



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS
CARRERA DE INGENIERÍA BIOQUÍMICA



Trabajo de Titulación, modalidad de Experiencia Práctica de Investigación y/o Intervención, previa la obtención del Título de Ingeniero Bioquímico, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.

“Implementación del Parámetro de Dióxido de azufre (SO₂) bajo el Método US. EPA.: Parte 60; Apéndice A - Método 6C, en el Sistema de Calidad del Laboratorio AMBI FOR HEALTH SERVICES CIA. LTDA.”

Autor: Alvaro Gabriel Acosta Villacís
Tutor: Ing. Mg. Alex Fabián Valencia Silva

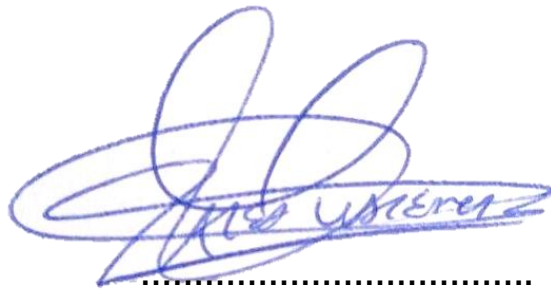
Ambato – Ecuador
Marzo 2016

Ingeniero Alex Fabián Valencia Silva

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de titulación ha sido prolijamente revisado. Por lo tanto autorizo la presentación de este Trabajo de Titulación modalidad de Experiencia Práctica de Investigación y/o Intervención, el mismo que responde a las normas establecidas en el Reglamento de Títulos y Grados de la Facultad.

Ambato, 7 de Enero de 2016



Ing. Mg. Alex Fabián Valencia Silva

C.C: 1803121084

TUTOR

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Alvaro Gabriel Acosta Villacís, manifiesto que los resultados obtenidos en el presente Proyecto de Investigación, previo a la obtención del título de Ingeniería Bioquímica son absolutamente originales, auténticos y personales; a excepción de las citas.



.....
Álvaro Gabriel Acosta Villacís

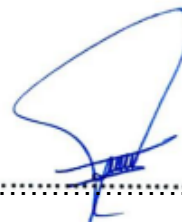
CC: 180433989-1

AUTOR

APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DE TRIBUNAL DE GRADO

Los suscritos profesores Calificadores, aprueban el presente Trabajo de Titulación modalidad de Experiencia Práctica de Investigación y/o Intervención, el mismo que ha sido elaborado de conformidad con las disposiciones emitidas por la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato.

Para constancia firman:



.....
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



.....
Ing. Mg. Manolo Alexander Córdova Suárez

C.C: 1802842508

MIEMBRO DE TRIBUNAL



.....
Ing. Mg. Pablo Israel Amancha Proaño

C.C: 1803341864

MIEMBRO DE TRIBUNAL

Ambato, 10 de Febrero de 2016

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato para que haga de este Proyecto de investigación o parte de él, un documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los Derechos en línea patrimoniales de mi Proyecto, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este Proyecto dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción no suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor.



Alvaro Gabriel Acosta Villacís
C.I. 180433989-1
AUTOR

DEDICATORIA

A mi madre por enseñarme el significado de la perseverancia y su ejemplo de
lucha y superación continúa.

A mi Padre por su apoyo y paciencia brindada en cada etapa y proyecto
emprendido de mi vida.

Gracias por sus valores y principios enseñados, gracias por ser mis guías y mis
amigos incondicionales, gracias por nunca dejar que me rinda y por
convertirme en el hombre que soy.

A mi hermana Paula por brindarme siempre su cariño y alegría.

A Carolina por ser mi apoyo, brindarme su amor, su amistad su paciencia y
comprensión en todo momento.

A Danna, mi vida y mi razón de ser, el origen de mi fuerza y promotora de mi
superación y constancia.

Álvaro Gabriel

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por las bendiciones y lecciones brindadas a lo largo de mi vida, por haberme bendecido con: el don de la vida, de una familia que no me abandona, por las oportunidades que me otorga, por la salud que gozo, por iluminarme en cada día y en cada decisión tomada.

Al Laboratorio Ambi For Health Services Cia. Ltda., con su representante legal el Ing. Danny Herrera, por la confianza depositada y oportunidad brindada para el desarrollo y culminación de este proyecto, además de los recursos económicos: materiales y humanos proporcionados en cada etapa del mismo, y su aporte con la dirección técnica de este proyecto.

Al Ingeniero Gustavo Flores, por la oportunidad brindada para desarrollarme profesionalmente en su empresa.

Al Ingeniero Vinicio Tipantuña, por la guía brindada durante el desarrollo experimental, y a todos mis compañeros de Laboratorio por la cooperación en el desarrollo del proyecto.

Al Químico Lander Pérez, por su guía acertada para la realización del proyecto.

A la Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos, por formar parte de mi trayectoria como profesional.

A todos mis compañeros de aula, por su paciencia, amistad y apoyo durante todos estos años.

A mi familia por los valores enseñados, el soporte moral y emocional brindado, y su apoyo durante mi vida académica, profesional y personal.

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS

PORTADA	I
APROBACION POR EL TUTOR	II
DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD.....	III
APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DE TRIBUNAL DE GRADO.....	IV
DERECHOS DE AUTOR	V
DEDICATORIA	VI
AGRADECIMIENTOS.....	VII
ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	4
EL PROBLEMA.....	4
1.1 Tema	4
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General	5
1.3.2 Objetivos Específicos.....	5
CAPÍTULO II.....	7
MARCO TEÓRICO	7
2.1 Antecedentes Investigativos.....	7

2.2	Hipótesis.....	11
2.2.1	Hipótesis nula	11
2.2.2	Hipótesis alternativa.....	11
2.3	Señalamiento de variables de la hipótesis	11
2.3.1	Variables independientes.....	11
2.3.2	Variables dependientes.....	11
CAPÍTULO III	12
MATERIALES Y MÉTODOS	12
3.1	Parte Experimental	12
3.1.1	Materiales	12
3.1.2	Procedimiento de Medición.....	14
3.2	Formato de Registro de Datos.....	18
3.3	Procedimiento Operativo para la Evaluación de Emisiones Atmosféricas en Fuentes Fijas	18
3.4	Calibración del Equipo Analizador de Dioxido de Azufre (SO ₂).....	18
3.5	Validación del Método de Determinación de Dióxido de Azufre en Emisiones de Fuentes Fijas por Fluorescencia Pulsada.	19
3.5.1	Plan de Validación	20
3.5.2	Desarrollo de Pruebas de Parámetros de Validación.	20
3.5.3	Informe de Validación	25
3.5.4	Determinación de la Incertidumbre Asociada a la Medición de Dióxido de Azufre en Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.....	25
CAPÍTULO IV	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26

4.1	Determinación del Rango de Trabajo para la Validación del Método de Determinación de SO ₂	26
4.2	Datos de Variabilidad de Mediciones de Concentración de SO ₂ con Respecto al Factor Tiempo.	29
4.3	Análisis Estadístico para los Rangos de Trabajo en la Determinación de SO ₂ por el Método de Fluorescencia Pulsada.....	31
4.3.1	Linealidad en el Intervalo de Trabajo Propuesto.....	34
4.4	Análisis de Resultados de Validación del Método de Determinación de Dióxido de Azufre (SO ₂) en Emisiones generadas por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.	36
4.5	Análisis de las Contribuciones de Incertidumbre asociada a la Medición de Dióxido de Azufre generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.	38
CAPÍTULO V		43
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		43
5.1	Conclusiones	43
5.2	Recomendaciones.....	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		47
ANEXOS		49
	ANEXO A Certificado de Acreditación N. OAE LE 2C 05-009 otorgado por el SAE al Laboratorio Ambi For HealthServicesCia. Ltda.	49
	ANEXO B Procedimiento de ensayo AFHPE02 – Medición de Gases, CO, SO ₂ , NO y NO ₂ mediante sensores electroquímicos en fuentes fijas de combustión.....	53
	ANEXO C AFHPE11- Muestreo Isocinético de partículas en emisiones gaseosas de fuentes fijas de combustión.....	64
	ANEXO D Procedimiento AFHPE03- Validación de Método Analíticos.	94

ANEXO E AFHPE18- Procedimiento de Calibración Equipos Analizadores de Gases para Emisiones Gaseosas de Fuentes Fijas de Combustión.....	97
ANEXO F Plan de Validación	103
ANEXO G APE0301-Registro de Validación del Método	107
ANEXO H Certificados de Calibración	110
ANEXO I Método 6C-Determinacion de Emisiones de SO ₂ de Fuentes Fijas.	116
ANEXO J Carta de Aceptación del Laboratorio Ambi For Health Services Cia. Ltda.....	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Métodos de medición aprobados EPA para determinación de emisiones de contaminantes al aire.....	10
Tabla 2 Características del Analizador de SO ₂ Thermo 43i.....	12
Tabla 3 Características del Equipo Dilutor de Gases Thermo 146i.....	12
Tabla 4 Características del Tren de Muestreo Isocinético Apex XC – 572	13
Tabla 5 Características del Equipo Generador de Aire Cero	14
Tabla 6 Rangos de Concentración.....	21
Tabla 7 Diseño Experimental tomando en cuenta el Número de Replicas y los diferentes Días de Análisis de Muestras.....	23
Tabla 8 Límites Máximos Permisibles de Concentración de SO ₂ de Emisión de Contaminantes al Aire para Fuentes Fijas de Combustión (mg/Nm ³).....	27
Tabla 9 Datos Históricos de Operación del Equipo de Medición de Concentración de SO ₂ de Emisión de Contaminantes al Aire para Fuentes Fijas de Combustión.....	28
Tabla 10 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Bajas.	29

Tabla 11 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Altas.	30
Tabla 12 Análisis de Varianza para Concentración de 0,010 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) de SO_2 - mediante Equipo Thermo 43i	32
Tabla 13 Análisis de Varianza para Concentración de 0,100 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) de SO_2 - mediante Equipo Thermo 43i	32
Tabla 14 Análisis de Varianza para Concentración de 0,25 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) de SO_2 - mediante Equipo Thermo 43i	33
Tabla 16 Verificación del Cumplimiento de los Objetivos de Validación para 0.01 ppm referente a la linealidad del método.	34
Tabla 17 Resultados de Parámetros de Validación para la Determinación de SO_2 por el Método de Fluorescencia Pulsada.	37
Tabla 18 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO_2 generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 1,957 ppm.	40
Tabla 19 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO_2 generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 151,9 ppm.	41
Tabla 20 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO_2 generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 989,560 ppm.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Método de Medición de SO_2 por Fluorescencia Molecular	16
Figura 2 Esquema de un Fluorímetro.....	17
Figura 3 Ecuación de la Recta de Regresión de los Rangos Inferiores de Trabajo.....	35
Figura 4 Ecuación de Horwitz para Rangos Inferiores de Concentración de SO_2	36

RESUMEN

La validación es el proceso establecido para la obtención de pruebas documentadas y demostrativas de un método de análisis, suficientemente fiables y reproducibles que generan el resultado previsto dentro de intervalos definidos de trabajo, además; proporciona un alto grado de confianza y seguridad del método analítico y se realiza obligatoriamente al momento de desarrollar un nuevo procedimiento, asegurando así que el método propuesto cumple con los resultados deseados. Es necesario señalar que los métodos descritos en normas o textos oficiales se consideran validados, aunque ellos se refieren solamente a métodos generales. Para realizar la validación del método para la determinación de SO₂, se aplicó la metodología descrita en la US.EPA. Método 6C, complementada con un analizador instrumental que emplea como principio de detección el método de Fluorescencia pulsada y se comprobó su fiabilidad mediante la evaluación de parámetros como; precisión, exactitud, linealidad y especificidad. Se incluyen además, la determinación de incertidumbre de la medición y el rango de trabajo para este método.

Los resultados obtenidos en los rangos de trabajo fueron: rango bajo (LR); límites de trabajo desde 1 ppm hasta 150 ppm de SO₂, con incertidumbre de 6.27% y coeficientes de repetibilidad $CV_r=0.68$ y reproducibilidad $CV_R=2.59$ menores al 5%. El rango medio (MR) con límites desde 150 ppm hasta 300 ppm de SO₂ con incertidumbre de 2.90% y coeficientes de variación por repetibilidad $CV_r=0.34$ y reproducibilidad $CV_R=0.56$ menor al 1%. Mientras que el rango alto (HR) cuyo nivel de trabajo es desde 304.6 ppm hasta 1029 ppm de SO₂ presentó una incertidumbre de 2.59% y coeficientes de variación por repetibilidad y reproducibilidad menores al 1% respectivamente, $CV_r= 0.075\%$ y $CV_R= 0.37\%$.

Palabras clave: Normas Ambientales, fluorescencia ultravioleta, dióxido de azufre, Laboratorio Ambi For Health Services, Monitoreo Ambiental.

ABSTRACT

Validation is the process established to obtain and documented evidence demonstrating a method of analysis, enough to generate reliable and reproducible results expected within defined ranges work well; It provides a high degree of confidence and assurance of the analytical method and is performed compulsorily when developing a new procedure, ensuring that the proposed method meets the desired results. It should be noted that the methods described in standards or official texts are considered validated, although they refer only to general methods. To perform the validation of the method for determining SO₂, the methodology described in US.EPA applied. 6C method, supplemented by an instrumental analyzer which employs detection principle Pulsed Fluorescence method and reliability was checked by evaluation of parameters such as; precision, accuracy, linearity and specificity. Also included, the determination of measurement uncertainty and the working range for this method.

The results of the working ranges were: low range (LR); working limits from 1 ppm to 150 ppm of SO₂, with 6.27% uncertainty, coefficients repeatability $CV_r = 0.68$ and reproducibility $CV_R = 2.59$ less than 5%. The medium range (MR) with limits from 150 ppm to 300 ppm of SO₂ with uncertainty of 2.90% and coefficients of variation for repeatability $CV_r = 0.34$ and reproducibility $CV_R = 0.56$ less than 1%. While senior (HR) whose job level is from 304.6 ppm to 1029 ppm of SO₂ introduced an uncertainty of 2.59% and coefficients of variation for repeatability and lower reproducibility 1% respectively, $CV_r = 0.075\%$ and $CV_R = 0.37\%$.

Keywords: validation, ultraviolet fluorescence, sulfur dioxide, uncertainty.

INTRODUCCIÓN

Cuando trabajamos con procedimientos analíticos con cierto grado de complejidad, en los que participan instrumentos, se debe controlar un sinnúmero de parámetros, por lo cual no es posible aplicar el concepto de calibración, por lo tanto los métodos necesitan ser conocidos por los laboratorios que los utilizan, para establecer sus límites de aplicación y los parámetros que se van a utilizar para su control **(Jensen, 2005)**. Ningún laboratorio pone en duda la necesidad de la validación cuando el método es nuevo, la misma se discute cuando se utiliza métodos oficiales los cuales están supuestamente validados. Los laboratorios deberán asegurar y demostrar que cumplen dichos parámetros si desean emplear los métodos como propios, para lo que se debe llevar a cabo un diseño experimental adecuado que valide al método empleado por el laboratorio **(Maroto, 2002)**.

Además se debe considerar que la validación es una actividad continua que se alimenta fundamentalmente, de los datos que se obtienen de las actividades que se realizan en el campo de la calibración y del control de calidad. Puede llegar el caso de que como resultado de esta actividad continua, sea necesario cambiar los límites de aplicación del método **(Eurachem , 2005)**.

La empresa de servicios ambientales Ambi For Health Services “AFH Services Cia. Ltda”, mantiene un creciente compromiso con la sociedad y la industria al ofrecer servicios de control de calidad ambiental, en parámetros de emisiones gaseosas, determinación de material particulado, calidad del aire y estudios de ruido complementados con asistencia técnica ambiental.

Para desarrollar dichas actividades se requieren métodos fiables que cumplan con las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis. Convirtiéndose así, la validación de métodos en un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos

fiables. La realización de estas actividades de validación de los métodos de ensayo utilizados por el propio laboratorio, contemplan la satisfacción de las necesidades del cliente y la adecuación para realizar los ensayos previstos **(Fernández, et. al, 2002)**. Para manejar un sistema de aseguramiento de la calidad de un laboratorio ambiental, se debe tener en cuenta muchos componentes como la elaboración de los protocolos analíticos e implementación de las metodologías para medición de los parámetros, la validación de las metodologías analíticas aplicadas a la evaluación de la calidad ambiental de acuerdo con las recomendaciones de las agencias nacionales e internacionales, y la vigencia de muestras ambientales, incluyendo también la elaboración de toda la documentación relacionada (manual de funcionamiento de instrumentación y equipos, protocolos de calibración y análisis, instructivos, manuales, formatos) **(Organismo de Acreditación Ecuatoriano, 2005)**.

El Laboratorio AFH Services Cia. Ltda., con el propósito de mantenerse como Laboratorio Ambiental Acreditado ante el Servicio de Acreditación Ecuatoriano debe considerar y aplicar los cambios de metodología citados en el Acuerdo Ministerial 028, el cual señala que para la determinación de Dióxido de Azufre generado por fuentes fijas de combustión, la determinación de este se lo debe realizar empleando el método US. EPA, Parte 60, Apéndice A, Método 6C **(Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015; Jensen, 2005)**.

Los óxidos de azufre se producen por la oxidación del azufre contenido en los combustibles fósiles. La mayor parte de este azufre se convierte en dióxido de azufre (SO_2), el cual es incoloro, no flamable, altamente corrosivo y altamente irritante al sistema respiratorio. Además es el precursor de la formación de la lluvia ácida, ya que se disuelve con facilidad en el agua para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3), el cual se oxida lentamente y forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el oxígeno del aire. El SO_2 también puede formar trióxido de azufre (SO_3), vapor muy reactivo que se combina rápidamente con vapor de agua para formar un aerosol ultra fino de ácido sulfúrico, el cual es altamente perjudicial para la salud humana **(Insignares, 2005)**.

