial límite de detección. Otras longitudes de onda pueden ser sustituidas si es que pueden proporcionar la necesaria especificidad y límite de detección, y son tratadas con las mismas técnicas de corrección para el espectro de interferencia.

Inicialmente, analizar todas las muestras para los metales objetivo (excepto Hg), más Fe y Al. Si el Fe y el Al están presentes, la muestra podría tener que ser diluida de manera tal que cada uno de estos elementos se encuentre en una concentración menor que 50 ppm a fin de reducir su interferencia espectral con el As, Cd, Cr, y Pb.

Realizar el análisis por ICP-MS siguiendo el Método EPA 6020 de la publicación SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, tal como se ha incorporado por referencia en el párrafo §60.17 (i).

NOTA: Cuando se analiza las muestras en una matriz de HF, una antorcha de alúmina debería utilizarse, ya que todos las muestras de la mitad frontal contienen HF, utilizar una antorcha de alúmina.

10.1.2 AAS por Aspiración Directa y/o GFAAS

Si se requiere el análisis de metales en las Fracciones Analíticas 1A y 2A mediante el uso de GFAAS o por aspiración directa usando AAS, utilice la Tabla 29-3 para determinar que técnicas y procedimientos se aplican para cada metal a analizar.

Utilice la Tabla 29-3, en caso necesario, a fin de determinar las técnicas de minimización de las interferencias.

Calibrar el instrumento de acuerdo con el punto 9.3 y siga los procedimientos de control de calidad especificados en la sección 8.2.2

10.1.3. Análisis de Hg por CVAAS

Analizar las Fracciones Analíticas 1B, 2B, 3A, 3B y 3C separadamente para Hg usando CVAAS siguiendo el método descrito en el Método 7470 de la EPA en la publicación SW-846 Tercera Edición (noviembre de 1986) incluyendo las actualizaciones I, II, IIA, IIB y III, como se han incorporado por referencia en el párrafo §60.17 (i), o en Métodos Estándar para Análisis de Agua y Aguas Residuales, 15ª edición, Método 303F, o, opcionalmente, usando **Nota N° 2** al final de esta sección.

Establecer la curva de calibración (0 a 1000 ng), tal como se describe en el Método 7470 o similar al Método 303F usando botellas DBO de 300 ml en lugar de Erlenmeyers.

Realice lo siguiente para cada análisis de Hg. De cada muestra original, seleccionar y registrar una proporción de tamaño entre 1 ml a 10 ml.

Si no hay conocimiento previo de la cantidad esperada de Hg en la muestra, una proporción de 5 ml se sugiere para la primera dilución a 100 ml (véase la **Nota N° 1** al final de esta sección). La cantidad total de Hg en la proporción deberá ser inferior a 1 µg y dentro del rango (0 a 1000 ng.) de la curva de calibración.

Coloque la proporción de la muestra en una botella DBO de 300 ml, y añadir suficiente agua para lograr un volumen total de 100 ml. Luego agréguele la solución digerida de la muestra secuencialmente y realizar la preparación de la muestra descrita en los procedimientos del Método 7470 o el Método 303F. (Véase la **Nota N° 2** al final de esta sección).

Si las lecturas máximas están fuera de la escala (porque el Hg en la proporción excede el rango de calibración; incluyendo la situación en

la que sólo 1 ml de la proporción de la muestra original fue digerida), luego diluir la muestra original (o una parte de ella) con HNO₃ al 0,15% (1,5 ml de HNO₃ concentrado por litro de solución acuosa), de modo que cuando una porción de 1 ml a 10 ml del "HNO₃ diluido al 0,15% dilución de la muestra original" es digerido y analizado por los procedimientos descritos anteriormente, se producirá un análisis dentro del rango de la curva de calibración.

NOTA N° 1: Cuando los niveles de Hg en las fracciones de la muestra se encuentran por debajo del límite de detección en la chimenea dados en la Tabla 29-1, seleccione una porción de 10 ml para digestión y analice como se describe.

NOTA N° 2: Opcionalmente, el Hg se puede analizar utilizando los procedimientos analíticos de CVAAS dados por algunos fabricantes de instrumentos. Estos incluyen la calibración y procedimientos de control de calidad para el Modelo Leeman PS200, Sistemas Perkin Elmer FIAS, y modelos similares, y si están disponibles, los de otros fabricantes de instrumentos. Para la digestión y análisis por estos instrumentos, realizar las siguientes dos pasos: (1), Digerir la proporción de la muestra a través de la adición clorhidrato de hidroxilamina acuosa / solución de cloruro de sodio tal como se describe en esta sección: (Los Leeman, Perkin Elmer, e instrumentos similares descritos en esta nota añadir automáticamente la necesaria solución de cloruro de estaño durante el análisis automatizado de Hg.); (2), Una vez terminada la digestión descrita en (1), analizar la muestra de acuerdo a las indicaciones del fabricante del instrumento. Este enfoque permite múltiples (incluyendo el duplicado) análisis automatizados de la proporción de muestra digerida.

11. ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS

11.1. Nomenclatura

- A = Límite de detección analítica, µg/ml.
B = Volumen líquido de la muestra digerida antes de fraccionar para el análisis, ml.
C = Volumen de gas de muestra de chimenea, dsm³.

C_{a1} =	Concentración de metal en la Fracción Analítica 1A según se lee de la curva estándar, $\mu\text{g/ml}$.
C_{a2} =	Concentración de metal en la Fracción Analítica 2A según se lee de la curva estándar, ($\mu\text{g/ml}$).
C_s =	Concentración de metal en el gas de la chimenea, en mg/dscm .
D =	Límite de detección en la chimenea, $\mu\text{g/m}^3$.
F_a =	Factor de alícuota, volumen de la Fracción 2 de la muestra dividido por el volumen de la Fracción 2A (véase la Sección 7.3.4.)
F_d =	Factor de dilución (F_d = el inverso de la parte fraccionada de la muestra concentrada en la solución realmente utiliza en el instrumento para producir la lectura C_{a1} . Por ejemplo, si una porción de 2 ml de la Fracción Analítica 1A se diluye a 10 ml para ubicarla en el rango de calibración, $F_d = 5$).
Hg_{bh} =	Masa total de Hg recogidos en la mitad posterior del tren de muestreo, μg .
Hg_{bh2} =	Masa total de Hg recogidos en la Fracción 2 de la muestra, μg .
$Hg_{bh3(A,B,C)}$ =	Masa total de Hg recogida separadamente en Fracción 3A, 3B, o 3C, μg .
Hg_{bhb} =	Valor de corrección de blanco para la masa de Hg detectado en la mitad posterior del reactivo blanco de terreno, μg .
Hg_{fn} =	Masa total de Hg recogido en la mitad frontal del tren de muestreo (Fracción 1 de la muestra), μg .
Hg_{fnb} =	Valor de corrección del blanco para la masa de Hg detectado en la mitad frontal del reactivo blanco de terreno, μg .
Hg_t =	Masa total de Hg recogidos en el tren de muestreo, μg .
M_{bh} =	Masa total de cada metal (excepto Hg) recogidos en la mitad posterior del tren de muestreo (Fracción 2 de la muestra), μg .
M_{bhb} =	Valor de corrección del blanco para la masa de metal detectada en la mitad posterior del reactivo blanco de terreno, μg .

