

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3513:1999**

**CHIMENEAS Y DUCTOS.
DETERMINACIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS GASEOSOS TOTALES**



GOBIERNO
213:1999

1999

1999

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT44 Calidad Ambiental**, por el Subcomité Técnico **SC2 Aire** y aprobada por FONDONORMA en la reunión del Consejo Superior N° 1999-11 de fecha 20/10/1999.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: CAVEFACE; Empresas Polar; Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales Renovables -MARNR; JANTESA; FUNSEIN; Ministerio de Salud y Desarrollo Social (Dirección de Ingeniería Sanitaria); Minería Loma de Níquel; LABTA; Universidad de Carabobo; PDVSA-INTEVEP; 3A; SIDOR; EAA, C.A.; Universidad Central de Venezuela.

DIRECCIÓN DE CALIDAD



**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
GASEOSOS TOTALES**

0. INTRODUCCIÓN

Esta Norma Venezolana está basada en el Método 25A de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, (EPA, Environmental Protection Agency). El método original recurre a un analizador de compuestos orgánicos, básicamente un cromatógrafo de gas sin columna separadora, conectado directamente a la fuente emisora bajo ensayo mediante sonda, válvula reguladora de flujo, filtro de partículas, bomba impulsora y líneas de conexión con control de temperatura. Con el fin de poder usar cromatógrafos de gases no portátiles, la toma de muestra se realiza mediante llenado de una bolsa de material inerte con los gases, la cual es transportada hasta un cromatógrafo en el cual es analizada en forma inmediata.

1 OBJETO

Esta norma venezolana establece un método para determinar la concentración de compuestos orgánicos gaseosos totales, consistentes principalmente de alcanos, alquenos o hidrocarburos aromáticos. La concentración se expresa en términos de propano u otro gas orgánico de calibración, o en términos de carbón.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

La siguiente norma contiene disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta norma venezolana. La edición indicada estaba en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos en base a ellas, que analicen la conveniencia de usar la edición mas reciente de la norma citada seguidamente:

COVENIN 1649:1997 Chimeneas y ductos. Determinación de la ubicación y número mínimo de puntos de muestreo.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Venezolana se aplican las siguientes definiciones:

3.1 Sistema de medida

Conjunto de equipos necesarios para la determinación de la concentración del gas. Comprende los siguientes subsistemas:

3.1.1 Interfase

Porción del sistema que se usa para alguna o algunas de las siguientes funciones: toma, acondicionamiento o transporte de la muestra.

3.1.2 Analizador de orgánicos

Parte del sistema que mide la concentración de compuestos orgánicos y genera una señal de salida proporcional a dicha concentración.

3.2 Gas de calibración

Gas de concentración conocida (propano u otro gas orgánico apropiado), diluido en aire cero ó nitrógeno.

3.3 Aire cero

Aire utilizado para la verificación o ajuste de la señal cero del sistema analítico para muestras sin compuestos orgánicos.

4 PRINCIPIO

Una muestra de gas se extrae de la fuente por medio de una sonda, a fin de llenar una bolsa fabricada con un material inerte, para posteriormente analizarla mediante un detector de ionización de llama. Los resultados se expresan como concentración en volúmenes equivalentes de un gas de calibración, o como equivalentes de carbón.

5 EQUIPOS Y MATERIALES

5.1 En la etapa de muestreo

El esquema de un sistema aceptable de toma de muestras, puede observarse en la figura 1, cuyos componentes principales son:

5.1.1 Sonda de muestreo: De acero inoxidable o material inerte que permita la toma de muestra en un área central equivalente al 10% de la sección del ducto o chimenea. Alternativamente se utiliza una sonda de acero inoxidable con orificios de 4 mm o menores, distribuidos a 16,7; 50,0 y 83,3% del diámetro de la chimenea o ducto.

5.1.2 Manguera de conexión: De material inerte (Teflón), para interconexión de los componentes del tren de captación.

NOTA 1: Para evitar condensación en la línea debe utilizarse un sistema de calentamiento, especialmente en fuentes emisoras con concentraciones de compuestos orgánicos de baja volatilidad, y a temperaturas por encima de los 50 °C.

5.1.3 Filtro de partículas: Si es previsible la existencia de partículas en la emisión, debe instalarse un filtro en la punta de la sonda o al final de la misma. Puede utilizarse un tapón pequeño de fibra de vidrio para este fin.