Entre los diversos métodos de determinación de este contaminante tenemos el método instrumental que emplea el principio de fluorescencia pulsada, el cual cumple con la normativa ambiental vigente en el país en cuanto a la determinación de dióxido de azufre. El método de fluorescencia determina la concentración de dióxido de azufre mediante la medición de la señal fluorescente generada al excitar a dicho compuesto en presencia de luz ultravioleta (**Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2002**).

Para el presente proyecto se realiza es la extracción continua de una muestra de gas a partir de una chimenea, una porción de esta muestra es receptada por el analizador y se determina la concentración de SO₂ (**US. EPA, 1990**).

El presente proyecto supone la implementación de un método instrumental que permita el control y evaluación de concentraciones de dióxido de azufre emitido a la atmósfera por parte de fuentes fijas combustión, así como la determinación de la incertidumbre de medida para validar tanto el método y los resultados obtenidos mediante la fiabilidad del mismo, y así satisfacer las necesidad del Laboratorio AFH y de sus clientes.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1 Tema

“IMPLEMENTACIÓN DEL PARÁMETRO DE DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂) BAJO EL MÉTODO US. EPA.: PARTE 60; APÉNDICE A - MÉTODO 6C, EN EL SISTEMA DE CALIDAD DEL LABORATORIO AMBI FOR HEALTH SERVICES CIA. LTDA.”

1.2 Justificación

En el Ecuador el monitoreo de emisiones gaseosas provenientes de fuentes fijas de combustión, dispone de un marco legislativo de referencia sobre el cual se sustentan tanto los procesos y metodologías de monitoreo, como los límites máximos permisibles, lo cual es señalado en el Acuerdo Ministerial 097-A 04 de noviembre de 2015. Anexo 3 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas de Combustión.

El 04 de Noviembre de 2015 el Ministerio del Ambiente de Ecuador expidió el Acuerdo Ministerial No. 097-A, en el cual se reforma el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente y sustituye el Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente por el Libro VI de la Calidad Ambiental, en el cual se fijan normas y estándares ambientales para la prevención y control de la contaminación atmosférica y la protección de la calidad del aire en el Ecuador. Estableciendo que para realizar la medición de gases generados en fuentes fijas, en especial el contaminante Dióxido de Azufre se debe seguir el Método US. EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6C el cual emplea instrumentos de análisis

continuos, permitiendo brindar así una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

Este nuevo método de análisis no se encuentra implementado dentro del sistema de calidad del Laboratorio Ambi For Health Services (AFH Services), razón por la que se genera la necesidad de instaurar un procedimiento que cumpla y siga los lineamientos establecidos por el método US. EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6C, con el fin de su de mantenerse como laboratorio Ambiental Acreditado (Anexo A) y la continua oferta de servicios de monitoreo ambiental según lo estipulado por el Ministerio del Ambiente Ecuatoriano en su nuevo código ambiental según Acuerdo Ministerial No. 097-A antes citado.

El propósito de este proyecto es la implementación del método de análisis instrumental de medición de concentración de Dióxido de Azufre emitido en chimeneas de fuentes fijas de combustión según lo especifican las normas EPA (Método 6C).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Implementar el Parámetro de Dióxido de Azufre (SO₂) bajo el Método US. EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6C, en el sistema de calidad del Laboratorio Ambi For Health Services Cia. Ltda.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Aplicar un procedimiento para la Determinación de Dióxido de Azufre emitido por Fuentes Fijas de Combustión bajo el Método US. EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6C.

- Validar el Método Analítico para la Determinación de Dióxido de Azufre emitido por Fuentes Fijas de Combustión según los criterios de la norma ISO 17025.
- Calcular la Incertidumbre de Medida de la determinación de dióxido de azufre emitido por fuentes fijas de combustión.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes Investigativos

Los contaminantes atmosféricos que causan el deterioro de la atmósfera consisten en una gran variedad de gases, vapores y partículas, clasificándose generalmente en partículas suspendidas (polvos, neblinas, humos), contaminantes gaseosos (gases y vapores) y olores. Algunos de los contaminantes más comunes del aire consisten en gases inorgánicos, especialmente óxidos de nitrógeno, azufre y carbono (**Organización Mundial de la Salud, 2004**).

Los vapores orgánicos constituyen una clase importante de contaminantes atmosféricos como por ejemplo el neblumo o smog fotoquímico.

Las partículas emitidas directamente a la atmósfera o formadas por procesos químicos atmosféricos causan importantes problemas de contaminación. Además de gases y vapores, los contaminantes atmosféricos pueden consistir en partículas que pueden también contener metales y que reaccionan con vapores de otros contaminantes volviéndose biodisponibles.

Los contaminantes atmosféricos se dividen en primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son aquellos que se emiten directamente. El dióxido de azufre (SO_2), es un contaminante primario que daña directamente la vegetación y es un irritante pulmonar.

Los óxidos de azufre se producen por la oxidación del azufre contenido en los combustibles fósiles. La mayor parte de este azufre se convierte en dióxido de azufre (SO_2), el cual es incoloro, no flamable, altamente corrosivo y altamente irritante del sistema respiratorio. Además es el precursor de la formación de la

lluvia ácida. Se disuelve con facilidad en el agua para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3), el cual se oxida lentamente y forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el oxígeno del aire. El SO_2 también puede formar trióxido de azufre (SO_3), vapor muy reactivo que se combina rápidamente con vapor de agua para formar un aerosol ultra fino de ácido sulfúrico, el cual es altamente perjudicial para la salud humana **(Insignares, 2005)**.

Los contaminantes secundarios se forman por procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o incluso sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Generalmente, los contaminantes secundarios son producidos por la tendencia natural de la atmósfera para oxidar los gases presentes en la misma. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 ; que es un contaminante secundario, se genera por oxidación del contaminante primario SO_2 **(Moragues, 2000)**.

Como resultado de las actividades humanas varios contaminantes inorgánicos gaseosos entran en la atmósfera, siendo los que se acumulan en grandes cantidades monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2), óxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2).

La contaminación del aire es un importante problema de salud ambiental que afecta a países desarrollados y en vías de desarrollo de todo el mundo. En una escala global, se emiten a la atmósfera grandes cantidades de partículas y gases potencialmente nocivos que afectan la salud humana y el ambiente y que en el largo plazo dañan los recursos necesarios para el desarrollo sostenible del planeta **(Organización Mundial de la Salud, 2004)**.

Los contaminantes que se producen directamente en algún proceso natural o debido a la actividad humana se denominan contaminantes primarios, o precursores. Si el tiempo de residencia de estos en la atmósfera es suficiente, pueden participar en reacciones químicas y transformarse en otras sustancias contaminantes denominadas contaminantes secundarios **(Moragues, 2000)**.

Para obtener la concentración de estos contaminantes emitidos por la actividad de cualquier equipo térmico, existen diferentes formas de realizar la cuantificación: por métodos instrumentales como el método por celdas electroquímicas las cuales generan y entregan energía eléctrica a partir de reacciones químicas y están dotadas con sensores sensibles a las sustancias contaminantes, por el método de fluorescencia específico para el contaminante Dióxido de Azufre; y por métodos analíticos, los cuales emplean reactivos químicos (una solución absorbente) para evaluar los niveles de concentración de la sustancia de interés, los mismos que se rigen y cumplen con normativas y estándares internacionales estipulados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos **(US. EPA, 1990)**.

La normativa ambiental vigente establecida en el Anexo 3 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente; Norma de emisiones al aire desde fuentes fijas de combustión, establece la preservación de la salud pública, la calidad del aire ambiente, las condiciones de los ecosistemas y del ambiente en general. Para cumplir con este objetivo se establece los límites permisibles de la concentración de emisiones de contaminantes al aire producidas por las actividades de combustión en fuentes fijas tales como, calderas, turbinas a gas, motores de combustión interna, y por determinados procesos industriales donde existan emisiones al aire; así como los métodos y procedimientos para la determinación de las concentraciones emitidas por la combustión en fuentes fijas **(Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015)**.

En el Registro Oficial- Edición Especial 2015 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ecuador (TULSMA) establece los siguientes procedimientos:

Tabla 1 Métodos de medición aprobados EPA para determinación de emisiones de contaminantes al aire.

PARÁMETRO	MÉTODOS DE MONITOREO DISCONTINUO APROBADO EPA	MÉTODOS DE MONITOREO CONDICIONADO EPA	MÉTODOS DE MONITOREO CONTINUO (CEMS) APROBADO EPA
Ubicación de puertos	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 1	NA	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 1 o 1 ^a
Velocidad de salida de gases	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 2	NA	USEPA, Parte 60, Apéndice B, PS 6 para CEMS
Peso molecular seco	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 3	NA	NA
CO, O ₂	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 3 ^a	OTM-13,CTM-030 o CTM-034	USEPA, Parte 60, Apéndice B, PS 3 para CEMS
Humedad	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 4	NA	NA
Dióxido de azufre	USEPA, Parte 60, Apéndice A, Método 6C	NA	USEPA, Parte 60, Apéndice B, PS 2 para CEMS

Fuente: Ministerio del Ambiente, 2015.

El método de fluorescencia para la determinación de SO₂, hace referencia a la utilización de analizadores continuos para la caracterización de este contaminante. Uno de los principios de medición que emplean es el de fluorescencia pulsada en el cual una muestra de gas se extrae continuamente a partir de una chimenea, y una porción de la muestra se transporta a un analizador instrumental para la determinación de concentración SO₂ (**US. EPA, 1990**).

La concentración de dióxido de azufre es determinada mediante la medición de la señal fluorescente generada al excitar a dicho compuesto en presencia de luz ultravioleta (**Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2002**).

2.2 Hipótesis

2.2.1 Hipótesis nula

El método de análisis para la determinación de dióxido de azufre (SO₂) en fuentes fijas de combustión por el método de fluorescencia pulsada cumple con los criterios de calidad como precisión, exactitud y linealidad para el intervalo de trabajo establecido y es lo suficiente fiable y reproducible para producir resultados confiables.

2.2.2 Hipótesis alternativa

El método de análisis para la determinación de dióxido de azufre (SO₂) en fuentes fijas de combustión por el método de fluorescencia pulsada no cumple con los criterios de calidad como precisión, exactitud y linealidad para el intervalo de trabajo establecido y no es lo suficiente fiable y reproducible para producir resultados confiables.

2.3 Señalamiento de variables de la hipótesis

2.3.1 Variables independientes

Método de determinación de dióxido de azufre (SO₂) en fuentes fijas de combustión por el método de fluorescencia pulsada.

2.3.2 Variables dependientes

- Analistas encargados de la determinación de SO₂.
- Días de análisis del proceso de validación del método de determinación de SO₂.
- Condiciones ambientales en el área de determinación de SO₂.

CAPÍTULO III


MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Parte Experimental

3.1.1 Materiales

- Analizador de SO₂ Thermo 43i


Tabla 2 Características del Analizador de SO₂ Thermo 43i

Marca	THERMO	
Modelo	43i	
Escala de medición	0-2000 mg/m ³	
Linealidad	± 1.0 %	
Tiempo de Respuesta	10 segundos	
Rango de flujo de muestreo	0,6 a 1,0 litros	

Fuente: ThermoScientific.

- Equipo Dilutor de Gases


Tabla 3 Características del Equipo Dilutor de Gases Thermo 146i

Marca	Thermo	
Modelo	146i	
Rango de Escala Medición	100 ppb a 5 ppm	
Precisión	1ppb	
Linealidad	1% del rango de medición	
Tiempo de respuesta	180 segundos	
Límite de detección	3 ppb	

Fuente: ThermoScientific.

- **Tren de Muestreo Isocinético**

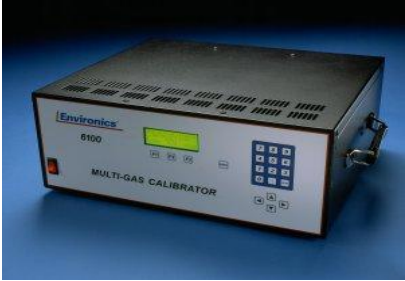
Tabla 4 Características del Tren de Muestreo Isocinético Apex XC – 572

Marca	APEX	
Modelo	XC-572	
Componentes principales	Gasómetro (DGM)	
	Juego de impactadores	
	Filtro de Fibra de Vidrio	
	Sílica Gel	
	Portafiltro	
	Sonda de muestreo	
	Línea de muestreo	
	Mangueras	
Consola isocinética para fuentes fijas		

Fuente: Apex Instruments.

- **Generador de Aire Cero**

Tabla 5: Características del Equipo Generador de Aire Cero

Marca	Environics	
Modelo	Series 7000	
Flujo Salida	1 a 20 LPM	
Concentración de salida de gases interferencia	<0.5 ppb SO ₂ <0.5 ppb NO <0.5 ppb NO ₂ < 0.5 ppb O ₃ < 0.025 CO	

Fuente: Environics.

3.1.2 Procedimiento de Medición

La metodología empleada para la realización y consecución del tema de trabajo se basa en el Método US.EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6c; Determinación de las Emisiones de Dióxido de Azufre de fuentes estacionarias, y demás métodos derivados del mismo, la que se encuentra detallada en el procedimiento de ensayo AFHPE02 y AFHPE11: medición de gases: CO, SO₂, NO y NO₂ mediante sensores electroquímicos en fuentes fijas de combustión (ANEXO B y C), procedimiento para Muestreo Isocinetico.

Debido a que en Ecuador el monitoreo de emisiones gaseosas provenientes de fuentes fijas de combustión, dispone de un marco legislativo de referencia sobre el cual se sustentan tanto los procesos y metodologías de monitoreo, como los límites máximos permisibles, lo cual es señalado en el Acuerdo Ministerial 097-A del 04 de noviembre de 2015. Anexo 3 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas, en el cual se fijan normas y estándares ambientales

para la prevención y control de la contaminación atmosférica y la protección de la calidad del aire en el Ecuador, estableciendo que para realizar la medición de gases generados en fuentes fijas, en especial el contaminante Dióxido de Azufre se debe seguir el Método US. EPA., Parte 60, Apéndice A, Método 6C el cual emplea instrumentos de análisis continuos **(Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015)**.

El procedimiento a emplear se deriva de los métodos antes citados con la variante respectiva para cumplir con el método 6C, para lo cual una muestra de gas se extrae continuamente a partir de una chimenea, y una porción de la muestra se transporta a un analizador instrumental decisivo para la determinación de la concentración de SO₂, utilizando un analizador de fluorescencia pulsada ultravioleta (Figura 1) **(US. EPA, 1990)**.

La concentración de dióxido de azufre es determinada mediante la medición de la señal fluorescente generada al excitar a dicho compuesto en presencia de luz ultravioleta **(Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2002)**.



El principio de medición se basa en el fenómeno de emisión, en donde; se excita las moléculas de SO₂ con radiación ultravioleta en el intervalo de longitud de onda de 190 a 230 nm, las cuales luego decaen a su nivel energético fundamental, emitiendo una radiación fluorescente característica. La intensidad de la radiación emitida es directamente proporcional a la concentración del SO₂ **(Moragues, 2000)**.

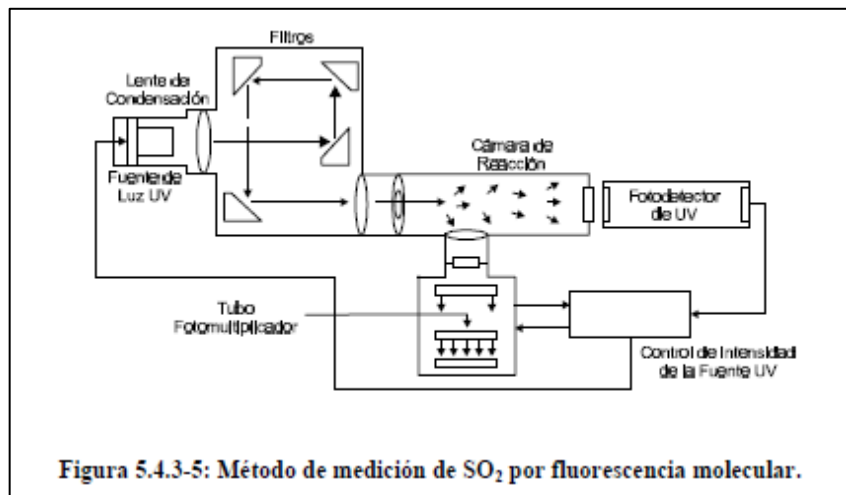


Figura 1 Método de Medición de SO₂ por Fluorescencia Molecular

Fuente: Moragues, 2000.

En la fluorescencia molecular fotones de radiación electromagnética son absorbidos por moléculas, alcanzando un estado excitado y retornando luego a su estado fundamental con la emisión de radiación; la transición energética en este caso no genera un cambio de spin de los electrones. A causa de que los niveles de vibración de ambos estados, fundamental y excitado, son similares, el espectro de fluorescencia es una imagen especular del espectro de absorción. El tiempo de vida de un estado excitado simple es de 10^{-9} a 10^{-6} segundos y el tiempo de vida fluorescente se encuentra dentro de este intervalo.

Es un método muy usado por su elevada sensibilidad y especificidad. La elevada sensibilidad resulta de la diferencia en longitud de onda entre la radiación excitante y la fluorescente. La elevada especificidad proviene de la dependencia de dos espectros, el de excitación y el de emisión, y la posibilidad de medir la vida media del estado fluorescente.

Para los fluorímetros de filtro, como fuente de radiación se emplea la lámpara de mercurio a baja presión que produce 8 líneas muy intensas entre 254 y 773 nm. Las líneas individuales se pueden aislar con los filtros de interferencia o

absorbancia adecuados. Para espectros donde se requiere una fuente de radiación continua, normalmente se emplea una lámpara de arco de xenón a elevada presión que emite un espectro continuo de 300 a 1300 nm.