- M_{fn} = Masa total de cada metal (excepto Hg) recolectado en la mitad frontal del tren de muestreo (Fracción 1 de la muestra), μg .
- M_{fnb} = Valor de corrección de blanco para la masa de metal detectada en la mitad frontal del reactivo blanco de terreno, μg .
- M_t = Masa total de cada metal (declarada por separado para cada metal) recogidos en el tren de muestreo, μg .
- M_t = Masa total de ese metal recogidos en el tren de muestreo, μg ; (reemplazar Hg_t por M_t para el cálculo de Hg).
- Q_{bh2} = Cantidad Total de Hg, μg , en la porción de la Fracción Analítica 2B seleccionada para la digestión y análisis. **NOTA:** Por ejemplo, si una porción de 10 ml. de la Fracción Analítica 2B es tomada, digerida y analizada (de acuerdo con la Sección 10.1.3 y sus **NOTAS** N^{os} 1 y 2), entonces calcule y use la cantidad total de Hg en la porción de 10 ml para Q_{bh2} .
- $Q_{bh3(A,B,C)}$ = Cantidad de Hg, μg , Total por separado, en la parte alícuota de la fracción analítica 3A, 3B, o 3C seleccionadas para la digestión y el análisis (ver las notas en las secciones 11.7.1 y 11.7.2 describiendo la cantidad "Q" y calcular de manera similar).
- Q_m = Cantidad de Hg, μg , TOTAL, en la alícuota de la Fracción Analítica 1B seleccionada para la digestión y análisis. **NOTA:** Por ejemplo, si una proporción de 10 ml de la Fracción Analítica 1B es tomada digerida y analizada (de acuerdo con el punto 10.1.3 y sus notas N^{os} 1 y 2), entonces calcule y use la cantidad total de Hg en la proporción de 10 ml para Q_m .
- V_a = Volumen total de solución de muestra digerida (Fracción Analítica 2A), ml (ver la Sección 7.3.4.1 o 7.3.4.2, según sea el caso).
- V_{f1B} = Volumen de la proporción de la Fracción Analítica 1B analizada, ml. **NOTA:** Por ejemplo, si una proporción de 1 ml de la Fracción Analítica 1B fue diluida a 50 ml con HNO_3 al 0,15%, tal como se describe en la Sección 10.1.3 para ponerla dentro del rango de análisis apropiado, y luego 1 ml de esos 50 ml fue digerido y analizado de acuerdo con el punto 10.1.3, V_{f1B} sería 0,02 ml.

- V_{f2B} = Volumen de la Fracción Analítica 2B analizado, ml. **NOTA:** Por ejemplo, si 1 ml de la Fracción Analítica 2B fue diluida a 10 ml con HNO_3 al 0,15%, tal como se describe en la Sección 10.1.3 para ponerla dentro del rango apropiado de análisis, y luego 5 ml de esos 10 ml se analizó, V_{f2B} sería de 0,5 ml.
- $V_{f3(A,B,C)}$ = Volumen, por separado, de la Fracción Analítica de 3A, 3B, o 3C analizadas, ml. (ver notas anteriores en las Secciones 11.7.1 y 11.7.2, describiendo la cantidad y calcule similarmente).
- $V_{m(\text{std})}$ = Volumen de la muestra de gas medida por el medidor de gas seco, corregido a condiciones estándares, dscm.
- $V_{\text{soln},1}$ = Volumen total de la solución de la muestra digerida (Fracción Analítica 1), ml.
- $V_{\text{soln},1}$ = Volumen total de la Fracción Analítica 1, ml.
- $V_{\text{soln},2}$ = Volumen total de la muestra Fracción 2, ml.
- $V_{\text{soln},3(A,B,C)}$ = Volumen total, por separado, Fracción Analítica de 3A, 3B, o 3C, ml.
- K_4 = 10^{-3} mg/ μg .

11.2. Volumen de Gas Seco

Utilizando los datos de este ensayo, calcular $V_{m(\text{std})}$, el volumen de gas seco de la muestra en condiciones estándar como se indica en la Sección de 6.3 del Método CH-5.

11.3. Volumen de Vapor de Agua y Contenido de Humedad

Usando el volumen total de los condensados recolectados durante el muestreo la fuente, calcular el volumen de vapor de agua $V_{w(\text{std})}$ y el contenido de humedad B_{WS} del gas de la chimenea. Use Ecuaciones 5-2 y 5-3 del Método CH-5 (sección 6.4 y 6.5).

11.4. Velocidad del Gas de Chimenea

Utilizando los datos de este ensayo y la Ecuación 2-9 del Método CH-2, calcule la velocidad promedio del gas de chimenea.

11.5. Límites de Detección en Chimenea

Calcular los límites de detección en la chimenea como se muestra en Tabla 29-1, usando las condiciones descritas en la sección 12.3.1. como sigue:

$$A \times \frac{B}{C} = D \quad \text{Ec.29-1}$$

11.6. Metales (Excepto Hg) en Muestra de la Fuente

11.6.1. Fracción Analítica 1A, Mitad Frontal, Metales (Excepto Hg)

Calcule separadamente la cantidad de cada metal recolectado en la Fracción de la muestra 1 del tren de muestreo usando la siguiente ecuación:

$$M_{fh} = C_{a1} \times F_d \times V_{so\ln,1} \quad \text{Ec. 29-2}$$

NOTA: Si la Fracción Analítica 1A y 2A son combinadas, use partes proporcionales. Luego haga los cambios apropiados en las ecuación 29-2 a la 29-4, para reflejar esta aproximación.