NOTA 2: En el caso de instalación exterior al final de la sonda, y si es previsible condensación, a dicho filtro se le debe controlar la temperatura.

5.1.4 Bomba impulsora de toma de muestras: Debe ser de material inerte (Teflón), y suplir la función de aspiración de la muestra e impulsión para el llenado de la bolsa de gas.

5.1.5 Sistema de regulación de flujo: Si es necesario regular el flujo de aspiración de muestra para el llenado de un volumen mínimo determinado durante el periodo de muestreo, puede utilizarse una válvula de regulación de acero inoxidable o un orificio crítico con control de temperatura, si es previsible la condensación.

5.1.6 Medidor de flujo aspirado: Utilizado con el fin de conocer el flujo de toma de muestra para obtener un volumen adecuado durante el periodo de muestreo, puede utilizarse un rotámetro, caudalímetro.

5.1.7 Bolsa de toma de muestra de gases: Debe ser de material inerte a los gases a captar, con el menor "efecto memoria" posible y las menores características de adsorción superficial de muestra, recomendándose el Tedlar. Se recomienda que disponga de válvula de llenado y septum para toma de muestra con inyectora. Su capacidad no es crítica, recomendándose del orden de 10 l.

5.2 En la etapa de análisis de la muestra

5.2.1 Cromatógrafo de gases: equipo utilizado como analizador de orgánico

El cromatógrafo de gas puede ser una unidad portátil o fija a la que se ha sustituido la columna cromatográfica por una columna vacía, con introducción de muestra por el puerto de inyección o válvula.

5.2.2 Gases de calibración

La concentración máxima del gas de calibración debe ser del orden de 1,5 a 2,5 veces del límite de concentración aplicable según la normativa. Si los límites aplicables no vienen expresados en concentración, sino en emisión másica, se sugiere una concentración máxima del gas de calibración del orden de centenares de mg/m^3 estándar, así como el empleo de un segundo patrón de calibración con concentración del orden de decenas de mg/m^3 estándar.

Los gases de calibración vienen contenidos en tanques o cilindros metálicos a presión. El fabricante debe garantizar las concentraciones y el rango de error en sus productos, que no debe ser mayor de 5% del valor nominal.

Para este método, el gas de calibración suele ser propano en aire o en nitrógeno. Otro compuesto orgánico diferente puede utilizarse si se hacen las correcciones pertinentes al factor de respuesta cromatográfica.

En función de los rangos de concentración esperados para las muestras, debe disponerse de un mínimo de dos a tres gases de calibración con concentración que cubran el valor esperado. Se recomienda una concentración del orden de decenas de ppm ó mg/m³, otra del orden de centenares de ppm ó mg/m³, Opcionalmente, una tercera del orden de 1.000 a 5.000 mg/m³ es deseable.

5.2.3 Combustible para el sistema cromatográfico

Se recomienda una alimentación a la columna/detector FID de 40% H₂/60% He ó 40% H₂/60% N₂, con el fin de evitar un efecto sinérgico del oxígeno que puede ocurrir cuando su concentración varía significativamente de un valor promedio, por ejemplo al inyectar muestras de fuentes de combustión, con contenidos de O₂ sensiblemente diferentes al 21% ambiental.

5.2.4 Aire cero

Utilizado únicamente para verificar o ajustar la señal cero del sistema analítico para muestras sin compuestos orgánicos. Debe ser aire de alta pureza, con un contenido en compuestos orgánicos menor al límite de detección del sistema cromatográfico utilizado, y en todo caso, menor que 1 ppm de compuestos orgánicos totales.

6 PROCEDIMIENTO DE MUESTREO

6.1 Preparación del muestreo

6.1.1 Selección de ubicación del sitio de muestreo: Los puntos de muestreo deben estar ubicados a no menos de 1,5 m, o dos (2) diámetros equivalentes de distancia de la salida de gas a la atmósfera, tal como lo determina la Norma Venezolana COVENIN 1649.

6.1.2 Instalación de la sonda de muestreo: Debe introducirse por el orificio de muestreo, sellando el mismo, y posicionarse de forma que aspire del centroide del ducto durante todo el periodo de muestreo.

En el caso de ductos o chimeneas con entradas de aire atmosférico de enfriamiento por la base (por ejemplo: caso de incineradores con venturi), debe preverse una toma de muestra representativa. En el caso de utilizar una sonda de un solo orificio deben realizarse al menos tres (3) muestras en puntos representativos de secciones circulares, con captaciones durante tiempos iguales en al menos ocho (8) puntos representativos de secciones circulares de igual área.