Como detectores se emplean tubos fotomultiplicadores dado que la señal es de baja intensidad. También se emplean detectores de diodo alineados (Figura 2) (Moragues, 2000).

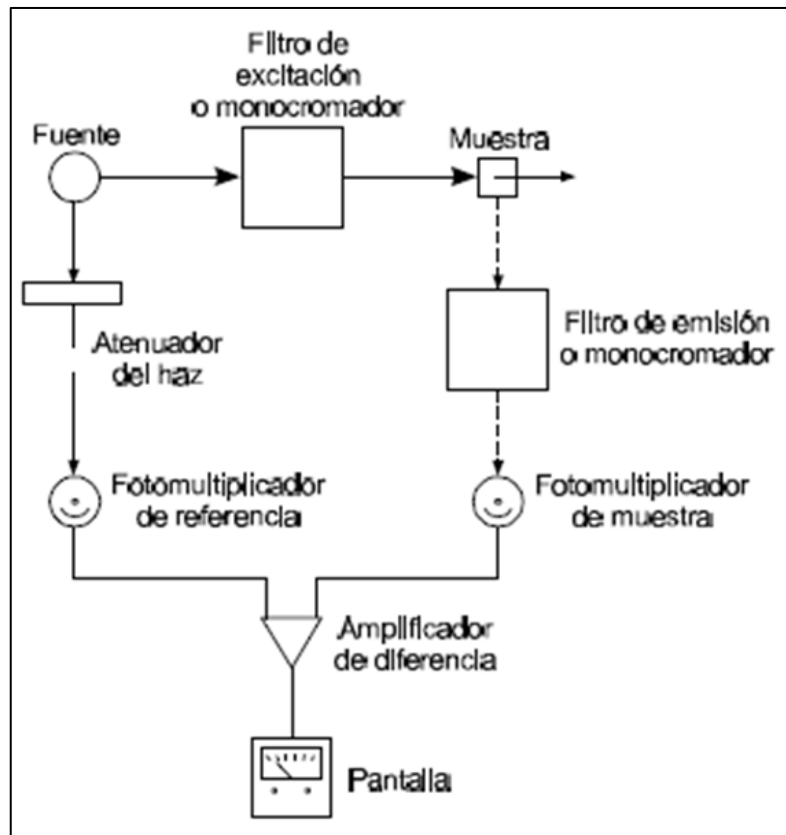


Figura 2 Esquema de un Fluorímetro

Fuente: Moragues, 2000.

3.2 Formato de Registro de Datos

El procedimiento AFHPE03 “Validación de método analíticos” presentado en el Anexo D, detalla el formato que se utilizó para el levantamiento de datos en el proceso de validación del método de determinación de dióxido de azufre (SO₂) en fuentes fijas de combustión por el método de fluorescencia pulsada.

3.3 Procedimiento Operativo para la Evaluación de Emisiones Atmosféricas en Fuentes Fijas

La realización exitosa de un muestreo de emisiones atmosféricas en chimeneas involucra el uso correcto de los diversos componentes del equipo, el seguimiento del protocolo de medición establecido por el laboratorio y el método USEPA, 40 CFR PART 60 APP A., además de la revisión de los parámetros de aseguramiento de calidad para que los resultados sean trazables y comparables con la norma y con otros muestreos realizados por otro laboratorio o en ejercicios de intercomparación.

Con la aplicación de este procedimiento se desea garantizar la trazabilidad de las mediciones desde la recepción de la solicitud de auditoría, de las empresas que requieran realizar muestreos isocinéticos y/o determinación de emisiones gaseosas en fuentes fijas, generando como producto final un reporte del acompañamiento realizado dirigido al expediente jurídico ambiental **(TULSMA, 2015)**.

3.4 Calibración del Equipo Analizador de Dioxido de Azufre (SO₂).

Las operaciones de Calibración de Equipos Analizadores de Gases para Emisiones Gaseosas de Fuentes Fijas de Combustión se describen en el procedimiento AFHPE18 (Anexo E). En donde la comprobación de error de calibración del analizador (sistema de prueba de calibración para sistemas de

dilución) se llevará a cabo mediante la introducción de gases de niveles de baja, media, y de alta concentración dentro del analizador (o a través de todo el sistema de medición, introducido en la sonda, para un sistema de dilución). Durante esta comprobación, no se harán ajustes al sistema, excepto las necesarias para lograr el caudal de gas de calibración correcta en el analizador. Se registrarán las respuestas del analizador a cada gas de calibración. La comprobación de la calibración del analizador se considerará válida si la concentración de gas medida por el analizador se encuentra dentro del $\pm 2\%$ de las concentraciones nominales de cualquiera de los gases de calibración.

3.5 Validación del Método de Determinación de Dióxido de Azufre en Emisiones de Fuentes Fijas por Fluorescencia Pulsada.

La validación de un método analítico de determinación de dióxido de azufre (SO_2) en emisiones de fuentes fijas por fluorescencia pulsada es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por dicho método son confiables. Al efectuar la validación del presente método, lo que se busca es determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos.

Para nuestro caso se realiza lo que se conoce como validación menor o verificación, debido a que se trata de un método normalizado en donde se van a llevar a cabo ampliaciones y modificaciones menores de este método señalado en el Apéndice A-4, Parte 60, Método 6C-Determinación de Dióxido de Azufre de Fuentes Fijas (Procedimiento de Analizador Instrumental).

De esta manera se desea comprobar y demostrar el dominio del método de ensayo normalizado y su correcta aplicación, para lo cual lo que se requiere realizar exclusivamente pruebas que indiquen que la variación realizada no influye ni afecta al ensayo.

3.5.1 Plan de Validación

Se entiende como Plan de Validación, a un documento (tipo protocolo) en el cual están definidos previamente a la experiencia; las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental a desarrollar en base a los requerimientos del método.

El plan de validación consta del alcance de la validación (método, analito, matrices y requerimientos del método), también el diseño experimental en donde se establecen las muestras a ser analizadas: testigos reactivos, blanco matriz, material control, materiales de referencia certificado, matrices de las muestras, etc.

También se indican en el documento el número de análisis requeridos para cada prueba y/o parámetro, los criterios de aceptabilidad para el parámetro de validación y el o los analistas responsable de realizar las pruebas analíticas. (ANEXO F)

3.5.2 Desarrollo de Pruebas de Parámetros de Validación.

Para el desarrollo de las pruebas de validación, se debe conocer el procedimiento de método de ensayo y encontrarse debidamente calificado para la manipulación de los instrumentos, además; los equipos asociados al método se deben encontrar calibrados o controlados antes de su uso, así mismo el número de ensayos o mediciones a realizar se realiza según lo establecido en el plan de validación.

Los resultados obtenidos en cada prueba son debidamente registrados y almacenados según el registro APE0301 (Registro de Validación de Método).

La validación del método se realizará en los siguientes rangos de concentraciones:

Tabla 6 Rangos de Concentración

Rango	SO₂ (ppm)	M.R.C.	Dilución	Valor a Obtener (ppm)
Alto	1029	M.R.C. 21	1 en 10	102.9
Medio	151.9	M.R.C. 25	0	205.8
Bajo	20.51	M.R.C. 24	1 en 10	2.05

Fuente: Laboratorio AFH Services Cia. Ltda.

Se realizarán 5 muestras de 5 repeticiones por 5 días, con intervalo de un día entre sí, para cada rango de verificación, y se seguirá el siguiente procedimiento:

Rango Alto

Conectar el MRC 21 y el generador de Aire Cero al equipo Dilutor de gases, realizar la dilución respectiva (1 en 10), en el exhaust del Dilutor de gases conectar una manguera la cual se acoplará al analizador 43i, realizar la medición y registrar el valor.

Para realizar la medición esperar 5 minutos por cada muestra para registrar el valor.

Rango Medio

Conectar el MRC 25 y el generador de Aire Cero al equipo dilutor de gases, en el exhaust del Dilutor de gases conectar una manguera la cual se acoplará al analizador 43i, realizar la medición y registrar el valor.

Para realizar la medición esperar 5 minutos por cada muestra para registrar el valor.

Rango Bajo

Conectar el MRC 24 y el generador de Aire Cero al equipo dilutor de gases, realizar la dilución respectiva (1 en 10), en el exhaust del Dilutor de gases

conectar una manguera la cual se acoplara al analizador 43i, realizar la medición y registrar el valor.

Para realizar la medición se esperan 5 minutos por cada muestra para registrar el valor.

Multiplicar los valores obtenidos por los respectivos Factores Dilución para obtener el valor real.

Posteriormente se establecen los objetivos que se desean alcanzar en el transcurso de la validación, determinando los siguientes parámetros de validación:

- Linealidad: Se realizan 3 curvas de calibración con 4 estándares incluido el blanco, y se determina el valor de coeficiente de correlación promedio de las 3 curvas. El criterio de aceptabilidad para este parámetro considera un coeficiente de determinación (r^2) igual o superior a $r^2 > 0,99$.
- Límites: Se realizan 5 mediciones del patrón o estándar de menor concentración cercano al límite de detección (LOD) esperado.
- Determinar la desviación estándar de las concentraciones obtenidas (S_o).
- Calcular el valor del límite de detección (LOD) como $LOD = 3.29 * S_o$. Considerando un criterio de aceptabilidad: para un límite máximo permitido (LMP) mayor a 0.1 ppm un LOD menor a un décimo (1/10) del LMP y para un LMP menor a 0.1 ppm un LOD menor a un quinto (1/5) del LMP.

- Precisión:

a) Repetibilidad (r): Las determinaciones se realizan en un mismo día, 10 ensayos de medición de una matriz de muestra en un nivel de concentración, en lo posible en el nivel medio de la curva, determinar el promedio de las concentraciones obtenidas (X) y la desviación estándar de las concentraciones obtenidas (Sr). Determinar el coeficiente de variación (CV_r%). El criterio de aceptabilidad se determina utilizando el coeficiente de variación Horwitz (**ecuación 1**) en donde **c** es el valor de la concentración del analito expresado en potencia de 10, así:

$$CV_h = \frac{2^{(1-0.5 \log C)}}{2}$$

b) Reproducibilidad (R): Se realizan en un total de 5 días 25 ensayos del analito en estudio, en este caso SO₂ de una matriz en tres niveles de concentración, en lo posible incluir un nivel medio de concentración en la curva, determinar el promedio de las concentraciones obtenidas y la desviación estándar de las concentraciones obtenidas (S_{Ri}). Determinar el coeficiente de variación de reproducibilidad (%CV_{Ri}).

Tabla 7 Diseño Experimental tomando en cuenta el Número de Replicas y los diferentes Días de Análisis de Muestras

NIVEL		DIA			
REPLICAS	D1	D2	D3	D4	D5
r1	D1r1	D2r1	D3r1	D4r1	D5r1
r2	D1r2	D2r2	D3r2	D4r2	D5r2
r3	D1r3	D2r3	D3r3	D4r3	D5r3
r4	D1r4	D2r4	D3r4	D4r4	D5r4
r5	D1r5	D2r5	D3r5	D4r5	D5r5
M.R.C.	SEGÚN CERTIFICADO				
Conc. / Fact. Dil.	FD (SEGÚN SEA EL CASO)				

- Exactitud: Dependiendo a las características del método evaluado y acceso a material de referencia se determinar el sesgo o la recuperación.
 - a) Sesgo: Se determina en un mismo día 5 mediciones (n) de un material de referencia o material de referencia certificado (MRC).
 - b) Se determina el promedio (X) y desviación estándar (S) de las concentraciones obtenidas de las 5 mediciones.
 - c) Calcular el valor del sesgo del valor promedio (X) respecto del valor asignado (Xa), como $s = X - X_a$.
 - d) Determinar el valor del estadístico t, calculado para el sesgo, comparar con el valor estadístico tabulado; t crítico (5,95%), con un criterio de aceptabilidad de: Si $t_{calc} < t_{crit}$, el sesgo es aceptable.
 - e) Recuperación: Se calcula el porcentaje de recuperación (%R). Criterio de aceptabilidad: Si él %R se encuentra dentro del rango de entre 90 y 110 %R según US. EPA., la determinación será aceptable.

- Aplicabilidad: El método normalizado Método 6C establecido en la US.EPA, utilizando el principio de fluorescencia pulsada será aplicable para el análisis del analito SO₂ en muestras de emisiones gaseosas provenientes de fuentes fijas de combustión en el rango establecido en el plan de validación.

El responsable de la validación utiliza los resultados obtenidos para realizar los cálculos matemáticos, comparativos y/o estadísticos correspondientes a cada ensayo utilizando para este fin un software estadístico, calculadora o una planilla de cálculo la cual ha sido previamente validada por parte del Laboratorio AFH ServicesCia. Ltda.

3.5.3 Informe de Validación

Una vez evaluados cada uno de los parámetros de validación, y si los resultados de las pruebas son satisfactorios, es decir, si cumplen con los criterios de aceptabilidad establecidos en el plan, se considera que el método es aceptable y se procede a realizar un informe en el cual presentara los resultados obtenidos y conclusiones.

El informe contendrá la declaración de la aplicabilidad del método y que este se ajusta para el uso propuesto, además; estarán claramente contemplados los criterios de aceptabilidad.

Este documento será revisado y aprobado por una tercera persona que no haya formado parte en el proceso de validación y el mismo estará disponible para la revisión del organismo de control.

3.5.4 Determinación de la Incertidumbre Asociada a la Medición de Dióxido de Azufre en Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.

En base a los criterios y recomendaciones de las normas de la Organización Internacional de Normalización, ISO por sus siglas en inglés, (International Organization For Standardization), se desarrolló una metodología de fácil aplicación para la determinación de la incertidumbre. La metodología desarrollada se aplica para la determinación de SO₂ en fuentes fijas de combustión por el método de fluorescencia pulsada, y se consideraron las cuatro principales fuentes de incertidumbre: las involucradas en la curva de calibración del equipo, las atribuidas al procedimiento de medición de la muestra, las debidas a los materiales de referencia utilizados en la muestra final analizada y las atribuidas a las operaciones de dilución.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Determinación del Rango de Trabajo para la Validación del Método de Determinación de SO₂.

La empresa AFH Services Cía. Ltda. oferta entre otros, los servicios de medición de emisiones gaseosas contaminantes generadas por fuentes fijas de combustión de industrias a nivel local y nacional basándose en los lineamientos establecidos en el Anexo 3, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas, establecidas en el Texto Unificado de Legislación Secundaria Ambiental (TULSMA).

La tabla 8 presenta un resumen de las diferentes fuentes fijas de combustión existentes las cuales están obligadas a cumplir con los límites máximos permisibles de emisiones, estos valores difieren dependiendo del tipo de combustibles y de las condiciones de operación así como de los sistemas de combustión; las mismas que son utilizadas en un sin número de operaciones productivas, los valores oscilan entre 180 y 1500 mg/Nm³ (miligramos de SO₂ por metro cúbico de gas seco a condiciones normales 760 mmHg y 25°C).

Por lo tanto se consideró que el sistema de medición utilizado abarque el límite de concentración inferior y superior presentados en tabla anteriormente citada, y también las condiciones de operación en los cuales deben ser corregidos los resultados; es decir que dependiendo del tipo de fuente fija de combustión; existen consideraciones específicas de trabajo como son presión atmosférica y el porcentaje de Oxígeno (%O₂), variando entre 4 y 18 %.

Tabla 8 Límites Máximos Permisibles de Concentración de SO₂ de Emisión de Contaminantes al Aire para Fuentes Fijas de Combustión (mg/Nm³).

Fuente Fija de Combustión	Autorización de Funcionamiento	Tipo Combustible						Condiciones de Operación
		Gaseoso		Líquido			Sólido	
		GLP	GNP	Diésel	Fuel Oil	Crudo Pesado	(Sólido Fósil Coque)	
Combustión Abierta	Antes enero 2003	200	---	700	1650	---	---	760 mmHg. de presión y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 18% de oxígeno (O ₂).
	Después enero 2003	180	---	700	1650	---	---	
	Desde la reforma	---	---	---	---	---	---	
Calderas	Antes enero 2003	600	---	---	2004	---	2004	(760 mmHg) de presión y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 4% de oxígeno (O ₂).
	Después enero 2003	486	---	---	2004	---	2004	
	Desde la reforma	302	---	---	600	---	600	
Turbinas de Gas	Antes enero 2003	---	---	700	---	---	---	760 mmHg de presión y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 15% de oxígeno (O ₂).
	Después enero 2003	---	---	700	---	---	---	
	Desde la reforma	---	---	235	---	---	---	
Motores Combustión Interna	Antes enero 2003	2300	---	1500	1500	1500	---	760 mmHg de presión y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 15% de oxígeno (O ₂).
	Después enero 2003	2000	---	1500	1500	1500	---	
	Desde la reforma	1900	---	1500	1500	1500	---	
Producción de Cemento	Antes enero 2003	800	---	---	---	---	---	760 mmHg de presión y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 10% de oxígeno (O ₂).
	Después enero 2003	600	---	---	---	---	---	
	Desde la reforma	470	---	---	---	---	---	

Fuente: TULSMA.

Posteriormente se realizó un análisis exhaustivo de los resultados de las mediciones realizadas a diferentes empresas, industrias y proyectos en los cuales AFH Services ha participado o brinda el servicio de monitoreo de SO₂ en fuentes fijas, esto con el objeto de observar los mínimos y máximos valores de SO₂ presentes y si existe reproducibilidad en los resultados encontrados y reportados a los diferentes clientes. Este análisis sirvió para establecer los intervalos de trabajo utilizados y las mejores condiciones de operación como el tiempo de respuesta del equipo utilizado entre mediciones con un promedio de hasta 300 segundos, flujo de muestreo óptimo de entre 0.6 y 1,0 L/min, temperaturas críticas de trabajo de 0 a 35 °C, linealidad del método de aproximadamente 1%, datos que son utilizados en el diseño experimental y están reportados en la tabla 9.