11.6.2. Fracción Analítica 2A, Mitad Posterior, Metales (Excepto Hg)

Calcular por separado la cantidad de cada metal recolectado en la Fracción 2 del tren de muestreo mediante la siguiente ecuación:

$$M_{bh} = C_{a2} \times F_a \times V_a \quad \text{Ec. 29-3}$$

11.6.3. Tren Total, Metales (Excepto Hg)

Calcular la cantidad total de cada uno de los metales cuantificados recolectados en el tren de muestreo de la siguiente manera:

$$M_t = (M_{fh} - M_{fhh}) + (M_{bh} - M_{bhh}) \quad \text{Ec.29-4}$$

NOTA: Si el valor medido del blanco para la mitad frontal (M_{fth}) está en el rango 0,0 a "A" μg [donde "A" μg es igual al valor determinado por la multiplicación de 1,4 $\mu\text{g}/\text{pulgada}^2$ veces el área real en pulgadas cuadradas del filtro de muestra], use M_{fth} para corregir el valor de emisión de la muestra (M_{fn}); si M_{fth} excede "A" μg , use el mayor entre I y II:

- I. "A" μg .
- II. el menor de (a) M_{fth} , o (b) 5 por ciento de M_{fn} .

Si el valor medido del blanco para la mitad posterior (M_{bhb}) está en el rango 0,0 a 1 μg , use M_{bhb} para corregir el valor de emisión de la muestra (M_{bh}); Si M_{bhb} excede 1 μg , use el mayor entre I y II:

- I. 1 μg .
- II. el menor de (a) M_{bhb} , o (b) 5 por ciento de M_{bh} .

11.7. Hg en la Muestra de la Fuente

11.7.1. Fracción Analítica 1B; Hg Mitad Frontal

Calcule la cantidad de Hg recolectado en la parte frontal, fracción de la muestra 1, del tren de muestreo usando la ecuación 29.5:

$$Hg_{fh} = \frac{Q_{fh}}{V_{f1B}} \times (V_{soln,1}) \quad \text{Ec. 29-5}$$

11.7.2. Fracciones Analítica 2B, 3A, 3B y 3C; Mitad Posterior Hg.

11.7.2.1 Cálculo de Mercurio Fracción 2B

Calcule la cantidad de Hg recolectado en la Fracción de la muestra 2 usando la ecuación 29-6:

$$Hg_{bh2} = \frac{Q_{bh2}}{V_{f2B}} \times (V_{soln,2}) \quad \text{Ec. 29-6}$$

11.7.2.2 Calculo de Mercurio Fracciones 3A, 3B y 3C

Calcule cada uno de los valores de Hg de la parte posterior de las Fracciones Analíticas 3A, 3B y 3C usando la ecuación 29-7:

$$Hg_{bh3(A,B,C)} = \frac{Q_{bh3(A,B,C)}}{V_{f3(A,B,C)}} \times (V_{soln,3(A,B,C)}) \quad \text{Ec. 29-7}$$

11.7.2.3 Cálculo de Mercurio Total

Calcular la cantidad total de Hg recolectado en la mitad posterior del tren de muestreo mediante la ecuación 29-8:

$$Hg_{bh} = Hg_{bh2} + Hg_{bh3A} + Hg_{bh3B} + Hg_{bh3C} \quad \text{Ec. 29-8}$$

11.7.3. Captura Total Tren Hg

Calcular la cantidad total de Hg recolectado en el tren de muestreo mediante la ecuación 29-9:

$$Hg_t = (Hg_{fi} - Hg_{fbb}) + (Hg_{bh} - Hg_{bbh}) \quad \text{Ec. 29-9}$$

NOTA: Si el total de los valores medidos en el blanco ($Hg_{fbb} + Hg_{bbh}$) están en el rango de 0,0 a 0,6 μg , entonces use el total para corregir el valor de la muestra ($Hg_{fi} + Hg_{bh}$); si es superior a 0,6 μg , use el mayor entre I. y II:

- I. 0,6 μg .
- II. el menor de (a) ($Hg_{fbb} + Hg_{bbh}$), o (b) 5 por ciento del valor de la muestra ($Hg_{fi} + Hg_{bh}$).

11.8. Concentración Individual de Metales en la Chimenea

Calcular la concentración de cada metal en el gas de chimenea (base seca, ajustada a las condiciones estándar) usando la ecuación 29-10:

$$C_s = \frac{K_4 \times M_t}{V_{m(std)}}$$

Ec. 29-10

11.9. Variación Isocinética y Resultados Aceptables

Igual que el Método CH-5, secciones 6.10 y 6.11 respectivamente.

12. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

12.1. Rango

Para el análisis descrito y para análisis similares, la respuesta del ICAP es lineal para varios órdenes de magnitud.

Las muestras que contienen concentraciones de metales en el rango de los nanogramos por mililitro (ng/ml) a microgramos por ml (µg/ml) en la solución analítica final pueden analizarse utilizando este método.

Las muestras que contengan más de aproximadamente 50 µg/ml de As, Cr o Pb deben ser diluidas a este nivel o inferior para el análisis final.

Las muestras que contengan más de aproximadamente 20 µg/ml de Cd deben ser diluidas al este nivel antes de su analizadas.

12.2. Límites de Detección Analíticos

NOTA: Vea la Sección 12.3 para la descripción del límite de detección en chimenea.

12.2.1. Límites de Detección de ICAP

Los límites de detección analítica de ICAP para las soluciones de muestras (basado en SW-846, Método 6010) son aproximadamente los que siguen: Sb (32 ng/ml), As (53 ng/ml), Ba (2 ng/ml), Be (0,3 ng/ml), Cd (4 ng/ml), Cr (7 ng/ml), Co (7 ng/ml), Cu (6 ng/ml), Pb

(42 ng/ml), Mn (2 ng/ml), Ni (15 ng/ml), P (75 ng/ml), Se (75 ng/ml), Ag (7 ng/ml), Tl (40 ng/ml), y Zn (2 ng/ml).

Los límites de detección analítica por ICP-MS (basado en SW-846, Método 6020) son más bajos en general por un factor diez o más. El Be es menor en un factor tres. Los límites de detección reales de la muestra analítica límites son dependientes de la muestra y pueden variar debido a la matriz de la muestra.

12.2.2. Límites de Detección Por AAS

Los límites de detección analíticos para el análisis por aspiración directa AAS (basado en SW-846, Método 7000 series) son aproximadamente como sigue: Sb (200 ng/ml), As (2 ng/ml), Ba (100 ng/ml), Be (5 ng/ml), Cd (5 ng/ml), Cr (50 ng/ml), Co (50 ng/ml), Cu (20 ng/ml), Pb (100 ng/ml), Mn (10 ng/ml), Ni (40 ng/ml), Se (2 ng/ml), Ag (10 ng/ml), Tl (100 ng/ml) y Zn (5 ng/ml).