6.1.3 Preparación del sistema de captación de muestra. El sistema de captación de muestra está constituido por la sonda, la manguera inerte, la bomba de aspiración y el dispositivo de regulación de flujo, tal y como se muestra en la figura 1. Antes de comenzar el periodo de muestreo, el medidor de flujo debe ser colocado a la salida de la bomba impulsora, para medir el caudal en forma aproximada, y regular la válvula de flujo. Una vez obtenido el caudal de aspiración deseado, se desconecta este sistema de medición, se conecta la bolsa de gases a la salida de la bomba impulsora y se inicia el muestreo. Para ello se activa la bomba de impulsión, se mide el flujo aspirado y se regula el caudal entre 100 y 200 ml/min.

NOTA 3: En el caso de que se prevea que la temperatura de salida de los gases sea superior a 50 °C o sea previsible condensación, debe utilizarse un sistema de control de temperatura.

6.2 Toma de muestras

6.2.1 Una vez fijado el caudal adecuado de aspiración según 6.1.3 se inicia el periodo de toma de muestra, de 60 ± 10 min de duración. La operación cuyas emisiones se estudian debe mantenerse durante este periodo en producción constante y uniforme, anotándose en el reporte correspondiente el nivel de producción, que en lo posible debe estar por encima del promedio anual. Para operaciones cíclicas o por cargas, se distribuyen las tomas de muestra de forma que representen adecuadamente al ciclo de producción. El laboratorio encargado de la caracterización puede aumentar en estos casos el número de muestras/análisis y/o acortar hasta 30 min cada periodo de muestreo con el fin de mejorar la representatividad del ciclo.

Se recomienda un caudal de aspiración de muestra de entre 100 y 200 ml/min, para obtener un volumen del orden de 6 a 12 litros en la bolsa de gases. Este volumen de muestra no es crítico ni interviene en los cálculos.

6.2.2 La sonda de muestreo se ubica en el punto centroide del ducto, y permanece en dicho punto durante todo el periodo de muestreo. Alternativamente puede utilizarse la sonda de tres orificios que debe permanecer en el punto de muestreo durante el periodo. La toma en este punto es representativa de la emisión en chimeneas precedidas por un ventilador de tiro, en las que no haya entradas posteriores de flujo adicionales. En el caso de chimeneas con entradas adicionales de flujos, posteriores al ventilador de tiro debe preverse una toma de muestras durante tiempos iguales en al menos cuatro (4)

puntos sobre dos (2) diámetros perpendiculares de la sección de muestreo, determinado según la Norma Venezolana COVENIN 1649.

NOTA 4: Para temperaturas de salida de gases menores a 50 °C, no es previsible la condensación de orgánicos en los elementos del tren de captación, por lo que no es necesario el calentamiento de sus partes. De hecho, la condensación de orgánicos solamente puede ocurrir en emisiones a temperaturas relativamente elevadas (superiores a 100 °C), con altas concentraciones de compuestos de volatilidad baja, en que un posterior enfriamiento en tren de captación y hasta la bolsa de gases que se encuentra a temperatura ambiente, induce esta condensación cuando la concentración del orgánico alcanza el valor correspondiente a su tensión de vapor. Cuando una muestra presenta altas concentraciones de compuestos orgánicos de baja volatilidad, el analista debe verificar que no se ha alcanzado el valor correspondiente a la tensión de vapor a la temperatura ambiente, inyectando al sistema cromatográfico una muestra de vapor saturado del compuesto. Si esta señal está significativamente por encima de la correspondiente a la muestra con sospechas de condensación, la muestra es correcta y no ha alcanzado en ninguno de los puntos del tren de captación concentraciones que se aproximen al punto de condensación.

NOTA 5: Otra fuente de error consiste en la adsorción de moléculas de orgánicos por las paredes internas del tren de captación y bolsa de gases, la cual puede presentar grandes diferencias para diferentes orgánicos. El periodo inicial de regulación del flujo aspirado, en que no se capta muestra en la bolsa, sirve para acondicionar las paredes internas del sistema. Los elementos del tren de captación deben ser lo más inertes posible, es decir, consistentes de acero inoxidable, Teflón o Tedlar, principalmente. Las longitudes de otros materiales expuestos - mangueras, llaves de regulación opcionales, deben ser lo más cortas posibles, y acondicionarse previamente.