Tabla 9 Datos Históricos de Operación del Equipo de Medición de Concentración de SO₂ de Emisión de Contaminantes al Aire para Fuentes Fijas de Combustión.

PARAMETRO	ppm	Tiempo de espera
Límite mínimo detectable	2	10 segundos
	1	60 segundos
	0,5	300 segundos
Tiempo de respuesta	(seg)	Tiempo de espera promedio (seg)
	80	10
	110	60
	320	300
Linealidad	(±) 1%	
Flujo de muestreo	Standard (l/m)	Opcional (l/m)
	0,6	1

Fuente: Laboratorio AFH ServicesCia. Ltda.

4.2 Datos de Variabilidad de Mediciones de Concentración de SO₂ con Respecto al Factor Tiempo.

Para el análisis de la variabilidad de las mediciones obtenidas por el método de determinación de SO₂ por fluorescencia pulsada, se trabajó en tres rangos de concentración y entre 3 y 5 días de trabajo discontinuos, de acuerdo al ordenamiento planteado en la tabla 7 y el cual está establecido en el diseño experimental propuesto.

Tabla 10 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Bajas.

NIVEL DE CONCENTRACIÓN	DÍA		
0.0100 ppm	DIA 1	DIA 2	DIA 3
r1	0.0116	0.0114	0.0114
r2	0.0114	0.0116	0.0118
r3	0.0116	0.0118	0.012
r4	0.0116	0.0116	0.0114
r5	0.012	0.0118	0.0116
0.100 ppm	DIA 1	DIA 2	DIA 3
r1	0.098	0.098	0.098
r2	0.096	0.099	0.096
r3	0.099	0.101	0.097
r4	0.102	0.102	0.1
r5	0.103	0.102	0.102
0.250 ppm	DIA 1	DIA 2	DIA 3
r1	0.252	0.258	0.258
r2	0.253	0.26	0.262
r3	0.253	0.257	0.258
r4	0.253	0.254	0.256
r5	0.251	0.256	0.257

(continúa)

Tabla 11 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Bajas (continuación)

0.500 ppm	DIA 1	DIA 2	DIA 3
r1	0.508	0.508	0.519
r2	0.504	0.512	0.509
r3	0.512	0.514	0.508
r4	0.514	0.516	0.506
r5	0.516	0.518	0.507

Fuente: Laboratorio AFH ServicesCia. Ltda.

Tabla 12 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Altas.

NIVEL CONCENTRACIÓN	DIA				
ALTO	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5
r1	986	990	988	995	993
r2	987	990	988	994	994
r3	985	990	987	993	994
r4	986	990	987	995	993
r5	985	992	988	994	993
MEDIO	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5
r1	152.8	151.7	152.7	153.3	152.7
r2	151.7	152.4	153.4	154.9	152.8
r3	152.5	152.4	152.9	154.8	152.7
r4	151.2	152.3	152.8	153.5	152.7
r5	151.9	152.7	153	153	152.8
BAJO	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5
r1	2	2.1	1.98	1.978	1.969
r2	1.995	2.1	1.983	1.97	1.967
r3	1.988	2.04	1.997	1.965	1.967
r4	1.98	2.1	1.969	1.965	1.967
r5	1.98	2.1	1.986	1.969	1.967

(continua)

Tabla 13 Resultados de Mediciones de Dióxido de Azufre en Materiales de Referencia Certificados (MRC) de Concentraciones Altas (continuación)

CERO	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5
r1	0.0008	0.0001	0.0002	0.0011	0.0007
r2	0.0002	0.0002	0.0017	0.0007	0.0005
r3	0.0006	0.0001	0.0017	0.0002	0.0004
r4	0.0008	0.0002	0.0002	0.0004	0.0002
r5	0.0008	0.0002	0.0002	0.0005	0.0005

Fuente: Laboratorio AFH ServicesCia. Ltda.

4.3 Análisis Estadístico para los Rangos de Trabajo en la Determinación de SO₂ por el Método de Fluorescencia Pulsada.

La herramienta estadística utilizada para verificar la trazabilidad de los resultados fue el análisis de la varianza (ANOVA), el cual es un método que se emplea para comparar los resultados de los replicados obtenidos variando en nuestro caso el tiempo de medición (Tabla 7). De esta manera se pretende separar las contribuciones por concepto de los errores aleatorios y sistemáticos a la varianza global del sistema.

Al realizar el análisis estadístico para los rangos inferiores de trabajo en el ensayo de SO₂ utilizando el equipo Thermo 43i, se pudo comprobar que se cumple la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias significativas entre los valores de referencia y los valores obtenidos al ser analizado con el método analítico propuesto, lo que demuestra que los errores sistemáticos no son significativos: Estadístico t tabulado menor al Estadístico t calculado ($T_{tab} < T_{cal}$) (Tabla 12, 13, 14 y 15).

Tabla 14 Análisis de Varianza para Concentración de 0,010 µmol/mol (ppm) de SO₂- mediante Equipo Thermo 43i

C1		CONCENTRACIÓN = 0,010 umol/mol (ppm)				
Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos (DIA)	Repeticiones	Suma	Promedio	Varianza	PROMEDIO TOTAL	
1	5	0.0582	0.012	4.80E-08	0.012	
2	5	0.0582	0.012	2.80E-08		
3	5	0.0582	0.012	6.80E-08		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	SDC	G.libertad	DCM	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	3.01E-35	2	1.50E-35			
Dentro de los grupos	5.76E-07	12	4.80E-08	3.10E-28	0.05	3.89
Total		14				
Sr = 0.0002191		SL2 = -9.60E-09			SR = 0.000195959	

Tabla 15 Análisis de Varianza para Concentración de 0,100 µmol/mol (ppm) de SO₂- mediante Equipo Thermo 43i

C2		CONCENTRACIÓN = 0,100 umol/mol (ppm)				
Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos (DIA)	Repeticiones	Suma	Promedio	Varianza	PROMEDIO TOTAL	
1	5	0.498	0.0996	8,30E-06	0.09953	
2	5	0.502	0.1004	3,30E-06		
3	5	0.493	0.0986	5,80E-06		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	SDC	G.libertad	DCM	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	8,13E-06	2	4,07E-06			
Dentro de los grupos	6,96E-05	12	5,80E-06	0,70115	0.05	3.89
Total		14				
Sr = 0.0024083		SL2 = -3,50E-07			SR = 0,002335237	

Tabla 16 Análisis de Varianza para Concentración de 0,25 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) de SO_2 - mediante Equipo Thermo 43i

C3		CONCENTRACIÓN = 0,25 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm)				
Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos (DIA)	Repeticiones	Suma	Promedio	Varianza	PROMEDIO TOTAL	
1	5	1,262	0,2524	8,00E-07	0,25587	
2	5	1,285	0,257	2,70E-05		
3	5	1,291	0,2582	4,30E-05		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	SDC	G.libertad	DCM	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	9,37E-05	2	4,69E-05			
Dentro de los grupos	0,0002836	12	2,36E-05	1,98307	0.05	3.89
Total		14				
Sr = 0,004861		SL2 = 4,65E-06		SR = 0,005317894		

Tabla 15 Análisis de Varianza para Concentración de 0,50 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) de SO_2 - mediante Equipo Thermo 43i

C4		CONCENTRACIÓN = 0,50 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm)				
Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos (DIA)	Repeticiones	Suma	Promedio	Varianza	PROMEDIO TOTAL	
1	5	2,554	0,5108	0,0000232	0,5114	
2	5	2,568	0,5136	3,30E-05		
3	5	2,549	0,5098	0,00002445		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	SDC	G.libertad	DCM	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	3,88E-05	2	1,94E-05			
Dentro de los grupos	0,0003226	12	2,69E-05	0,7216367	0.05	3.89
Total		14				
Sr = 0,005184914		SL2 = 1,50E-06		SR = 0,005038518		

4.3.1 Linealidad en el Intervalo de Trabajo Propuesto.

La linealidad se examinó a partir del coeficiente de correlación, considerando que el proceso de calibración es lineal cuando el coeficiente de correlación r es superior a 0.999 ($r > 0.999$) y también estableciendo que la desviación estándar (%RSD) relativa de la pendiente no superó el 5% como lo demuestran la Tabla 15 y la ecuación de la recta de la Figura 3.

Esta prueba se realizó con la finalidad de comprobar que el modelo planteado se ajusta a los datos obtenidos de los replicados de cada nivel de concentración, de igual manera para promediar las varianzas de repetición en cada nivel de concentración es necesario que estas no difieran entre sí.

Tabla 17 Verificación del Cumplimiento de los Objetivos de Validación para 0.01 ppm referente a la linealidad del método.

Concentración (ppm)	% U	% CV_r	% CV_R
0.010	19.6	1.88	1.68
0.100	6.2	2.42	2.35
0.250	6.9	1.90	2.08
0.500	5.3	1.01	0.99

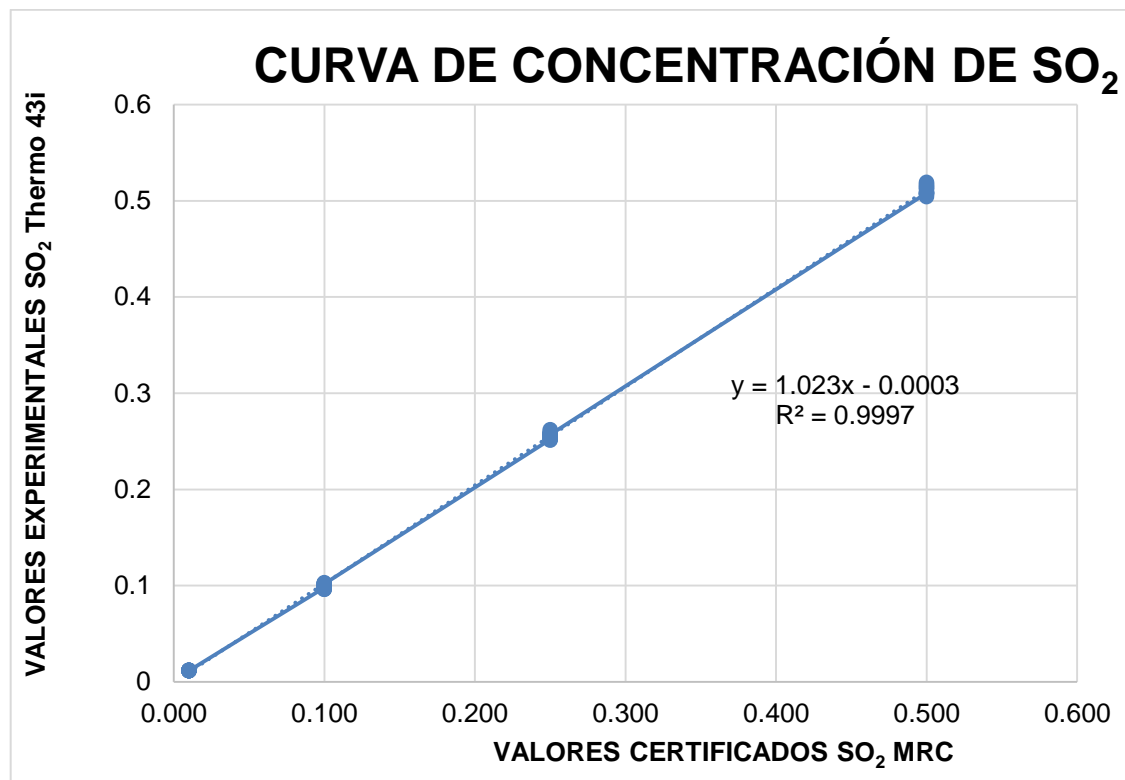


Figura 3 Ecuación de la Recta de Regresión de los Rangos Inferiores de Trabajo

Al determinar la reproducibilidad del método entre días (interpretado como R replicas durante D días, se consideró el efecto de la repetitividad para lo cual se calculó una varianza neta “entre grupos”, la cual depende únicamente de la varianza entre las medias de los grupos y la media global, para esto se empleó la Trompeta de Horwitz, la misma que permitió comparar la tolerancia correspondientes a la precisión intermedia.

Los valores obtenidos reflejan una uniformidad no satisfactoria en la relación de la concentración y la función de respuesta del equipo, con un coeficiente de determinación de 0.8894, esto quiere decir que a niveles de concentraciones bajas de SO₂ el coeficiente de variación aumenta y por lo tanto se pueden originar diferencias significativas entre la serie de datos obtenidos por este método a estas concentraciones.

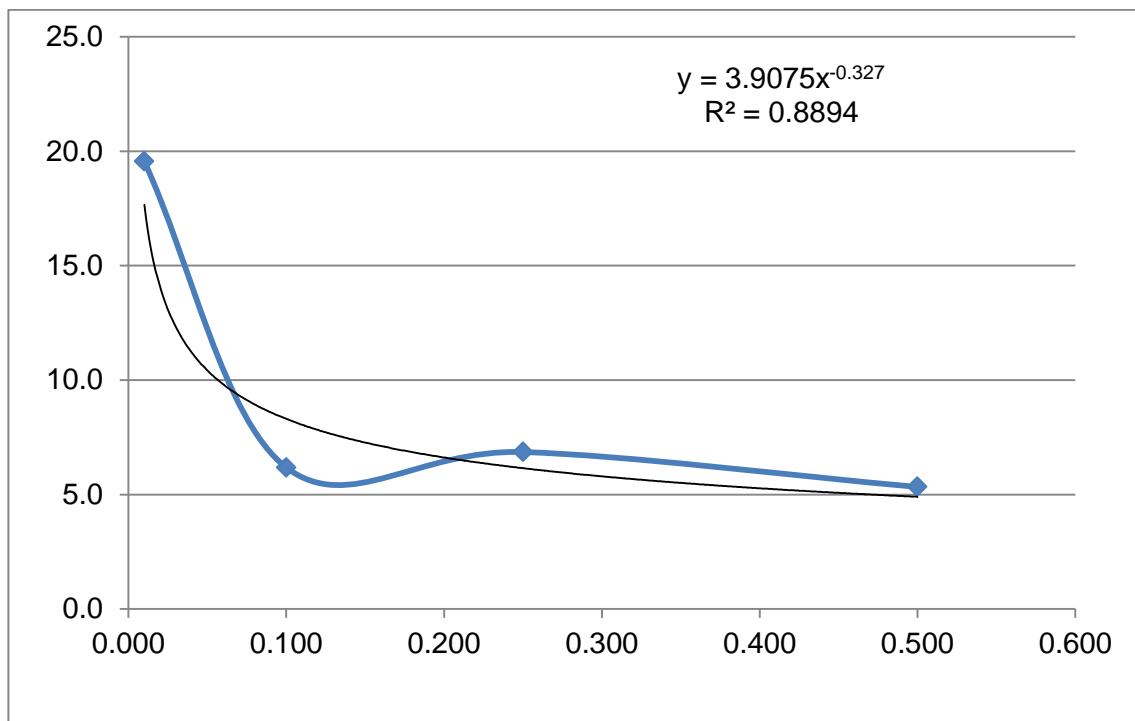


Figura 4 Ecuación de Horwitz para Rangos Inferiores de Concentración de SO₂

4.4 Análisis de Resultados de Validación del Método de Determinación de Dióxido de Azufre (SO₂) en Emisiones generadas por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.

Según el plan de validación, se realizaron mediciones en cinco días distintos, cada una con cinco replicas garantizando condiciones de reproducibilidad, y se realizó el ajuste de cada día de la función respuesta instrumental con cuatro niveles de concentración de SO₂ (0.0, 1.957, 151.9, 989.56 ppm).

También se determinó la veracidad del método utilizando el porcentaje de recuperación (%R) de materiales de referencia certificados (MRCs) en tres niveles de concentración de SO₂ (1.957, 151.9, 989.56 ppm) en condiciones de repetitividad.

El número de réplicas procesadas que se realizaron en condiciones de repetitividad y simultáneamente, originó un total de 20 unidades por día que por cinco días suponen 100 unidades.

A partir de las mediciones realizadas se obtuvo la función respuesta con el análisis de cada día, utilizando herramientas de regresión lineal con las 4 parejas de valores certificados de SO₂ con respecto a los valores obtenidos de manera experimental (lecturas obtenidas en el equipo) en donde se obtuvo la ecuación $y=0.996x+0.2283$, la cual representa la relación existente.

Al mismo tiempo se determinó cada día el grado de ajuste r^2 con un valor de 0.9997 y los intervalos de confianza de los coeficientes de regresión y de la región de confianza de la función respuesta.

Se realizó el Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para la obtención de la precisión (S_R y S_r) por niveles, para la determinación de la veracidad (recuperación) por días, y para la obtención de los límites de detección y de cuantificación, del intervalo de trabajo y de la incertidumbre asociada a cada nivel (considerando las contribuciones de patrones y de sus derivas, función de respuesta y de su deriva, S_r , inexactitud y resolución del instrumento).

Tabla 18 Resultados de Parámetros de Validación para la Determinación de SO₂ por el Método de Fluorescencia Pulsada.

Linealidad/Función Respuesta	Regresión Lineal. Grado de Justeza con $r^2=0.9997$
Límite de Detección	0.760 ppm
Límite de Cuantificación	1.248 ppm (%U \leq 20%, p=95,45%)
Precisión (Repetitividad y/o Reproducibilidad)	$S_r=0,0136$ y $S_R=0,05$ y %CV $_r=0.682$; %CV $_R= 2.593$ rango bajo
	$S_r=0,529$ y $S_R=0,865$ y %CV $_r=0.346$; %CV $_R= 0.566$ rango medio
	$S_r=0,800$ y $S_R=3.764$ y %CV $_r=0.080$; %CV $_R= 0.380$ rango alto
Exactitud	% Recuperación entre 90% y 110 % en todos los niveles
Incertidumbre	%U (p=95,45%) =6.27% en el nivel más bajo
Intervalo de trabajo	Desde 1.995 ppm hasta 989.56 ppm (incluyendo dilución máxima 1/10)

4.5 Análisis de las Contribuciones de Incertidumbre asociada a la Medición de Dióxido de Azufre generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada.