12.2.3. Límite de Detección para Hg por CVAAS

El límite de detección para Hg por CVAAS (en el volumen resultante de la digestión de las porciones tomadas para los análisis de Hg) puede ser aproximadamente 0,02 a 0,2 ng/ml, dependiendo del tipo de instrumento de análisis CVAAS utilizado.

12.2.4. Límite de Detección por GFAAS

El uso de GFAAS pueden aumentar los límites de detección en comparación con aspiración directa AAS de la siguiente manera: Sb (3 ng/ml), As (1 ng/ml), Be (0,2 ng/ml), Cd (0,1 ng/ml), Cr (1 ng/ml), Co (1 ng/ml), Pb (1 ng/ml), Se (2 ng/ml) y Tl (1 ng/ml).

12.3. Límites de Detección en la Chimenea

12.3.1. Planificación

Para efectos de la planificación del ensayo en la chimenea los límites de detección pueden ser desarrollados usando la siguiente información:

- (1) Los procedimientos descritos en este método,
- (2) Los límites de detección analítica descritos en la Sección 12.2 y en SW-846,
- (3) El volumen normal de 300 ml (Fracción Analítica 1) para la mitad frontal y 150 ml (Fracción Analítica 2A) para la parte posterior de la muestras, y
- (4) Una muestra de gas de la chimenea de volumen de 1,25 m³.

El resultado del método límite de detección en chimenea para el grupo de de condiciones anteriores se presenta en la Tabla 29-1 y se calcularon mediante el uso de ecuación 29-1 que se muestra en la sección 11.5.

12.3.2. Precisión/Resolución

Para garantizar la óptima precisión/resolución en los análisis, las concentraciones de los metales objetivos en las soluciones analíticas deben ser por lo menos diez veces sus respectivos límites de detección analítica. Bajo ciertas condiciones, y con mucho cuidado en el procedimiento analítico, estas concentraciones pueden ser tan bajas como unas tres veces los respectivos límites de detección analítica sin menoscabar seriamente la precisión de los análisis.

Al menos en una corrida de la muestra en la fuente, y para cada metal analizado, realizar ya sea análisis repetidos, método de adiciones estándares, dilución serial, o adición de matriz de punta, etc., para documentar la calidad de los datos.

12.3.3. Límites de Detección

En realidad los métodos de límite de detección en chimenea se basan en parámetros reales de muestras de fuentes y los resultados

analíticos según se describe arriba. Si es necesario, el método de límites de detección en chimenea puede ser mejorado sobre aquellos que se muestran en la Tabla 29-1 para una prueba específica ya sea por el aumento del volumen de gas de muestra de la chimenea, reduciendo el volumen total de las muestras digeridas, mejorando el límites de detección analítica, o cualquier combinación de los tres.

Para valores extremadamente bajos de Hg sólo, el tamaño de la alícuota seleccionada para la digestión y el análisis se puede aumentar hasta 10 ml, esto mejora el límite de detección en la chimenea en un factor de diez comparado con una alícuota de tamaño 1 ml.

12.3.3.1 Tiempo de Muestreo

Un muestreo nominal de una corrida de una hora recoger una muestra de volumen de gas de chimenea cercana a 1,25 m³. Si el tiempo de muestreo se aumenta a 4 horas y 5 m³ son recolectados, el método de límite de detección en chimenea se podría mejorar en un factor de cuatro comparado con los valores que se muestran en la Tabla 29-1.

12.3.3.2 Fracciones Analíticas

Los límites de detección en la chimenea asumen que toda la muestra es digerida y los volúmenes finales de líquido para análisis están en valores normales de 300 ml para la Fracción Analítica 1, y 150 ml para la Fracción Analítica 2A.

Si el volumen de la Fracción Analítica 1 se redujo de 300 a 30 ml, los límites de detección en chimenea para esa fracción de la muestra serán mejorados en un factor de diez. Si el volumen de la Fracción Analítica 2A se reduce de 150 a 25 ml, los límites de detección en chimenea para esa fracción se podría mejorar en un factor de seis.

Comprobación del efecto Matriz son necesarios en los análisis de las muestras y típicamente son mucho mas significativos para muestras que han sido concentradas a menos del volumen original de la muestra. La reducción de las fracciones analíticas 1 y 2A a volúmenes de menos de 30

y 25 ml, respectivamente, podrían interferir con la redisolución de los residuos y podría aumentar la interferencia por otros compuestos a un nivel intolerable.

12.3.3.3 Mejoras

Cuando ambas modificaciones descritas en las secciones 12.3.3.1 y 12.3.3.2 se utilizan simultáneamente en una muestra, las mejoras resultantes son multiplicativas.

Por ejemplo, un aumento del volumen de gas de chimenea por un factor cuatro y una reducción en el líquido total de la muestra digerida de ambas Fracciones Analítica 1 y 2A por un factor de seis se traduciría en una mejora de un factor de veinticuatro del método de límite de detección en chimenea.

12.4. Precisión

La precisión (desviación estándar relativa) para cada metal detectado en la realización de un método de ensayo realizado en un incinerador de lodos se encontraron los siguientes:

Sb (12,7%), As (13,5%), Ba (20,6%), Cd (11,5%), Cr (11,2%), Cu (11,5%), Pb (11,6%), P (14,6%), Se (15,3%), Tl (12,3%) y Zn (11,8%).

La precisión de Ni fue de 7,7% para otro ensayo realizado en un simulador de fuente. Be, Mn, Ag no se detectaron en las pruebas. Sin embargo, basándose en los límites de detección analítica de ICAP para estos metales, sus precisiones podrían ser similares a las de otros metales cuando se detectan a niveles similares.

Todos los procedimientos, instructivos y registros del Sistema de Aseguramiento de la Calidad deben 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.

13. MANEJO DE RESIDUOS

Los residuos resultantes como aguas ácidas, estándares de trabajo o concentrados, restos de filtros u otros elementos deben determinarse su peligrosidad tal como lo establece la normativa vigente y ser retirados por empresas autorizadas.

14. REFERENCIAS

1. Method 303F in Standard Methods for the Examination of Water Wastewater, 15th Edition, 1980. Available from the American Public Health Association, 1015 18th Street N.W., Washington, D.C. 20036.
2. EPA Methods 6010, 6020, 7000, 7041, 7060, 7131, 7421, 7470, 7740, and 7841, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. SW-846, Third Edition, November 1986, with updates I, II, IIA, IIB and III. Office of Solid Waste and Emergency Response, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460.
3. EPA Method 200.7, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 136, Appendix C. July 1, 1987.
4. EPA Methods 1 through 5, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 60, Appendix A, July 1, 1991.
5. EPA Method 101A, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 61, Appendix B, July 1, 1991.