6.2.3 Una vez concluido el llenado de la bolsa, debe trasladarse ésta al cromatógrafo de gases, para ser analizada antes de que transcurran 60 min desde la conclusión del muestreo.

6.2.4 Concluido el muestreo se debe acondicionar el tren de captación aspirando durante unos 15 min aire atmosférico mientras se mantienen los elementos de la sonda a una temperatura no inferior a la utilizada durante las captaciones, y en todo caso, no menor a 100 °C.

7 ANÁLISIS DE MUESTRA

7.1 Preparación del equipo

Previamente al inicio de los análisis de las muestras, el cromatógrafo de gas debe ponerse en operación estable, para ello se introduce aire cero y se verifica su respuesta, la cual no debe presentar ninguna señal (pico).

7.2 Calibración del cromatógrafo

Una vez verificada la respuesta nula para aire cero, se introduce al sistema analítico, gas de calibración de la más alta concentración prevista, y se realizan los ajustes de sensibilidad y/o atenuación que procedan. Se calculan las señales previsibles para patrones de menor concentración a utilizar, asumiendo linealidad entre el cero y la máxima concentración. Se inyectan estos patrones y se verifica la linealidad de respuesta del equipo. Si las áreas de los patrones de concentraciones intermedias difieren en más de 5,0% de las precalculadas, el sistema cromatográfico no es adecuado para el análisis de las muestras. Se debe repetir la calibración con aire cero y un patrón de máxima concentración menor que el utilizado previamente. Una vez obtenidas estas condiciones, puede iniciarse el análisis de las muestras.

Al final del análisis debe verificarse la respuesta del sistema analítico a aire cero y a los patrones utilizados, la cual no debe variar en más de 5,0% de los valores medidos al inicio del periodo de análisis.

7.3 Análisis de las muestras

La muestra contenida en la bolsa de gases de material inerte se homogeniza, y se inyecta al sistema analítico por medio de la válvula o mediante inyectora, activándose simultáneamente el sistema de registro de la señal cromatográfica. El volumen de muestra inyectado es función de las concentraciones esperadas y de la sensibilidad analítica, pudiendo variar desde aproximadamente 0,25 ml hasta unos 2 ml. Es recomendable que este sistema de registro sea del tipo graficación-integración. El pico correspondiente al total de orgánicos presentes en la muestra aparece en breve tiempo, seguido de una señal cero estable. El tiempo de retención carece de importancia en este método. Alternativamente puede inyectarse el volumen de muestra al sistema analítico activándose simultáneamente el registro de la señal cromatográfica, una vez obtenida la señal cero estable tras el pico de la muestra, se inyecta un patrón de calibración de concentración tal que se produzca un pico de área lo más cercana posible a la obtenida para la muestra. De esta forma se garantiza la exactitud de los resultados, ya que la respuesta del equipo no ha podido variar previsiblemente en el escaso tiempo transcurrido entre la inyección de muestra y patrón. Esta forma de proceder, en que se comparan en forma inmediata y en una misma corrida

cromatográfica las áreas de muestra y patrón próximo en concentración, permite obviar las verificaciones de estabilidad de en el tiempo.

7.4 Cálculos de la concentración de orgánicos

Determinar la concentración de orgánicos totales en la muestra en términos de ppmv como propano u otro gas de calibración, multiplicando el área de la muestra por la concentración del patrón, y dividiendo el producto sobre el área del patrón. Alternativamente, se obtiene la concentración directamente del sistema de integración a partir de la curva de calibración obtenida según el punto 7.2.

Si los resultados se requieren en términos de ppmv como carbono equivalente, se ajustan las concentraciones medidas usando la ecuación:

$$C_t = k \cdot C_m$$

Donde:

- C_t : Concentración de orgánicos totales expresada como carbono en ppmv.
 C_m : Concentración de orgánicos medida en ppmv
 k : Factor de corrección para carbono equivalente, según:
 $k=2$: Para patrón de calibración etano.
 $k=3$: Para propano.
 $k=4$: Para butano.

En el caso de que se requieran los resultados en mg/m^3 , se realizan los cálculos de conversión correspondientes al patrón empleado, que para propano son:

$$\text{mg propano equivalente}/\text{m}^3 = \text{ppm patrón} \times 1000 \times 24.500$$

BIBLIOGRAFÍA

EPA Method 25A "Determinación of Total Gaseous Organic Concentration using a Flame Ionization Analyzer". Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulation, Pt 60, App. A, pag. 897-899.