Se identificaron las fuentes de incertidumbre asociadas a la medición de SO_2 , considerando principalmente las involucradas en la curva de calibración del equipo, las atribuidas a la medición de la muestra, las debidas a los materiales de referencia utilizados en la muestra final analizada y las atribuidas a las operaciones de dilución.

Se cuantificaron las fuentes de incertidumbre identificadas, utilizando los datos obtenidos de manera experimental en el laboratorio de análisis (incertidumbre Tipo A), usando la información de trabajos experimentales previos y usando valores de los certificados de calibración de los MRC los mismos que se encuentran disponibles en los anexos (incertidumbre Tipo B).

Se expresó todas las incertidumbres encontradas como incertidumbres estándar, para lo cual se utilizó un factor de cobertura igual a $k=2$, valor que se lo puede obtener de los certificados de los MRC.

A partir de esta información se combinó los componentes de incertidumbre individuales utilizando la ley de la propagación de los errores, obteniendo la incertidumbre total estándar, luego se realizó el cálculo de la incertidumbre expandida, el cual proporciona el intervalo de confianza en donde se encontrará el valor verdadero de SO_2 con una probabilidad dada, esto se logró multiplicando la incertidumbre estándar por el factor de cobertura $k=2$ asumiendo una distribución normal de los datos alrededor de la media y una probabilidad del 95 % de contener el valor verdadero.

Finalmente los valores de la incertidumbre del análisis de SO_2 por el método de fluorescencia pulsada utilizando el método propuesto por la USEPA Método 6C y que se muestra en la tabla 18, 19 y 20, se calcularon empleando los valores de los coeficientes de sensibilidad y la incertidumbre estándar relativa de todos los componentes de incertidumbre, obteniéndose de esta manera los siguientes resultados:

Rango bajo: Los resultados obtenidos de SO₂ se expresarán como: 1.999 ppm +/- 0.12 ppm, con un nivel de confianza del 95% dentro del cual se encontrará el valor real.

Rango medio: Resultados obtenidos de SO₂ se expresan como: 151.900 ppm +/- 4.43 ppm.

Rango alto: Resultados obtenidos de SO₂ expresados como: 1029.0 ppm +/- 2.59 ppm.

La incertidumbre establecida en el plan de validación establece que este valor no debe superar el 20 % del valor de la medición para todos los niveles o rangos de medida (%U (p=95,45%) ≤ 20%, en todos los niveles), de tal manera que el método propuesto cumple con el objetivo de validación propuesto.

Tabla 19 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO₂ generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 1,957 ppm.

FUENTES QUE APORTAN A LA INCERTIDUMBRE			INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA
INCERTIDUMBRE	INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR		
INCERTIDUMBRE DEL GAS PATRON			
U=	0.0195736 ppm	u = 0.00998653 ppm	u(comb.) 0.062719173 ppm
NIVEL DE CONFIANZA	95%		
INCERTIDUMBRE DEL EQUIPO			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA
EXACTITUD (±1 %)	0.0195736 ppm	u = 0.01130082 ppm	k=2 NIVEL DE CONFIANZA=95,45%
RANGO DE RESOLUCION	0.001 ppm	u = 0.00028868 ppm	
ESTABILIDAD EN EL TIEMPO	0.001 ppm	u = 0.00027735 ppm	U = 0.125438347 ppm
INCERTIDUMBRE POR REPRODUCIBILIDAD			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA PORCENTUAL
SR	0.0518545 7	u = 0.05185457 ppm	
INCERTIDUMBRE POR ERROR			%U= 6,274
(±2.2%)	0.043 ppm	u = 0.02486181 ppm	
INCERTIDUMBRE POR CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD			VALOR PROMEDIO DE LA MEDICIÓN
U=	0.048934 Ppm	u = 0.01997722 ppm	1.999 ppm

Tabla 20 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO₂ generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 151,9 ppm.

FUENTES QUE APORTAN A LA INCERTIDUMBRE			INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA	
INCERTIDUMBRE		INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR		INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA
INCERTIDUMBRE DEL GAS PATRON				
U=	1.6709 ppm	u =	0.8525 ppm	u(comb.) 2.219193 Ppm
NIVEL DE CONFIANZA				
95%				
INCERTIDUMBRE DEL EQUIPO			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	
EXACTITUD (±1 %)	1.519 ppm	u =	0.876995 ppm	k=2 NIVEL DE CONFIANZA=95,45%
RANGO DE RESOLUCION	0.001 ppm	u =	0.0002886 ppm	
ESTABILIDAD EN EL TIEMPO	0.001 ppm	u =	0.0002773 ppm	
INCERTIDUMBRE POR REPRODUCIBILIDAD			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA PORCENTUAL	
SR	0.8651936 2	u =	0.865193 ppm	
INCERTIDUMBRE POR ERROR				
(±0.6%)	0.911 ppm	u =	0.526197 ppm	%U= 2.905
INCERTIDUMBRE POR CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD			VALOR PROMEDIO DE LA MEDICIÓN	
U=	3.797 ppm	u =	1,550 ppm	152.784

Tabla 21 Cálculo de la Incertidumbre de Medición de SO₂ generado por Fuentes Fijas de Combustión por el Método de Fluorescencia Pulsada para la Concentración de 989,560 ppm

FUENTES QUE APORTAN A LA INCERTIDUMBRE			INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA				
INCERTIDUMBRE	INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR						
INCERTIDUMBRE DEL GAS PATRON							
U=	7.91648 ppm	u =	4.03902041	ppm	u(comb.)	12.85655008	Ppm
NIVEL DE CONFIANZA		95%					
INCERTIDUMBRE DEL EQUIPO			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA				
EXACTITUD (±1 %)	9.8956 Ppm	u =	5.71322732	ppm	k=2	NIVEL DE CONFIANZA=95,45%	
RANGO DE RESOLUCION	0.001 Ppm	u =	0.00028868	ppm			
ESTABILIDAD EN EL TIEMPO	0.001 Ppm	u =	0.00027735	ppm	U =	25.71300164 ppm	
INCERTIDUMBRE POR REPRODUCIBILIDAD			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA PORCENTUAL				
SR	3.7645716 9	u =	3.76457169	ppm			
INCERTIDUMBRE POR ERROR							
(±0.7%)	0.693 Ppm	u =	0.39992591	ppm	%U=	3	
INCERTIDUMBRE POR CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD			VALOR PROMEDIO DE LA MEDICIÓN				
U=	24.739 Ppm	u =	10.0996545	ppm	990.280 ppm		

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se demuestra con la validación y la verificación que el método de determinación de SO_2 por fluorescencia pulsada utilizado por un laboratorio es adecuado para la aplicación en la que se está utilizando, así como también se demuestra que las modificaciones que pudieron haberse realizado no afectan su desempeño, ni la confiabilidad de los resultados por este entregado.
- Al realizar el análisis estadístico para los rangos inferiores de trabajo en el ensayo de SO_2 utilizando el equipo Thermo 43i, la hipótesis nula es correcta, las dos estimaciones no difieren significativamente, es decir, que la variación debida al factor propuesto es significativamente distinta a la varianza de error puro. Esto es lo mismo que decir que el hecho de variar el factor (el día de realización de la medida de SO_2) no introduce un error significativo en comparación con el puramente aleatorio para todas las concentraciones de SO_2 .
- Al realizar un análisis utilizando la Ecuación y la gráfica de Hortwitz, se puede determinar que a niveles bajos de concentración, aumentan los coeficientes de variación en las medidas realizadas variando el día de análisis, por lo que se concluye que a rangos o niveles de concentración muy pequeños el error asociado al método es significativo y no sirve a este nivel de concentraciones de SO_2 .

- Se cumplen con todos los objetivos de validación propuestos, comprobando que para los tres rangos de trabajo superiores existe confiabilidad en los resultados emitidos por el método propuesto y que es aplicable para los rangos establecidos, así:
- Linealidad del sistema se puede observar analizando la curva de calibración en el intervalo de concentraciones comprendidos entre 1.997 ppm hasta 989.56 ppm de SO₂. Al aplicar el método de regresión se obtuvo la ecuación de la recta que se expresó según $y = 0.996X + 0.2283$. El coeficiente de correlación lineal fue de 0,9998. Al aplicar la prueba de linealidad se obtuvo un valor de desviación estándar relativa de 2.59 % CV y al aplicar la prueba de proporcionalidad los límites de confianza del término independiente incluyen el cero.
- La precisión del método representada en la tabla 13, expone los resultados correspondientes a este estudio. Para el caso específico de la repetibilidad, los coeficientes de variación fueron menores que 1,0 % y el coeficiente de variación total menor que 5 %. Las F experimentales de Fisher resultaron ser menores que las tabuladas.
- En el análisis de la Exactitud, la recuperación media fue del 98,61 %. Al aplicar la prueba de linealidad se obtuvo un valor de desviación estándar relativa igual al 1,0 % y el intervalo de confianza del término independiente incluyó el cero.
- En el cálculo de la incertidumbre el presente estudio se enfoca en el desarrollo de una metodología de fácil aplicación para la determinación de la incertidumbre de la medición de SO₂ para el laboratorios de ensayo AFH Services que utilicen la técnica de Fluorescencia pulsada, siguiendo los criterios y recomendaciones de las normas ISO (International Organization for Standarization).

- La metodología desarrollada se aplicó para la determinación de SO₂, y se consideraron las cuatro principales fuentes de incertidumbre: las involucradas en la curva de calibración del equipo, las atribuidas a la medición de la muestra, las debidas a los materiales de referencia utilizados en la muestra final analizada y las atribuidas a las operaciones de dilución. El estudio determinó que la principal fuente de incertidumbre corresponde a las mediciones de SO₂ por equipo, por lo que un laboratorio que desee mejorar la confiabilidad en sus mediciones deberá de mejorar este aspecto.

5.2 Recomendaciones

- AFH Services dispone de varios métodos de medición de emisiones gaseosas en fuentes fijas de combustión, variando los principios de medición, como los equipos utilizados para el monitoreo; entre otros se dispone de equipos con celdas electroquímicas, por fluorescencia o Infrarojo no dispersivo; por lo cual sería necesario realizar una comparación entre todos los equipos y métodos utilizados para tener un control más preciso de la variabilidad de los datos obtenidos por estos.
- Cumplir con los métodos de muestreo isocinético establecido en la EPA 5, ya que de esta manera se garantiza la representatividad de la muestra tomada o analizada por el método propuesto desde cualquier tipo de fuente fija.
- Establecer un cronograma para el control de calidad de los resultados obtenidos de SO₂ por el método de fluorescencia pulsada, cumpliendo a cabalidad con el cronograma para realizar ejercicios interlaboratorio, calibraciones internas, verificaciones antes y después de salir al campo,

con el objeto de mantener bajo control cualquier causa de desvío en los objetivos alcanzados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Castelluci, F. (2005). *Recomendaciones armonizadas para la validación de métodos de análisis en un solo laboratorio. Organización internacional de la vna y el vino*. París.
- Code Of Federal Regultaions. (2012). *Method 6C-Determination Of Sulfure Dioxide Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure)*. Estados Unidos.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., Soto, M., . . . Sandoval, S. (2010). *Aspectos Generales sobre la Validación de Métodos*. Santiago de Chile: Instituto de Salud Pública.
- Environics. (2015). *Gas Flow and Calibrations Systems*. Obtenido de <http://www.environics.com/>
- Eurachem . (2005). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods*. Reino Unido
- Fernández, A., Aguilera, Y., Morales, I., & Alonso, E. (2002). Validación de los métodos analíticos para la identificación y cuantificación del dextrometorfano jarba. *Revista Cubana de Farmacia* , 28-34.
- Insignares, S. (2005). *Universidad de los Andes* . Obtenido de http://dspace.uniandes.edu.co/xmlui/bitstream/handle/1992/350/mi_1236.pdf?sequence=1
- International Organization for Standardization (ISO). (1994). *Standard Compendium – Environment Air Quality*.
- Jensen, O. (2005). *Estimation and expression of measurement uncertainty in chemical analysis*. Noruega: Nordic Committe on Food Analysis.
- Macas, J. (2011). *Validación de métodos analíticos para la determinación de cloro libre residual, cromo hexavalente, cromo total y nitritos en muestras de agua, en el centro de investigaciones y control ambiental "CICAM"*. Ambato: Universidad Técnica de Ambato.
- Maroto, A. (2002). *Incertidumbre en métodos analíticos de rutina* . Tarragona: Universitat Rovira I Virgili.

- Ministerio del Ambiente de Ecuador. (2002). *Norma de Calidad Ambiental y de Emisión para la Prevención y Control de la Contaminación. Calidad del Aire Ambiente y Emisiones desde Fuentes Fijas de Combustión*. Ecuador.
- Ministerio del Ambiente de Ecuador. (2015). *Acuerdo Ministerial No.097-A. Anexo 3 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas*. Quito- Ecuador.
- Moragues, J. (2000). *Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente Argentina*. Obtenido de <http://www2.medioambiente.gov.ar/documentos/prodia/contaminacion/manual01.pdf>
- Organismo de Acreditación Ecuatoriano. (2005). *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones*. Ecuador.
- Organización Mundial de la Salud. (2004). *Guías para la calidad del aire. Guidelines for Air Quality*. Lima - Perú.
- Sáez, S., & Font, L. (2001). *Incertidumbre de la medición: teoría y práctica*. Maracay: L&S Consultores.
- Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. (2015). *Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas de Combustión*. Quito-Ecuador: Lexis - Intelegencia Jurídica.
- THERMO SCIENTIFIC. (2015). *EMISSIONS MONITORING SINGLE GAS ANALYZERS*. Obtenido de <HTTP://WWW.THERMOSCIENTIFIC.COM/EN/PRODUCT/MODEL-43-I-I-SO-SUB-2-SUB-ANALYZER.HTML>
- US. EPA. (1990). *Method 6C-Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources*. United States of America.
- USEPA. (1998). *Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement*. Madrid: Díaz de Santos.

ANEXOS

ANEXO A Certificado de Acreditación N. OAE LE 2C 05-009 otorgado por el SAE al Laboratorio Ambi For HealthServicesCia. Ltda.

 REPÚBLICA DEL ECUADOR	 Servicio de Acreditación Ecuatoriano
--	--

CERTIFICADO DE ACREDITACIÓN

LABORATORIO AFH - SERVICES

Quito - Ecuador



 Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano
Acreditación N° OAE LE 2C 05-009
LABORATORIO DE ENSAYOS

Se encuentra acreditado por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano en cumplimiento con los requisitos establecidos en la Norma NTE INEN-ISO/IEC 17025:2006 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", equivalente a la Norma ISO/IEC 17025:2005, y con los criterios y procedimientos de acreditación del SAE.

Esta acreditación demuestra la competencia técnica para la ejecución de los ensayos detallados en el **ALCANCE DE ACREDITACIÓN***, que se realizan en las localizaciones identificadas en el mismo.



Ing. Estuardo Ruíz Pozo
DIRECTOR EJECUTIVO

Acreditación inicial: 2006-01-27
Renovación 2: 2015-06-10

Expira: 2020-06-09

La acreditación está condicionada al cumplimiento continuo por parte del laboratorio con los requisitos de acreditación, por lo que la vigencia del presente certificado de acreditación debe ser consultada en la página web del SAE, www.acreditacion.gob.ec

* El presente certificado solo tiene validez con su correspondiente **ALCANCE DE ACREDITACIÓN**.

Ley del Sistema Ecuatoriano de la Calidad, Art. 21.