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

Tabla 29-1. Método de Límite de Detección en Chimenea ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Para Mitad Frontal, Mitad Posterior y el Tren de Muestreo Total Usando ICAP, GFAAS y CVAAS

Metal	Mitad frontal: Sonda y filtro	Mitad posterior: Impingers 1-3	Mitad posterior: Impingers 4-6 ^a	Tren total
Antimonio	¹ 7.7(0.7)	¹ 3.8(0.4)		¹ 11.5(1.1)
Arsénico	¹ 12.7(0.3)	¹ 6.4(0.1)		¹ 19.1(0.4)
Bario	0.5	0.3		0.8
Berilio	¹ 0.07(0.05)	¹ 0.04(0.03)		¹ 0.11(0.08)
Cadmio	¹ 1.0(0.02)	¹ 0.5(0.01)		¹ 1.5(0.03)
Cromo	¹ 1.7(0.2)	¹ 0.8(0.1)		¹ 2.5(0.03)
Cobalto	¹ 1.7(0.2)	¹ 0.8(0.1)		¹ 2.5(0.03)
Cobre	1.4	0.7		2.1
Plomo	¹ 10.1(0.2)	¹ 5.0(0.1)		¹ 15.1(0.3)
Manganeso	¹ 0.5(0.2)	¹ 0.2(0.1)		¹ 0.7(0.3)
Mercurio	² 0.6	² 0.3	² 0.2	² 0.56
Níquel	3.6	1.8		5.4
Fósforo	18	9		27
Selenio	¹ 18(0.5)	¹ 9(0.3)		¹ 27(0.8)
Plata	1.7	0.9(0.7)		2.6
Talio	¹ 9.6(0.2)	¹ 4.8(0.1)		¹ 14.4(0.3)
Cinc	0.5	0.3		0.8

^a Sólo para análisis de Mercurio.

¹ Límite de detección cuando se analiza por ICAP o AGFAAS según se muestra entre paréntesis (ver Sección 11.1.2)

² Límite de detección cuando se analiza por CVAAS, estimado para mitad posterior y total del tren. Ver Sección 13.2 y 11.1.3.

Nota: Métodos de límite de detección en chimenea reales pueden variar de estos valores, como se describe en Sección 13.3.3

TABLA 29-2. Longitudes de Onda Recomendadas Para Análisis ICAP

Analito	Longitud de Onda (nm)
Aluminio	308,215
Antimonio	206,833
Arsénico	193,696
Bario	455,403
Berilio	313,042
Cadmio	226,502
Cromo	267,716
Cobalto	228,616
Cobre	328,754
Fierro	259,940
Plomo	220,353
Manganeso	257,610
Níquel	231,604
Fósforo	214,914
Selenio	196,026
Plata	328,068
Talio	190,864
Cinc	213,856

TABLA 29-3. TECNICAS APLICABLES, METODOS Y MINIMIZACION DE INTERFERENCIA PARA ANALISIS AAS

Metal	Técnica	Método SW-846 ¹	Longitud de onda	Interferencia	
				Causa	Minimización
Fe	Aspiración	7380	248,3	Contaminación	Tomar gran cuidado para evitar contaminación
Pb	Aspiración	7420	283,3	217,0 nm alternado	Requiere corrección de fondo
Pb	Horno	7421	283,3	Recuperación pobre	Modificador de matriz, agregar 10 µl de ácido fólico a 1 ml de muestra preparada en una taza
Mn	Aspiración	7460	279,5	403,1 nm alternado	Requiere corrección de fondo
Ni	Aspiración	7520	232,0	352,4 nm alternado Fe, Co y Cr	Requiere corrección de fondo. Coincidencia de matriz u óxido nitroso/llama acetileno. Dilución de muestra o use línea de 352,3 nm
Se	Horno	7740	196,0	Volatilidad Absorción y dispersión	Aguzar muestras y materiales de referencia y agregar nitrato de níquel para minimizar volatilización. Se requiere corrección de fondo y correcciones de fondo Zeeman pueden ser útiles.

Metal	Técnica	Método SW-846 ¹	Longitud de onda	Interferencia	
				Causa	Minimización
Ag	Aspiración	7760	328,1	Absorción y dispersión AgCl insoluble	Se requiere corrección de fondo. Evite ácido hidrocórico a menos que en la solución plata esté presente como cloro complejo. Monitorear muestra y estándar para tasa de aspiración
Tl	Aspiración	7840	276,8		No se debe usar ácido hidrocórico
Tl	Horno	7841	276,8	Acido hidrocórico o cloro	Se requiere corrección de fondo. Verificar que las pérdidas no están ocurriendo para volatilización por muestras aguzadas o adiciones estándar; Paladio es una matriz modificadora adecuada
Zn	Aspiración	7950	213,9	Alta contaminación Si, Cu y P	Estroncio remueve el Cu y fosfato. Tomar gran cuidado para evitar contaminación
Sb	Aspiración	7040	217,6	1000 mg/ml Pb, Ni, Cu o ácido	Usar longitud de onda secundaria de 231,1 nm; coincidencia de muestra y concentración de ácido estándar o utilice óxido nitroso/llama acetileno
Sb	Horno	7041	217,6	Alto Pb	Longitud de onda secundaria y efecto o corrección Zeeman
As	Horno	7060	193,7	Arsénico Volatilización Aluminio	Muestras agudas u añadir solución de nitrato de níquel para digerir previo al

Metal	Técnica	Método SW-846 ¹	Longitud de onda	Interferencia	
				Causa	Minimización
					análisis. Usar corrección de Zeeman de fondo
Ba	Aspiración	7080	553,6	Calcio Bario Ionización	Cátodo hueco alta corriente y configurar banda estrecha. 2 ml de KCl por cada 100 ml de muestra
Be	Aspiración	7090	234,9	500 ppm Al Mg y Si altos	Añadir 0,1% Fluoruro
Be	Horno	7091	234,9	Be en el camino óptico	Optimizar parámetros para minimizar efectos.
Cd	Aspiración	7130	228,8	Absorción y dispersión de luz	Se requiere corrección de fondo.
Cd	Horno	7131	228,8	As en exceso Cloro Puntas de Pipetas	Igual que arriba. Se usa fosfato de amonio como matriz modificadora. Usar puntas libres de Cadmio
Cr	Aspiración	7190	357,9	Metal alcalino	Supresor de ionización KCl en muestras y estándar
Co	Horno	7201	240,7	Exceso de Cloro	Use el método de adicciones estándar
Cr	Horno	7191	357,9	200 mg/L de Ca y P	Todo el nitrato de calcio par un efecto constante conocido y para eliminar el efecto del fósforo
Cu	Aspiración	7210	324,7	Absorción y Dispersión	Consultar el manual del fabricante