Participaron en la elaboración de esta norma: Cabrera, Plinio; Costa, Julia; Chacín, Antonio; Escalona, Leyda; Espinoza, Luis; González, Otilio; La Fuente, José; Mendoza, Hector; Mora, Carmen Nancy.

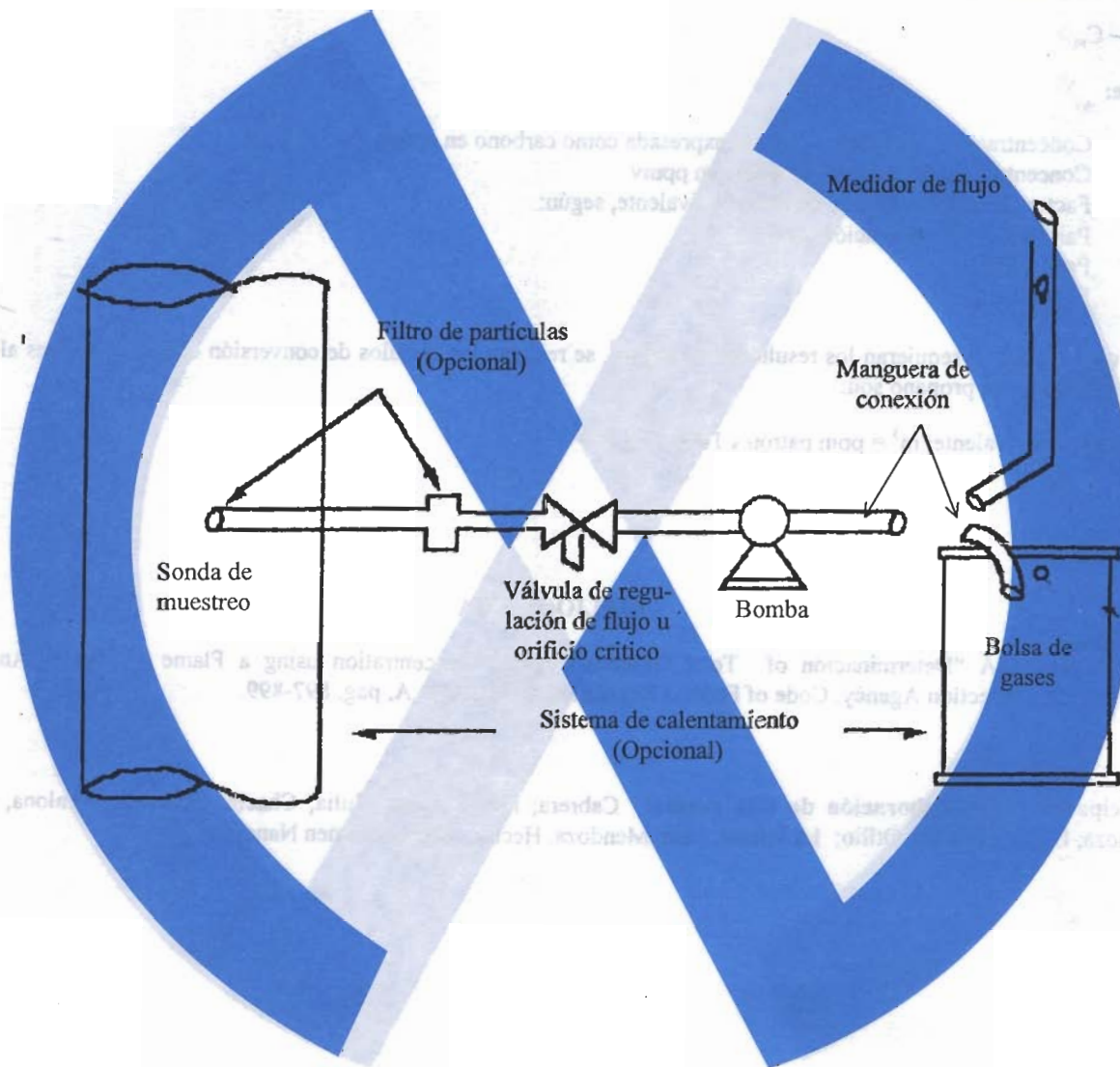


Figura 1. Esquema de Tren de Captación de Muestra

**COVENIN
3513:1999**

**CATEGORÍA
B**

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



FONDONORMA

I.C.S: 71.080.01

ISBN: 980-06-2302-7

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Chimenea, ducto, concentración de compuesto orgánico gaseoso total, método de ensayo.