F PO11 04 R00

15122/LE017.6/15.06.10

ALCANCE DE ACREDITACIÓN

**LABORATORIO AMBIFORHEALTH
SERVICES CIA. LTDA**

Av. Clemente Yerovi E1-166 e Isidro Ayora,
• Teléfono: 280 6519 • E-mail: afhservices@yahoo.es
Quito - Ecuador

**Sector
Ensayos**

Certificado de Acreditación N°: OAE LE 2C 05-009
Actualización N°: 09
Resolución N°: SAE DE 15-293
Vigencia a partir de: 2015-06-10
Acreditación Inicial: 2006-01-27
Responsable(s) Técnico(s): Ing. Vinicio Tipantuña

Está acreditado por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE) de acuerdo con los requerimientos establecidos en la Norma NTE INEN ISO/IEC 17025:2006 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", los Criterios Generales de Acreditación para laboratorios de ensayo y calibración (CR GA01), Guías y Políticas del SAE en su edición vigente, para las siguientes actividades:

CATEGORIA: 1. Ensayos in situ

CAMPO DE ENSAYO: Análisis Físico – químicos en emisiones gaseosas de fuentes fijas a la atmósfera

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
Emisiones de fuentes fijas de combustión	Gases Contaminantes, Celdas Electroquímicas, Monóxido de Carbono (CO), 20 – 650 ppm Monóxido de Nitrógeno (NO), 15 – 1 100 ppm Dióxido de Azufre (SO ₂), 7 – 670 ppm Dióxido de Nitrógeno (NO ₂), 3 – 190 ppm	AFH PE 02 Método de Referencia: USEPA CTM 030 Rev 7. 1997

La versión aprobada y más reciente de este documento puede ser revisada en el web www.acreditacion.gob.ec

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
	Material Particulado, Gravimetría, 5 – 500 mg/m ³	AFH PE 11 Método de Referencia: EPA 5 CFR 40, Parte 60 (Apéndices), Rev. Julio 2007

CAMPO DE ENSAYO: Acústica ambiental

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
Ruido Ambiental	Ruido, Nivel de Presión Sonora, 39 - 140 dB	AFH PE 13 Método de Referencia: ISO 1996-2, 2007

CAMPO DE ENSAYO: Ensayos Físico – químicos en aire ambiente

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
Aire ambiente	Concentración de Gases, Monóxido de carbono (CO), Espectrofotometría Infrarrojo no dispersivo, 0,10 – 10 ppm	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA RFCA-0506-158 Julio 2009
	Monóxido de nitrógeno (NO), Quimiluminiscencia, 10 ppb – 0,5 ppm	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA RFNA-0506-157 Julio 2009
	Dióxido de nitrógeno (NO ₂), Quimiluminiscencia, 10 ppb - 0,5 ppm	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA RFNA-0506-157 Julio 2009
	Dióxido de azufre (SO ₂), Fluorescencia ultravioleta, 10 ppb - 0,5 ppm	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA EQSA-0506-159 Julio 2009
	Ozono (O ₃), Absorción ultravioleta no dispersiva, 25 – 70 ppb	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA EQQA-0506-160 Julio 2009

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
	Material particulado PM 2,5, Beta atenuación, 5 – 70 ug/m ³	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA EQPM-0798-122 Julio 2008
	Material particulado PM 10, Beta atenuación, 5 – 160 ug/m ³	AFH PE 15 Método de Referencia: USEPA EQPM-0798-122 Julio 2008

CAMPO DE ENSAYO: Ensayos Físico – químicos en aire ambiente

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, TÉCNICA Y RANGOS	MÉTODO DE ENSAYO
Aire ambiente	Partículas sedimentables, Gravimetría, 0,03 – 2,65 mg/cm ² (30 días)	AFH PE 20 Método de Referencia: Intersociety Comité. Ed. 3. 502

ANEXO B Procedimiento de ensayo AFHPE02 – Medición de Gases, CO, SO₂, NO y NO₂ mediante sensores electroquímicos en fuentes fijas de combustión



PROCEDIMIENTO DE ENSAYO AFHPE02

**MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO y NO₂ MEDIANTE
SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE
COMBUSTIÓN**

Edición 10

Fecha de emisión: Diciembre 2012

Elaborado y <i>Aprobado</i> por: Cargo: <i>Director Técnico</i>	Revisado por: Cargo: <i>Director de Calidad-Gerente</i>
Firma:	Firma:
Fecha:	Fecha:



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

➤ OBJETIVO.

Establecer y describir el procedimiento para la medición “In situ” de gases: CO, SO₂, NO y NO₂, en chimeneas de fuentes fijas de combustión utilizando el método de sensores electroquímicos.

➤ ALCANCE.

Este procedimiento cubre los ensayos de medición electroquímica de gases en chimeneas de fuentes fijas de combustión con los siguientes intervalos de trabajo:

Tabla 2-1 Rango de Trabajo de medición de gases.

PARÁMETRO DETERMINADO	RANGO DE TRABAJO	UNIDADES
(CO) Monóxido de Carbono	20 - 650	ppm
(NO) Óxido de Nitrógeno	15 - 1100	ppm
(SO ₂) Dióxido de azufre	7 - 670	ppm
(NO ₂) Dióxido de Nitrógeno	3-190	ppm

➤ INSTRUMENTAL

- EQUIPO ANALIZADOR DE GASES BACHARACH ECA 450 SERIAL N. LV 1000 CODIGO INTERNO EIA 05
- EQUIPO ANALIZADOR DE GASES TESTO 350 XL SERIAL N. 1590353 CODIGO INTERNO EIA 33

➤ MATERIAL DE REFERENCIA

Materiales de Referencia Certificado

MRC1.- Concentración Baja de NO- CO- SO₂ (próxima a 100 ppm en cada Gas)

MRC2.- Concentración Alta de NO- CO- SO₂ (próxima a 650 ppm en cada Gas)

MRC4.- Concentración Alta de NO₂ (próxima a 30 ppm)

MRC5.-Concentración Alta de NO₂ (próxima a 200 ppm)



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

➤ **COMPLEMENTOS**

Cámara Fotográfica

GPS.

➤ **RESPONSABILIDADES.**

- Es responsabilidad del Director Técnico:
La elaboración, **aprobación** y supervisión de la correcta aplicación de este procedimiento.
- **El Director de Calidad y el Gerente se encargan de la revisión del procedimiento antes de su aprobación.**
- Es el Director de Calidad se encarga también su difusión y archivo.
- Los Técnicos son los encargados de aplicar el procedimiento de medición en el sitio de monitoreo, recolectar todos los datos de campo, salvaguardar las impresiones de campo y es de su responsabilidad el traspaso de datos para la elaboración de informes.

❖ **REFERENCIAS.**

- Norma NTE ISO 17025: 2005 Requisitos Generales para la Competencia de los laboratorios de Ensayo y de Calibración.
- Manual de Operaciones de Analizador de Gases, Marca Bacharach Modelo 450.
- CD de Operaciones Testo 350 XL
- Texto Unificado de Legislación Ambiental, Tomo V, Libro VI, Anexo 3, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas de Combustión. Actualizada a septiembre de 2003.

❖ **TERMINOS Y DEFINICIONES. .**

TÉRMINOS.

ppm	= Partes por millón
C	= Concentración
T- Chim	= Temperatura de la chimenea
T- Amb.	= Temperatura del Gasómetro
V	= Volumen
CO	= Monóxido de Carbono
NO	= Monóxido de Nitrógeno



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE
SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE
COMBUSTIÓN

SO₂ = Dióxido de Azufre
NO₂ = Dióxido de Nitrógeno

DEFINICIONES.

Principio de medición.- Cuando ingresa el gas de combustión (CO, NO_x, SO₂) a una celda electroquímica específica de gas se crea una diferencia de potencial que es proporcional a la concentración de dicho gas.

Sensores electroquímicos.- Las celdas son pequeñas baterías eléctricas que reaccionan con bajas concentraciones de gas (ppm). Las reacciones electroquímicas producen una corriente eléctrica que permite determinar la concentración de un gas en una mezcla gaseosa.

Monóxido de carbono.- Gas que se produce especialmente durante la combustión incompleta por falta de aire de materias orgánicas, su fórmula es CO. Está presente como trazas en la atmósfera, es muy tóxico en concentraciones superiores a 100 cm³/m³ (0.01%). Su afinidad por la hemoglobina, con la cual se combina para formar la Carboxihemoglobina, es de 200 a 300 veces la del oxígeno, causa la muerte por asfixia.

Dióxido de Azufre.- También denominados óxidos de azufre, la principal fuente de generación es cuando se quema combustibles, principalmente derivados de carbono que contiene cantidades de azufre en su composición.

Óxidos de Nitrógeno.- Los óxidos de nitrógeno son gases cuya principal fuente de producción es la quema de combustibles, donde la cantidad de NO y NO₂ está en función de las concentraciones de nitrógeno y oxígeno presentes, del tiempo de reacción y de la temperatura. De todas las formas posibles de óxidos de nitrógeno, el monóxido de nitrógeno es el más importante debido a la cantidad generada de este respecto a los otros óxidos de nitrógeno.



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

Dióxido de nitrógeno

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un compuesto químico formado por los elementos nitrógeno y oxígeno, uno de los principales contaminantes entre los varios óxidos de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno es de color marrón-amarillento. Se forma como subproducto en los procesos de combustión a altas temperaturas, como en los vehículos motorizados y las plantas eléctricas

Campaña de Monitoreo.- Se refiere a la Jornada de mediciones programadas y ejecutadas cada trimestre con referencia a lo establecido por la DMMA.

❖ DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD.

Equipos y Materiales.

- Los equipos utilizados para la medición de gases en fuentes fijas de combustión poseen sensores electroquímicos que permiten determinar la concentración de cada gas. En este caso se utilizan equipos analizadores de Gases :
- Bacharach, Modelo: ECA 450.
- Testo Modelo XL 350
- También se considera como material utilizado para la medición las hojas de recolección de datos y las impresiones de datos de campo.

❖ DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD.

Antes de salir del laboratorio.

- Los técnicos encargados de las mediciones reciben la notificación ***de Monitoreo por cualquier medio de comunicación y deberán aplicar el Registro APE0801 que incluye N°de Orden de Trabajo / Contrato y Nombre de la Empresa/ Contacto.***
- Antes de salir al lugar de la medición, los técnicos con la colaboración del personal de apoyo y el de formación revisan el correcto funcionamiento del equipo analizador de gases, verifican el estado físico y aseguran que todos los implementos necesarios para la actividad de medición se encuentren completos y en buen estado y lo registran en APE0801.
- Colocar el equipo en el transporte, de acuerdo con las instrucciones de seguridad de transporte de equipos Procedimiento AFHE06.

PROCEDIMIENTO AFHPE02
MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE
SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE
COMBUSTIÓN

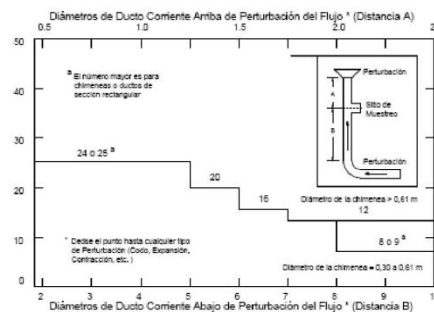
Cuando se llega al sitio de monitoreo.

- Coordinar con el personal autorizado por parte del cliente, asistencia técnica mecánica, eléctrica, procedimientos, etc.
- Identificar las fuentes a que van ha ser monitoreadas, observar si cuentan y cumplen con las facilidades técnicas para el monitoreo de acuerdo con la norma ambiental vigente (puertos de muestreo, escaleras de acceso, plataforma de trabajo e instalaciones eléctricas).
- Si es la primera vez que se va a realizar la medición de esta fuente se deben medir las distancias de colocación de los puertos de muestreo de la chimenea respecto a las perturbaciones que tenga, esto se registra en APE0201.

DETERMINACION DEL NÚMERO DE PUNTOS A MONITOREAR:

- En las chimeneas que no cumplan con los criterios de ubicación de los puertos de muestreo, esto es: “Al menos, ocho diámetros de chimenea corriente abajo y dos diámetros de chimenea corriente arriba de una perturbación al flujo normal de gases de combustión “(TULAS Libro VI Anexo 3. Art. 4.2.2.5) se debe medir e imprimir la Concentración de los Gases CO- NO- SO₂- **NO₂**, en cada uno de los puntos al interior de la chimenea, para esto se debe aplicar la siguiente Figura. Número de Puntos de medición de emisiones al Aire desde Fuentes Fijas. (Anexo 2 Libro VI Anexo 3 TULAS)

Figura 2. Número de puntos de medición de emisiones al aire desde fuentes fijas



NOTA.- Los puntos dentro de la chimenea se ubicarán **de acuerdo a lo que se señala en el Método 1 y/o 1A de la Norma EPA.**

- En las chimeneas que si cumplan con el criterio de ubicación de puertos de muestreo antes mencionado (se considera que el flujo de los gases dentro de estos puntos es homogéneo, por






PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

lo tanto la muestra es representativa) se van a realizar **tres mediciones ubicadas en las posiciones de 16.7 ; 50 y 83.3 % de la longitud del diámetro de la chimenea, la medición será de un minuto en cada uno de los puntos señalados, según lo que se indica dentro de la Norma EPA CTM 030.**

- Comprobar que las fuentes fijas de combustión que se van a monitorear se encuentren en funcionamiento.
- Verificar el tipo de combustible utilizado por la fuente para seleccionar en el equipo analizador de gases.

Iniciar el funcionamiento del equipo.

- Para encender el equipo hay que ubicarlo en un sitio libre de incidencia de gases, vapores o polvos.
- Conectar la sonda al analizador de gases.
- Encender el analizador de gases y esperar el encendido o auto calibración del equipo (60 segundos).
- *Esperar el mensaje de inicio.” NO ERROR DETECTADO”*
- *Seleccionar el tipo de combustible. Presionar “FUEL.” y luego desplazarse por el menú de tipos de combustibles con las teclas   y seleccionar el tipo que corresponda, luego presionar “ENTER” para fijar el tipo seleccionado. (Equipo Bacharach)*
- Presionar la tecla  , luego seleccionar con los cursores el Menú Input, presionamos OK, nos dirigimos al submenú Fuel, presionamos OK y seleccionamos el tipo de combustible que corresponda. (Equipo Testo)
- Desconectar la sonda del analizador y el adaptador de corriente y cerrarlo para el transporte al sitio mismo de muestreo.
- Transportar el equipo hasta el lugar de la medición, en caso de ser necesario y deba transportarse el equipo empleando cuerdas y otros accesorios, deben tomarse todas las medidas de seguridad y contar con el suficiente personal de apoyo, mínimo se recomiendan dos (2) operadores.



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

- Una vez ubicado el analizador en la plataforma de trabajo o en un sitio seguro, conectamos nuevamente la sonda y el adaptador de corriente.
 - Presionar “RUN”(el analizador empieza a muestrear – Equipo Bacharach)
 - Presionar Pump (el analizador empieza a muestrear – Equipo Testo)
 - Introducir la sonda de muestreo del equipo en la chimenea, a través del puerto de muestreo colocado por el cliente, evitando topar las paredes de la chimenea.
 - Observar en la pantalla del analizador las lecturas de valores y concentraciones de:
 - CO₂ (%)
 - NO (ppm)
 - CO (ppm)
 - SO₂ (ppm)
 - NO₂ (ppm)
 - Aproximadamente después de 15 segundos debemos observar en la pantalla si el equipo marca algún valor de porcentaje de CO₂. (Esto nos ratifica que la fuente está prendida).
 - Esperamos 1 minuto (período establecido para la respuesta de las celdas electroquímicas) para cada punto de monitoreo en el interior de la chimenea y se analiza la variación entre las mismas para determinar el número de puntos a imprimir. Se presiona “PRINT”.(Bacharach y Testo).
- NOTA.- El tiempo de permanencia continua del analizador en la fuente no debe superar los 10 minutos, si se necesita realizar más mediciones se debe retirar la sonda de la chimenea y permitir que el equipo se limpie durante 3 minutos, antes de empezar nuevamente con las mediciones en la chimenea.
- En caso de no lograr una estabilización de valores, imprimir en el máximo valor.
 - Transcribir los datos a la Hoja de Recolección de datos de Campo y pegar la impresión(es) en la parte posterior de la mencionada hoja.
 - Luego, extraer la sonda de muestreo de la chimenea, y esperar un intervalo de tiempo indispensable hasta que se evacuen del sistema del analizador todos los gases absorbidos. En la pantalla del analizador de gases se debe mostrar cero (0) ppm para cada uno de los gases medidos (CO, NO, SO₂, NO₂) y el valor del porcentaje de oxígeno debe indicar 20,9 %.



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

- Es recomendable después de terminada la medición llevar el equipo analizador fuera del sitio de trabajo, para que absorba aire limpio y evacue los contaminantes.

Luego de la medición. .

- Terminada la medición y una vez comprobado que está limpio internamente el analizador, recoger los implementos como la sonda de muestreo y apagar el equipo, aplastando la tecla de encendido/ apagado:
- Cerrar el equipo y llevar hasta el transporte donde se ubica con las mismas seguridades que cuando se sale del laboratorio.
- Cuando se retorna a las instalaciones del laboratorio el equipo es colocado en el área designada para su almacenamiento.
- Para salvaguardar los datos de campo se conservará una copia de las impresiones de campo, actividad que debe llevarse a cabo cada semana de monitoreo.

Medidas de Seguridad. Generales

- No realizar mediciones sin el filtro para retención de impurezas y partículas y la trampa de agua.
- Procurar que el equipo no entre en contacto con líquidos, evitar realizar el monitoreo en presencia de lluvia.
- Realizar la limpieza periódica del filtro de acuerdo con el Procedimiento AFHPE08 después de cada campaña de muestreo, y reemplazarlo cuando esté sucio ó deteriorado.
- Antes de ingresar la sonda del analizador de gases se debe cerrar el puerto de muestreo utilizando para el efecto un tapón adaptado para uniones de tres pulgadas con hueco que permita el ingreso únicamente de la sonda.
- ***Debemos analizar las condiciones ambientales presentes en el sitio de monitoreo, esto con el fin de determinar si están dentro de los rangos de funcionamiento establecidos por el fabricante , estas son :***

EQUIPO	PARAMETRO	CONDICION	PARAMETRO	CONDICION	PARAMETRO	CONDICION
Bacharach	Temperatura		Temperatura		Humedad	15 a 90 %
	Ambiente	0 a 40° C	Gases	MAX 800 ° C	Interna	
Testo	Temperatura		Temperatura		Humedad	N/D
	Ambiente	-5 a 45 ° C	Gases	MAX 1000 ° C	Interna	



PROCEDIMIENTO AFHPE02

MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

Medidas de Seguridad para el personal que ejecute el ensayo

- Utilizar el Equipo de Protección que sea necesario como es: casco, gafas de seguridad, mascarilla, guantes, arnés de seguridad y línea de vida, según sea el grado de dificultad de la fuente a ser monitoreada.
- Si la Fuente tiene un acceso difícil o una altura hacia la plataforma considerable, siempre la manipulación de equipos se debe realizar entre dos personas mínimo y de ser aplicable se debe utilizar una polea, sogas para subir los equipos a sitios de altura considerable.

No se debe realizar el monitoreo en condiciones de lluvia fuerte en ambiente externo.

Control de Calidad. .

Para asegurar la calidad de los resultados partiendo de la ejecución de los ensayos se tomarán en cuenta los siguientes ítems.

- Mediciones de Verificación con Material de Referencia Certificado al menos una vez al mes, se llena el Registro APE0701
- Dentro de la campaña de monitoreo y luego del monitoreo de 15 fuentes fijas, se realizará en la siguiente fuente estable, una repetición de 3 mediciones.

Condiciones Ambientales.