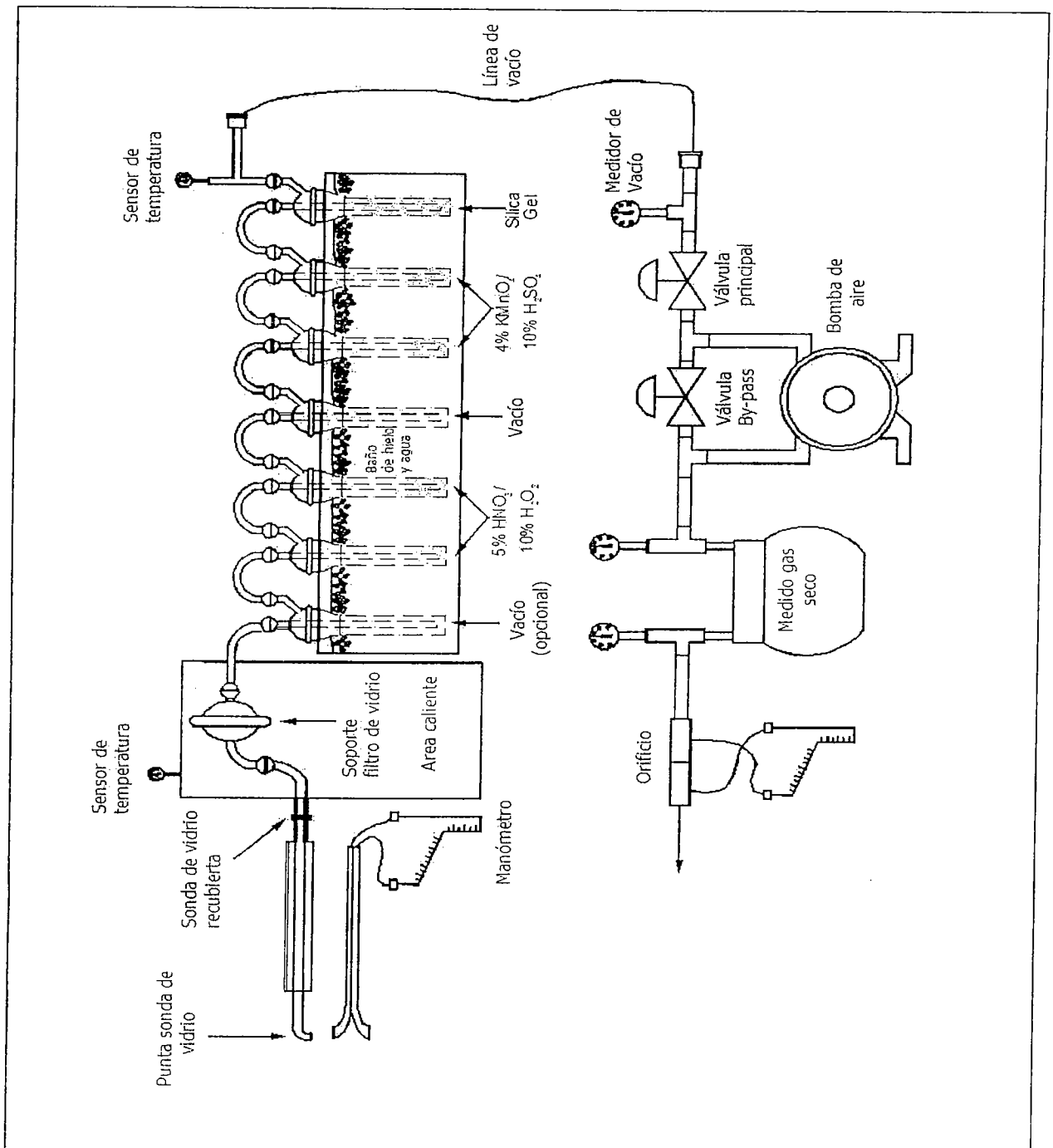


Figura 29-1. Tren de Muestreo

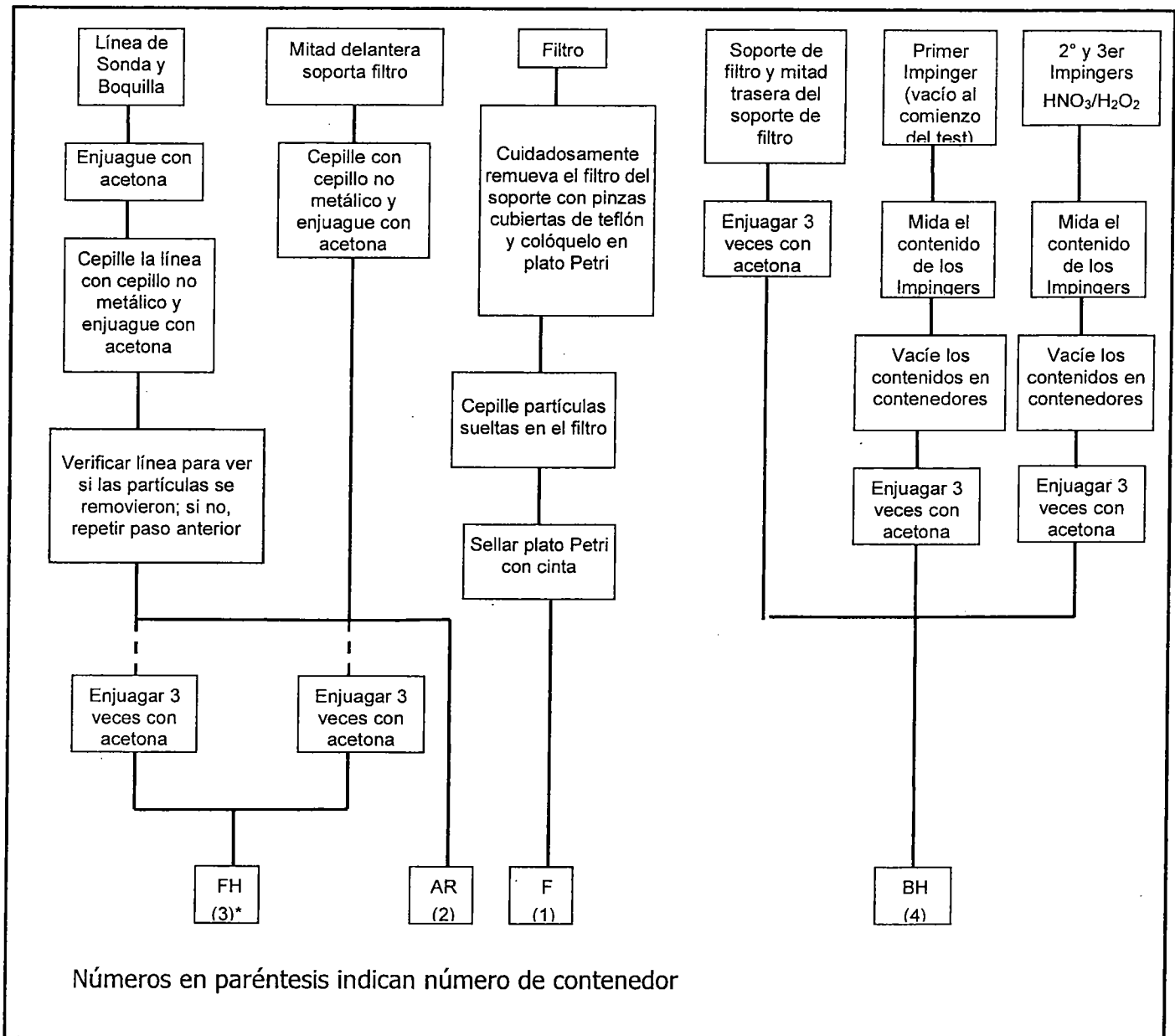


Figura 29-2a. Esquema de Recuperación de Muestra

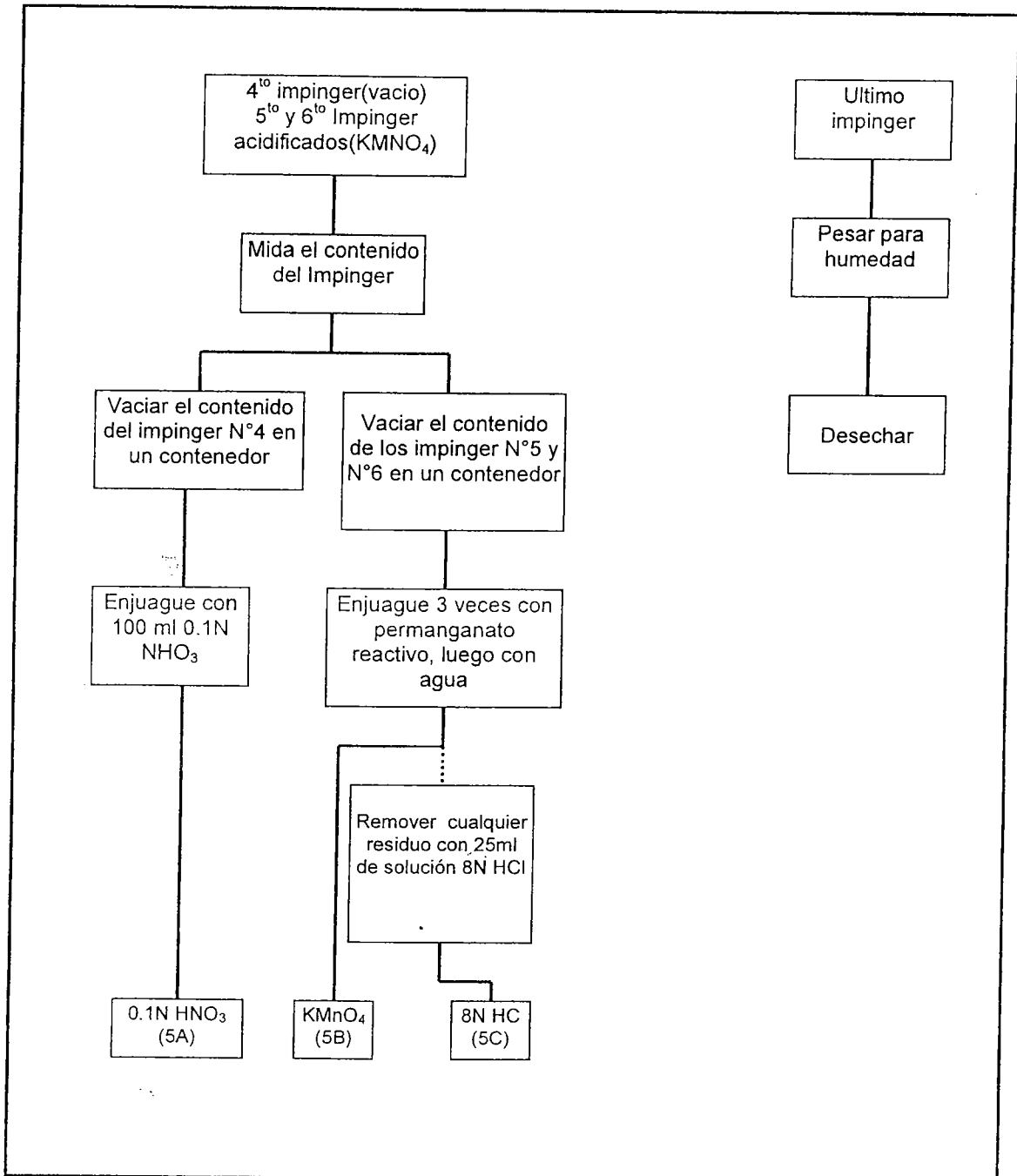


Figura 29-2b. Esquema de Recuperación de Muestra

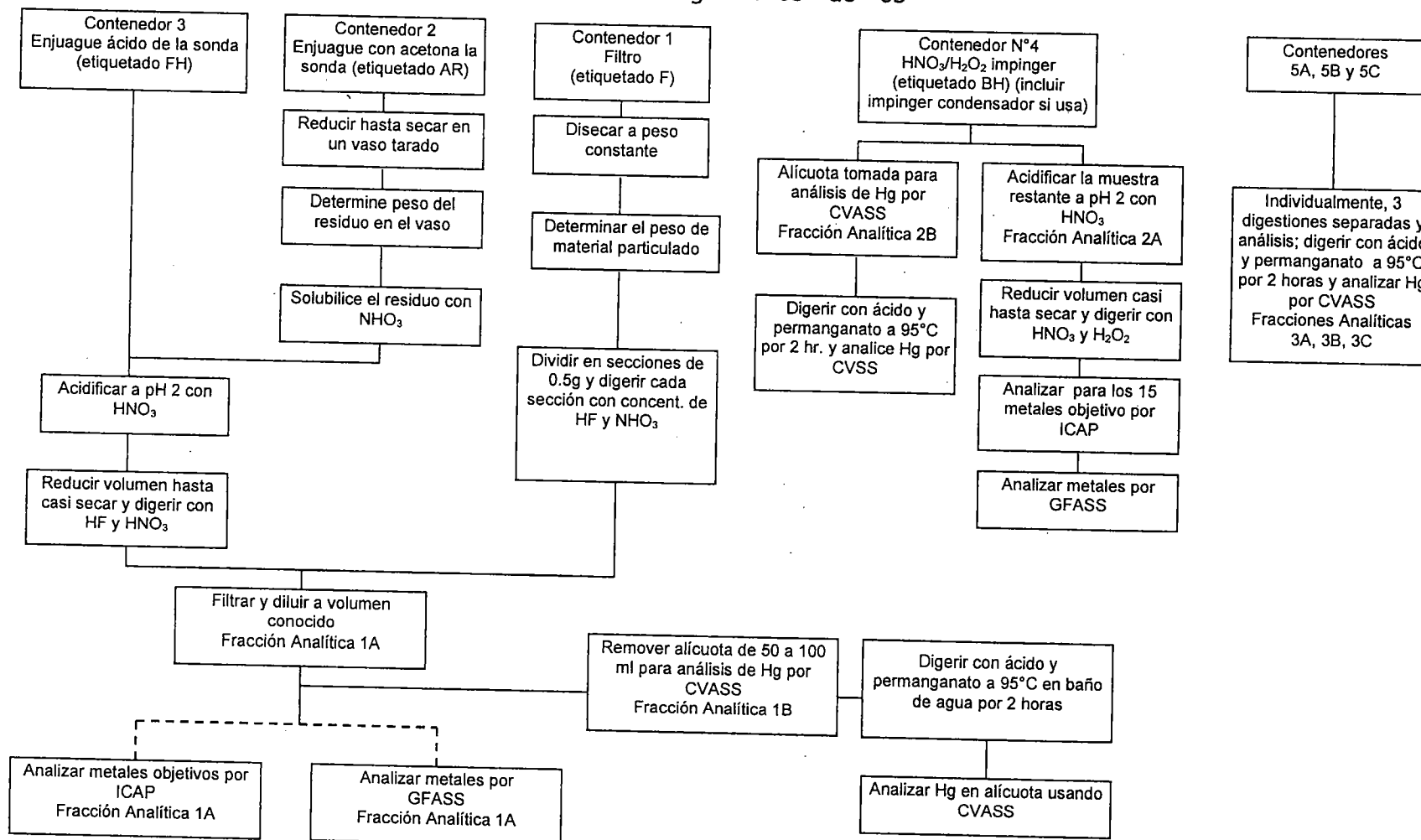


Figura 29-3. Esquema de Preparación y Análisis de la Muestra



DIRTO. ASES. JURIDICA

AGC/LJH/CMV/MCH/AMSC/H/SFM

[Handwritten signatures and initials]

APRUEBA NORMAS TÉCNICAS QUE INDICA SOBRE METODOLOGÍAS DE MEDICIÓN Y ANALISIS DE EMISIONES DE FUENTES ESTACIONARIAS.

**MINISTERIO DE HACIENDA
OFICINA DE PARTES
RECIBIDO**

EXENTO N° 1411 /

**CONTRALORIA GENERAL
TOMA DE RAZON
RECEPCION**

SANTIAGO, 25 AGO. 2010

Depart. Juridico		
Dep. T.R. y Regist.		
Depart. Contabil.		
Sub.Dep. C. Central		
Sub.Dep. E. Cuentas		
Sub.Dep. C.P. y B.N.		
Depart. Auditoría		
Depart. VOPU y T		
Sub. Dep. Munip.		

VISTO: estos antecedentes; lo informado y propuesto por el Instituto de Salud Pública en su Oficio N° 922 de fecha 8 de junio de 2010 del Instituto de Salud Pública de Chile; lo informado por la División de Políticas Públicas Saludables y Promoción en su memorándum N° B32/649 de