Las condiciones ambientales como la temperatura y presión en el exterior de la chimenea no afectan las lecturas de concentración de gases de combustión.

Únicamente en el caso de almacenamiento de los equipos se siguen las recomendaciones del fabricante en cuanto a temperaturas y humedad, para lo cual ***se verificarán las condiciones Ambientales del Laboratorio desde la Consola que permanece en el laboratorio y que registra estos valores los cuales serán descargados y almacenados magnéticamente cada dos meses. Teniendo en cuenta el criterio siguiente:***

Temperatura: entre 8°C y 30°C

Humedad: menor al 85%

En caso de registrar valores de Temperatura y Humedad, superiores o inferiores al rango de almacenamiento, se notificará al Director Técnico, e inmediatamente se buscará un nuevo lugar para el almacenamiento.



PROCEDIMIENTO AFHPE02
MEDICIÓN DE GASES: CO, SO₂, NO Y NO₂ MEDIANTE
SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN FUENTES FIJAS DE
COMBUSTIÓN

Fuentes de Incertidumbre.

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la medición son:

- Incertidumbre proveniente del Material de Referencia Certificado
- Incertidumbre proveniente del Equipo de medición
- Incertidumbre proveniente de la Medición en condiciones de repetibilidad y Reproducibilidad
- Incertidumbre proveniente del Error

Para la estimación de la incertidumbre de medida, el laboratorio contemplará lo que señala el procedimiento AFHPE04.

Criterios de Aceptación-Rechazo.

Los criterios de aceptación – rechazo de un resultado son los siguientes

1.- Dentro de la Verificación del analizador de Gases con material de Referencia Certificado, debemos considerar criterios de aceptación y rechazo para repetibilidad y error, criterios que se derivan de la ecuación determinada para error en el modelo experimental de validación para el caso del error y el máximo valor de variación en repetibilidad, expresado en el coeficiente de repetibilidad.

Si los resultados obtenidos no satisficieran los criterios de aceptación se notificará al Director Técnico para que tome las medidas correctivas correspondientes como puede ser la verificación del método, entre otras.

Elaboración de informe.

Con los datos recolectados en campo se prepara el informe correspondiente Registro APE0202 Informe de resultados, para ello se aplica el procedimiento AFHPE10 Elaboración de Informes.

REGISTROS GENERADOS.

Registro APE0201, Hoja de Recolección de datos.

Registro APE0202, Informe de Resultados.

ANEXO C AFHPE11- Muestreo Isocinético de partículas en emisiones gaseosas de fuentes fijas de combustión



AFHPE11

MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

Edición 01

Fecha de emisión: Junio 2009

Elaborado y <i>Aprobado</i> por: Cargo: <i>Director Técnico</i>	Revisado por: Cargo: <i>Director de Calidad-Gerente</i>
Firma:	Firma:
Fecha:	Fecha:



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

❖ **OBJETIVO.**

Establecer y describir el procedimiento para el muestreo isocinético de partículas en emisiones gaseosas provenientes de fuentes fijas de combustión.

❖ **ALCANCE.**

Este procedimiento cubre el muestreo de partículas en chimeneas de fuentes fijas de combustión con el siguiente intervalo de trabajo:

Tabla 1-1 Rango de Trabajo

PARÁMETRO DETERMINADO	RANGO DE TRABAJO	UNIDADES
Material Particulado	5 - 500	mg/m ³

❖ **RESPONSABILIDADES.**

➤ Gerente del Laboratorio

La revisión del procedimiento previo a su aprobación.

Sugerir los cambios que se necesiten en el procedimiento.

➤ Director Técnico.

La elaboración y supervisión y aprobación de la correcta aplicación de este procedimiento.

➤ Director de Calidad

▪ Revisar el procedimiento antes de su aprobación.

▪ Se encarga de su difusión y archivo.

➤ Personal Técnico.

▪ Llevar a cabo las pruebas de fugas del equipo antes de salir del laboratorio y antes de iniciar el monitoreo.

▪ Se encarga de aplicar el procedimiento de muestreo en el sitio de monitoreo, recolectar todos los datos de campo, salvaguardar las muestras (almacenamiento y transporte), del manejo de las muestras en el laboratorio.

▪ El traspaso de datos para la elaboración de informes.

➤ Personal de Apoyo.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

Es el encargado de la logística, traslado de equipos y demás actividades de soporte que se le designen.

❖ **REFERENCIAS.**

- Norma NTE ISO 17025: 2005 Requisitos Generales para la Competencia de los laboratorios de Ensayo y de Calibración.
- Manual de Operaciones del Muestreador Isocinético , Marca Apex Modelo 572
- Texto Unificado de Legislación Ambiental, Tomo V, Libro VI, Anexo 3, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas de Combustión. Actualizada a septiembre de 2003.
- Code of Federal Regulations CFR 40 Part 60 (Appendices) U.S Government – Actualizada a Julio de 2007.

❖ **TERMINOS Y DEFINICIONES.**

▪ **TÉRMINOS.**

T CH.-	TEMPERATURA DE LA CHIMENEA
T GASO.-	TEMPERATURA DEL GASOMETRO
VM STD.-	VOLUMEN DE GAS SECO MUESTREADO CORREGIDO A CONDICIONES ESTANDAR (25 °C Y 1 ATMOSFERA)
VM CN.-	VOLUMEN DE GAS SECO MUESTREADO CORREGIDO A CONDICIONES NORMALES (0 °C Y 1 ATMOSFERA)
PS.-	PRESION ABSOLUTA DE LA CHIMENEA
Ø.-	TIEMPO TOTAL DEL MONITOREO (MIN)
ρ.-	DENSIDAD DEL GAS DETERMINADA MEDIANTE EL METODO DEL TUBO PITOT.
Pp.-	PRESION DE LA CHIMENEA
Vs.-	VELOCIDAD DEL GAS
AN.-	AREA DE LA BOQUILLA DE SUCCION EN m ²
VW STD.-	VOLUMEN DE VAPOR DE AGUA COLECTADO Y CORREGIDO A CONDICIONES ESTANDAR
K.I.-	CONSTANTE DE ISOCINETISMO



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

▪ **DEFINICIONES.**

Material Particulado.- Está constituido por material sólido o líquido en forma de partículas, con excepción del agua no combinada, presente en la atmósfera en condiciones normales

Muestreo Isocinético- Es el muestreo en el cual la velocidad y dirección del gas que entra en la zona del muestreo es la misma que la del conducto o chimenea.

Partículas Totales.- Para efectos de emisiones desde fuentes fijas de combustión, se designa como partículas totales al material particulado que es captado en un sistema de muestreo similar en características al descrito en el método 5 de medición de emisiones de partículas, publicados por la US EPA.

Puertos de Muestreo.- Son los orificios circulares que se hacen en las chimeneas o conductos para facilitar la introducción de los elementos necesarios para mediciones y toma de muestreos.

Puntos de Medición.- Son puntos específicos, localizados en las líneas de muestreo, en los cuales se realizan las mediciones y se extrae la muestra respectiva.

Norma de Emisión.- Es el valor que señala la descarga máxima permitida de los contaminantes del aire definidos.

Perturbación.- Se entiende como perturbación a cualquier codo, ensanchamiento o reducción del ducto de la chimenea.

Emisión.- *La descarga de sustancias a la atmósfera. Para propósitos de esta norma, la emisión se refiere a la descarga de sustancias provenientes de actividades humanas.*

Fuente Fija de Combustión.- *Es aquella instalación o conjunto de instalaciones, que tiene como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales o e servicios, y que emite o puede emitir contaminantes al aire, debido a procesos de combustión, desde un lugar fijo o inamovible.*

❖ **EQUIPOS Y MATERIALES**

Para el muestreo isocinético de material particulado en fuentes fijas de emisión se utilizan los siguientes equipos y materiales:



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

EQUIPOS

Tren para muestreo isocinético, consta de las siguientes partes:

- Consola instrumental APEX MD. 572 N/S 060743 (*EIA 02*)
- **Consola instrumental APEX MD. 572 N/S 0909051 (EIA 43)**
- Bomba de Vacío (*EIA 23*)
- **Bomba de Vacío (EIA 44)**
- Sonda de muestreo. (*EIA 29 ó EIA 30 ó EIA 31*)
- Juego de Impingers (Burbujeadores – Impactadores) para determinar humedad.
- Porta Filtro Externo
- Manguera (cordón umbilical)
- Mangueras y conexiones adicionales para el sistema de enfriamiento y portafiltro.
- Estufa (*EIA69*)
- Desecador (*EIA10*)
- Balanza Analítica, apreciación $\pm 0,001$ g (*EIA03*)
- Patrón de referencia de flujo (Dry Cal modelo DCL-H) (*EIA19*)
- Patrón de referencia de temperatura (termocupla de simulación ALTEK) (*EIA20*)

MATERIALES

- Silica Gel
- Filtros de 82.5 mm de Diámetro (tamaño nominal de poro 0.1 μ m)
- Filtros de 110 mm de Diámetro, para fuentes que utilicen como combustible bunker o madera y en el caso de monitoreo de grupos electrogénos.
- **Alcohol Etílico Absoluto**
- Probeta
- Frascos para transporte de muestra (100 ml aprox)
- Hielo



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

❖ DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD.

PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES.

Por lo menos una semana antes del inicio de una campaña de monitoreo se realizan las siguientes actividades:

a) Filtros.

- Colocar los filtros en la estufa por dos horas y media a 105 ° C (± 5 °C), anotar las horas de ingreso y salida y su respectiva temperatura APE1101 Preparación de Filtros.
- Sacar los filtros de la estufa y colocarlos en el desecador por al menos dos horas. Anotar las horas de ingreso y salida junto con la temperatura y humedad respectiva en el Registro APE1101 Preparación de Filtros.
- Luego de transcurrido el tiempo de secado y desecado, sacar los filtros con la ayuda de pinzas, llevar a la balanza uno por uno y pesar, anotar el dato denominado inicial en el Registro APE1102 Etiqueta de Filtro que se encuentra pegado en el contenedor, colocar dentro de este el filtro y cerrar el contenedor doblando la parte de la abertura y colocar en el área de almacenamiento designada.

Dicho contenedor consiste en papel aluminio doblado en forma de una funda.

NOTA 1.- El proceso de sacar los filtros del desecador y pesarlos en la balanza en ningún caso debe exceder los 60 minutos, desde que el filtro sale del desecador hasta que se realiza la pesada.

En caso de exceder este tiempo en que el filtro haya expuesto a la temperatura y humedad ambiente, nuevamente se debe secar los filtros (ESTUFA) y desecarlos (DESECADOR) de acuerdo a lo que se señalan en los puntos anteriores previo a la pesada.

b) Silica Gel.

- Cuando la sílica gel es nueva, se transfiere una cantidad entre 180 y 220 gramos y se coloca en una funda plástica, pesar y anotar el peso en el adhesivo colocado en la funda, cerrar y colocar en el sitio asignado para su almacenamiento.
- Para sílica gel reutilizada: primero se procede a regenerar, para ello se seca a 175 ° C (± 5 ° C) durante 1 hora y 15 minutos, anotar las horas de ingreso y salida de la estufa, así como



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

las respectivas temperaturas en el Registro APE1103, luego se transfiere a un recipiente de vidrio con cierre hermético para que se enfríe. A continuación proceder como en el punto anterior.

c) Alcohol Etílico Absoluto

Se coloca aproximadamente 100 ml de **alcohol etílico** dentro de una botella de polietileno que esté adecuadamente sellada para evitar fugas, la misma que servirá para realizar el lavado de sonda luego del muestreo isocinético en una fuente. Tener precaución y revisar que el recipiente esté limpio y seco antes de transferir **el alcohol etílico**.

d) Frascos de vidrio.

Se preparan frascos de vidrio de aproximadamente 100 ml. de capacidad los mismos que deben estar limpios, secos y colocar un adhesivo para anotar la identificación; deben contar con una tapa que asegure un buen sellado y evite fugas o derrames. Estos se utilizan para recolectar la muestra procedente del lavado de sonda.

e) Vasos de precipitación.

Los vasos usados para evaporar la muestra líquida antes de su uso deben estar limpios y secos. Después de su uso, lavar con **alcohol etílico** y dejar secar.

ANTES DE SALIR DEL LABORATORIO.

Los técnicos encargados de las mediciones reciben la notificación **de Monitoreo por cualquier medio de comunicación y deberán aplicar el Registro APE0801 que incluye N° de Orden de Trabajo / Contrato y Nombre de la Empresa/ Contacto.**

Antes de la salida del laboratorio se procede a realizar la prueba de fugas de la consola isocinética, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

CHEQUEO DE FUGAS DEL SISTEMA DE MEDICIÓN (VACIO)

Para verificar que no existan fugas dentro de la consola isocinética y del sistema de medición (consola + manguera) se realizan las siguientes actividades:



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

- Se coloca la consola de muestreo isocinético y la bomba de vacío en un lugar seguro.
- Conectar las mangueras del manómetro en el siguiente orden:
 - La manguera Roja que corresponden al ΔP^+ , **conectar en H (-)**
 - La manguera roja que corresponde al ΔP^- , **conectar en P(-)**
 - La manguera amarilla $\Delta H (+)$ **conectar en P(+)**
 - La manguera amarilla $\Delta H (-)$ **conectar en H(+)**
- Conectar y poner en funcionamiento la consola isocinética, conectar la bomba de vacío.
- Insertar los conectores de la bomba de vacío en la consola isocinética.
- Insertar el conector de prueba (racor macho adaptado a una manguera) dentro del orificio de muestreo (SAMPLE INLET).
- Nivelar la consola y encerrar los manómetros.
- **Abrir** completamente la válvula gruesa (COARSE VALVE) y la Válvula de ajuste fino (FINE INCREASE) **en sentido (+)**.
- Tapar el extremo de la manguera del conector de prueba con un tapón, asegurando que se genere presión de vacío de succión en el sistema.
- **Encender la bomba de vacío**
- El indicador de presión de vacío ubicado en la consola deberá indicar al menos 21 pulgadas de mercurio (21 in- Hg).
- Observar que el manómetro correspondiente al ΔH ha regresado a la marca de cero, en ese momento anotar el dato mostrado en el indicador de medida de flujo de gas seco (DGM), con la ayuda del cronómetro contabilizar un minuto en estas condiciones, observar y registrar el dato final que se muestra en el DGM en el Registro APE1105.
- **Apagar la Bomba y el cronómetro**
- Cerrar la válvula de ajuste grueso.
- Calcule la diferencia entre el valor final y el valor inicial, el valor obtenido no deberá ser superior a 0.28 litros por minuto (0.28 lpm), Si el resultado supera ese valor se deben chequear todas las conexiones y repetir el procedimiento descrito. Si el resultado está por debajo de 0.28 lpm se cumple con la prueba de vacío lo que indica que no existen fugas en la consola isocinética.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Para la verificación del vacío y fugas en el sistema (Consola y Manguera) se repite todo el procedimiento señalado con la única diferencia de que se inserta el conector (racor) de del cordón umbilical (manguera) a la entrada SAMPLE INLET y el conector de prueba se coloca al final del cordón umbilical por donde se extrae la muestra. El indicador de presión de vacío debe marcar al menos 21 pulgadas de mercurio (21 in Hg).
- Anotar los datos recolectados en el Registro APE1105 Prueba de Fugas de la Consola.

***NOTA:** Si después de realizar los ajustes de conexiones y verificar la correcta generación de vacío al menos durante 5 ocasiones nuevamente se excede el valor de 0.28 l.p.m., se debe comunicar al Director Técnico para que tome las acciones correctivas necesarias.*

CHEQUEO DE FUGAS DEL SISTEMA DE MEDICIÓN (PRESIÓN).

- Se coloca la consola de muestreo isocinético y la bomba de vacío en un lugar seguro.
- Conectar las mangueras del manómetro en el siguiente orden:

Cerrar completamente las válvulas de ajuste grueso y fino.

La manguera Roja que corresponden al $\Delta P+$, **conectar en H (-)**

La manguera roja que corresponde al $\Delta P-$, **conectar en P(-)**

La manguera amarilla $\Delta H (+)$ **conectar en P(+)**

La manguera amarilla $\Delta H (-)$ **conectar en H(+)**

- Nivelar la consola y encerrar los manómetros.
- Insertar los conectores de la bomba de vacío en la consola isocinética.
- Abrir y retirar la tapa posterior de la consola.
- Identificar visualmente el indicador de flujo de gas (DGM) y su tubo de desfogue.
- Tapar el orificio de desfogue, asegurando el cierre completo.
- Remover uno de los conectores plásticos amarillos ΔH , soplar suavemente a través de la manguera hasta que la lectura de ΔH se ubique entre 178 y 254 mm Hg
- Ajustar la manguera firmemente e insertar el conector plástico nuevamente en el manómetro, permitir que el aceite del manómetro se estabilice.
- Observar por un minuto, cualquier pérdida de presión superior a 30 mm. Hg indica fugas.
- En caso de detectar fugas en el sistema, estas deben ser corregidas chequeando todas las conexiones y mangueras, repetir el procedimiento después del ajuste de conexiones.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Se registran los resultados obtenidos en las dos pruebas en APE1105 Prueba de Fugas de la Consola.

***NOTA:** Si a pesar de realizar el ajuste de conexiones y chequeo de mangueras, al menos por cinco ocasiones, continúa la pérdida de presión se debe comunicar al Director Técnico para que tome las acciones correctivas necesarias.*

VERIFICACIÓN DE MATERIAL Y EQUIPOS.

Una vez terminadas las pruebas de fugas, se procede a verificar tanto los materiales como accesorios y disponer su transporte, se llena el Registro APE1107 ***Lista de Materiales y Accesorios-Muestreo Isocinetico.***

TRANSPORTE Y TRASLADO DE MATERIALES Y EQUIPOS.