fecha 23 de junio de 2010; lo dispuesto en los artículos 4° y 7° del Libro I del decreto con fuerza de ley N° 1, de 2005 del Ministerio de Salud, que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado del decreto ley N° 2.763, de 1979 y de las leyes 18.469 y 18.933; en los artículos 2° letras a) y c) y 3° del decreto supremo N° 2.467 de 1993, del Ministerio de Salud que aprueba el Reglamento de Laboratorios de Medición y Análisis de Emisiones Atmosféricas provenientes de Fuentes Estacionarias; en el decreto supremo N° 45 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, de 1997 que regula la actividad de incineración y coincineración; en la resolución N° 1.600 de 2008, de Contraloría General de la República; y teniendo presente las facultades concedidas en el decreto supremo N° 28 de 2009 del Ministerio de Salud, dicto el siguiente

REFRENDACION

DECRETO:

Ref. por \$.....
Imputación.....
Anot. por.....
Imputación.....

1°.- Apruébanse las siguientes Normas Técnicas sobre

- Método CH-23:** Determinación de Policlorados Dibenzo-p-Dioxinas y Policlorados Dibenzofuranos de Combustión de Residuos Municipales.
- Método CH-26A:** Determinación de Emisiones de Haluros de Hidrógeno y Halógenos de una Fuente Estacionaria, Método Isocinético.
- Método CH-29:** Determinación de Emisiones de Metales desde Fuentes Estacionarias.
- Método CH-0030:** Muestreo de Compuestos Orgánicos Volátiles.

2º Los originales de las Normas Técnicas señaladas en el punto 1º permanecerán en poder del Departamento de Salud Ambiental de la División de Políticas Públicas Saludables y Promoción de la Subsecretaría de Salud Pública del Ministerio de Salud, para todos los efectos a que haya lugar.

Copias de las mismas se mantendrán en todas las Secretarías Regionales Ministeriales de Salud y en el Instituto de Salud Pública de Chile, para efectos de su consulta o fotocopia por los interesados.

3º Todos los laboratorios de medición y análisis de emisiones atmosféricas provenientes de fuentes estacionarias, deberán sujetarse a las normas técnicas que por este acto se aprueban para efectos de las metodologías de medición, de acuerdo a lo estipulado en el artículo 3º del decreto supremo N° 2.467 de 1993, del Ministerio de Salud.

ANÓTESE Y COMUNIQUESE.-

POR ORDEN DEL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA



DR. JAIME MAÑALICH MUXI
MINISTRO DE SALUD