Posteriormente se lleva todos estos materiales y equipos al vehículo procurando tener las siguientes consideraciones durante el transporte:

- Los impactadores (burbujeadores) deben ser transportados en forma vertical en sus respectivas esponjas de almacenamiento.
- El frasco que contiene ***alcohol etílico*** debe ser transportado debidamente sellado para evitar derrames.
- Los demás equipos también deben ser transportados en forma vertical para evitar que se provoque algún daño durante el traslado, esto es: Consola Isocinética, Bomba de Vacío, entre otros que necesiten ir en esta posición.
- Adicionalmente una vez colocados en el vehículo de transporte se deben sujetar los equipos y materiales de manera que se evite deslizamientos y choques entre ellos durante el transporte.

DESARROLLO DEL MUESTREO.

DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE MONITOREO.

Antes de empezar el muestreo, el(los) técnicos identifican el número de puertos de muestreo con los que cuenta la chimenea, además deben establecer cuantos puntos al interior de la chimenea se van a monitorear.



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

Para determinar el número de puntos de muestreo, se debe remitir a lo expresado en la Norma EPA Método 1, para chimeneas cuyos diámetros son superiores a 0.30 metros y a la Norma EPA Método 1 A, para chimeneas cuyos diámetros sean menores a 0.30 metros – conductos pequeños.

Para Aplicar la Norma EPA Método 1 se realizan las siguientes actividades:

- Medir el diámetro interno efectivo de la chimenea, se entiende como diámetro efectivo al diámetro interno de la chimenea restado el espesor del aislamiento térmico y/o la distancia del puerto de muestreo.
- Medir la distancia que existe entre la última perturbación¹ y el puerto de muestreo, transformar la medida a número de diámetros, dividiendo el valor de la distancia para el diámetro interno efectivo de la chimenea. El resultado se denomina Distancia B.
- Medir la distancia que existe entre el puerto de muestreo hasta la próxima perturbación o desfogue final, transformar la medida a número de diámetros, dividiendo el valor de la distancia para el diámetro interno efectivo de la chimenea. El resultado se denomina Distancia A.
- Si la chimenea cumple con los criterios de ubicación de los puertos de muestreo, esto es: “al menos ocho diámetros corriente abajo (DISTANCIA B) y al menos dos diámetros corriente arriba (DISTANCIA A)”, aplicar el siguiente método² para determinación de número de puntos:
 - a) Doce (12) puntos de medición para chimeneas o conductos con diámetro o diámetro equivalente* mayor a 0.61 metros.
 - b) Ocho (8) puntos de medición para chimeneas o conductos con diámetro o diámetro equivalente* entre 0.30 y 0.60 metros.
 - c) Nueve (9) puntos de medición para conductos de sección rectangular con diámetro equivalente entre 0.30 y 0.61 metros.

* El diámetro equivalente se aplica en chimeneas o ductos rectangulares, y se calcula a partir de la siguiente fórmula:

En donde:

De = Diámetro Equivalente

L = Medida del largo

$$D_e = \frac{2 (L) (W)}{L + W}$$

¹ Referirse a Términos y definiciones en este documento.

² Art. 4.2.2.6 del Libro VI Anexo 3 del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS)

W = Medida del ancho

- En vista de que la normativa ambiental no establece ningún criterio para determinar número de puntos de monitoreo para ductos cuyo diámetro sea menor a 30 cm y para asegurar la representatividad de la muestra, se establecerán 4 puntos de monitoreo.
- En el caso de que la ubicación de los puertos de muestreo no cumplan con los criterios señalados anteriormente, se debe determinar el número de puntos de monitoreo, a partir del número de diámetros corriente arriba DA (Distancia A) y corriente abajo DB (Distancia B). Para ello se utiliza el diagrama de la figura 2, de la siguiente forma:

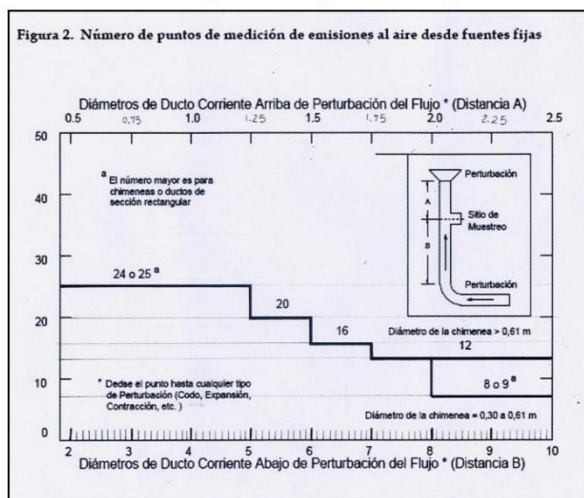


Figura 2³

Trazar una línea perpendicular desde el número de diámetros DB (Distancia B), trazar otra línea perpendicular desde el número de diámetros DA (Distancia A), observar en cual de las líneas transversales corta, se debe tomar como referencia el diámetro de la chimenea (> 0,61m o <0,61m), seleccionar el mayor número de puntos de todas las líneas que corte. Para una mejor ilustración se presenta un ejemplo:

EJEMPLO 1

Una chimenea tiene los siguientes datos:

³ Tomado de: TULAS LIBRO VI ANEXO 3.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

<i>DIAMETRO INTERNO</i>	<i>DISTANCIA CORRIENTE ABAJO</i>	<i>DISTANCIA CORRIENTE ARRIBA</i>	<i>NUMERO DE PUERTOS HABILITADOS</i>
<i>0,80 m</i>	<i>4,4 m</i>	<i>1,30 m</i>	<i>2</i>

Con los datos proporcionados transformar las distancias a número de diámetros:

$$DB = \frac{4,4m}{0,80m} = 5,5$$

$$DA = \frac{1,30m}{0,80m} = 1,6$$

Trazar las líneas perpendiculares en el Diagrama de la Figura 2, DB cruza en 20 puntos para cuando el diámetro de la chimenea es mayor a 0,61 m y DA cruza en 16 puntos para cuando el diámetro de la chimenea es mayor a 0,61 metros. Con el criterio de tomar el mayor número de puntos que cubra todo el diámetro interior de la chimenea, se deben monitorear 20 puntos para este caso.

- Una vez establecido el número de puntos de monitoreo, se comprueba el número de puertos de muestreo con los que cuenta la chimenea y se procede a verificar la conformidad con lo señalado en el Art. 4.2.2.3 Del Libro VI Anexo 3 del TULAS, esto es:
 - Dos puertos de monitoreo para las chimeneas cuyo diámetro sea menor que 3 metros.
 - Cuatro puertos de monitoreo para chimeneas o conductos con diámetros igual o mayor que 3 metros.

NOTA: En caso de que la chimenea no cumpla con el criterio anterior, el monitoreo se realizará en el o los puertos con los que cuente. Se informará al cliente sobre el incumplimiento de esta condición en el ítem observaciones del informe de resultados.

En caso de que cualquier facilidad técnica como: inadecuada posición de puertos, difícil acceso, puertos inhabilitados o deteriorados, escaleras en mal estado, etc. Se comunicará al cliente a través de las observaciones del informe de resultados.

- Con el conocimiento del número de puertos de muestreo y el número de puntos de monitoreo, calcular las distancias de los puntos y el número de puntos en cada puerto.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Proceder a marcar las distancias en la sonda de muestreo.

Aplicando al EJEMPLO 1, para una mejor ilustración:

DIAMETRO INTERNO	DISTANCIA CORRIENTE ABAJO	DISTANCIA CORRIENTE ARRIBA	Distancia A (DA)	Distancia B (DB)	Nº puntos interior de chimenea	Nº PUERTOS HABILITADOS
0,80 m	4,4 m	1,30 m	1,6	5,5	20	2

Para determinar las distancias en las que se colocará la sonda en cada punto de muestreo se aplica la siguiente Tabla⁴:

UBICACIÓN DE PUNTOS DE MEDICIÓN EN CHIMENEAS O CONDUCTOS DE SECCION CIRCULAR

Número de puntos de medición para un diámetro	Número de puntos de medición en un diámetro											
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
1	14,6	6,7	4,4	3,2	2,6	2,1	1,8	1,6	1,4	1,3	1,1	1,1
2	85,4	25,0	14,6	10,5	8,2	6,7	5,7	4,9	4,4	3,9	3,5	3,2
3	75,0	29,6	19,4	14,6	11,8	9,9	8,5	7,5	6,7	6,0	5,5	
4	93,3	70,4	32,3	22,6	17,7	14,6	12,5	10,9	9,7	8,7	7,9	
5		85,4	67,7	34,2	25,0	20,1	16,9	14,6	12,9	11,6	10,5	
6		95,6	80,6	65,8	35,6	26,9	22,0	18,8	16,5	14,6	13,2	
7		89,5	77,4	64,4	36,6	28,3	23,6	20,4	18,0	16,1		
8		96,8	85,4	75,0	63,4	37,5	29,6	25,0	21,8	19,4		
9			91,8	82,3	73,1	62,5	38,2	30,6	26,2	23,0		
10			97,4	88,2	79,9	71,7	61,8	38,8	31,5	27,2		
11			93,3	85,4	78,0	70,4	61,2	39,3	32,3			
12			97,9	90,1	83,1	76,4	69,4	60,7	39,8			
13				94,3	87,5	81,2	75,0	68,5	60,2			
14				98,2	91,5	85,4	79,6	73,8	67,7			
15					95,1	89,1	83,5	78,2	72,8			
16					98,4	92,5	87,1	82,0	77,0			
17						95,6	90,3	85,4	80,6			
18						98,6	93,3	88,4	83,9			
19							96,1	91,3	86,8			
20							98,7	94,0	89,5			
21								96,5	92,1			
22								98,9	94,5			
23									96,8			
24										98,9		

Los valores están expresados como porcentaje del diámetro de la chimenea, para su ubicación deben ser contados desde la pared interior de la chimenea hasta el punto de medición.

⁴ Tomada de la Tabla 5 del Libro VI Anexo 3 del TULAS



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

Siguiendo con el EJEMPLO 1, se determinó que el número total de puntos a monitorear son 20, mismos que se dividen para 2 debido a que la chimenea cuenta con dos puertos de muestreo, por tanto para establecer la distancia al interior de la chimenea se deben realizar el siguiente cálculo:

$$Distancia = Diámetrodechimenea * \%(tomadodelatabla)$$

P1	80 cm * 2,6 % = 2.1 cm.
P2	80 cm * 8,2 % = 6.6 cm.
P3	80 cm * 14,6 % = 11.7 cm.
P4	80 cm * 22,6 % = 18.1 cm.
P5	80 cm * 34,2 % = 27.4 cm.
P6	80 cm * 65,8 % = 52.6 cm.
P7	80 cm * 77,4 % = 61.9 cm.
P8	80 cm * 85,4 % = 68.3 cm.
P9	80 cm * 91,8 % = 73.4 cm.
P10	80 cm * 97,4 % = 77.9 cm.

Para la distribución de los puntos de medición dentro de una chimenea o conducto de sección rectangular, se aplica la siguiente tabla:

NUMERO DE PUNTOS DE MEDICIÓN	DISTRIBUCIÓN DE PUNTOS
9	3 x 3
12	4 x 3
16	4 x 4
20	5 x 4
25	5 x 5
30	6 x 5
36	6 x 6
42	7 x 6
49	7 x 7

NOTA: Este procedimiento para determinar el número de puntos, número de puertos y las distancias de los puntos se debe realizar cada vez que se realice el monitoreo en una fuente nueva o cuando una fuente haya cambiado sus condiciones físicas de muestreo. Se registra toda esta información en APE0201.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

Se transporta los equipos y materiales al sitio mismo de monitoreo, este debe ser un lugar plano libre de obstáculos y cubierto de ser posible, colocar la Bomba de vacío y sobre ella ubicar la consola isocinética, verificar que la manguera (cordón umbilical) llegue con holgura desde la consola hasta el puerto de muestreo en la chimenea.

Ubicar todas las conexiones entre la Consola y el cordón umbilical y entre la bomba de vacío y la consola, verificar que la consola esté conectada al suministro eléctrico.

Luego procede al transporte de la sonda, portafiltro y juego de impactadores hacia la plataforma de trabajo en la chimenea, donde se encuentran ubicados los puertos de muestreo, se debe procurar que el transporte de equipos y materiales se realice por dos personas.

Si es necesario transportar los equipos y materiales a una plataforma que se encuentre a una altura superior a 1,80 m se debe seguir el siguiente procedimiento para izar cargas:

- Uno de los técnicos, tomando las medidas de seguridad respectivas, uso de arneses y líneas de vida (cuando sea necesario) debe subir a la plataforma dos sogas (pequeña y grande) y una polea, se sujetara la polea con la soga pequeña y se encarrilará en la polea la soga grande, un extremo es enviado hacia el nivel del suelo y el otro extremo se asegura contra la protección o baranda de seguridad de la plataforma.

Cuando se aseguren equipos o materiales en los que se pueda sujetar mediante nudos se debe cuidar el realizar al menos dos nudos en el mismo, otros equipos o materiales se deben guardar en una maleta, mochila o algún tipo de funda para ser elevados

Elección del Diámetro de la Boquilla.

- Con un recorrido realizado con la sonda de muestreo al interior de la chimenea, medir y registrar la presión de velocidad, la temperatura de chimenea y temperatura de gasómetro para cada punto de muestreo, anotar los datos en el Registro APE0201.
- Determinar la presión estática en el punto medio de la chimenea, para esto, se desconecta en la consola el racor superior de las presiones, anotar en el Registro APE0201.
- La presión barométrica, que dependerá del lugar geográfico donde se encuentra la fuente, se establece de dos formas: a partir de datos estadísticos existentes o a partir de la aplicación del criterio expresado en el Método 5 de la EPA.⁵, esto es incrementar o disminuir 2.5 mm Hg

⁵ CFR 40 Part 60, App. A-3, Meth. 5 Art. 6.1.2 NOTE Pag 171



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

por cada 30 metros de altura del lugar en el que se realiza la medición respecto al nivel cero (0) o nivel del mar que mantiene una presión de 760 mm Hg.

- Asumir el porcentaje de humedad, únicamente para este caso, se aplica la tabla⁶ siguiente:

Combustible	Bws
Crudo	0.11
Bunker	0.09
Carbón - Madera	0.07
Diesel	0.04
Gas Natural	0.03

Con los datos anteriores aplicar la siguiente ecuación para el cálculo del diámetro de boquilla:

$$D_n = \sqrt{\frac{607,1 * Q_m * P_m}{T_m * C_p (1 - B_{ws})}} \sqrt{\frac{T_s * M_s}{P_s \Delta P}}$$

En donde:

- Dn = Diámetro de la boquilla, mm.
- Qm = Caudal a través del medidor de gas seco, normalmente 0.0212 m³/min.
- Pm = Presión absoluta en el medidor de gas seco, mm Hg.
- Tm = Temperatura promedio en el medidor de gas seco, K.
- Cp = Coeficiente del tubo pitot.
- Bws = Fracción volumétrica de vapor de agua en la corriente gaseosa.
- Ts = Temperatura promedio del gas en la chimenea, K.
- Ms = Masa molar del gas en la chimenea, g/mol.
- ΔP = Presión de velocidad promedio del gas en la chimenea, mm H₂O.

Aplicando los datos obtenidos en el recorrido preliminar y la fórmula, nos da como resultado un valor, se debe observar cual boquilla es la más próxima a este valor, es decir con qué diámetro de boquilla tengo la menor diferencia respecto a este valor obtenido.

Cabe señalar que para el cálculo de la boquilla de muestreo, el laboratorio dispone de dos calculadores, mismas que realizan sus cálculos internos basados en la misma fórmula señalada anteriormente, las mismas están codificadas con los nombres de : PROGRAMA APEX y PROGRAMA PROPIO , las mismas que tienen ciertas consideraciones distintas en el ingreso de los datos de monitoreo:

PROGRAMA APEX.- Cuenta con un instructivo específico para su uso, y dentro de las principales consideraciones que se debe tener al calcular con ella tenemos:

⁶ Datos experimentales.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- *Se debe ingresar la Raíz cuadrada del ΔP promedio obtenido en los puntos de monitoreo en el barrido inicial. (AVERAGE SQUARE ROOT DELTA P)*
- *El Ingreso del Porcentaje de Humedad (PERCENT MOISTURE) se debe realizar directamente. Ej. si es del 4 % (Diesel), se ingresa directamente 4.*
- *En Velocidad de Muestreo, (SAMPLING RATE) siempre se ingresa el valor de 21.24 LPM (Flujo Ideal de muestreo).*

PROGRAMA PROPIO.- *No cuenta con un instructivo, ya que está realizado en español y el ingreso de datos es muy claro, únicamente se deben tener las siguientes consideraciones:*

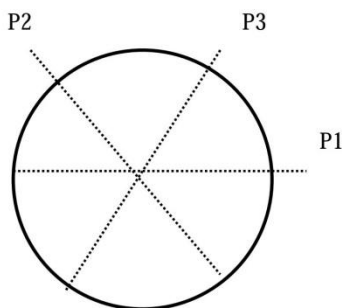
- *Cuando se ingrese la Humedad, se debe realizar el ingreso en fracción porcentual. (Ej. Si corresponde una Humedad del 4% (Diesel), se ingresa 0.04)*

Una vez determinada la boquilla a utilizar en el monitoreo se procede a colocarla en la sonda de muestreo para realizar la prueba de fugas del tren isocinético.

Calibración de Boquillas

Luego de elegida la boquilla debemos calibrar la misma siguiendo el siguiente procedimiento:

1.- Usando un calibrador pie de rey de al menos 0.025 mm de apreciación, medimos el diámetro interno de la boquilla, tomamos tres mediciones aproximadamente a 45° - 60° de separación entre una lectura y otra, registramos esos valores. El plano de medición sugerido puede ser el que sigue:





**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

←.....→ PLANO DE MEDICIÓN

2.- Calculamos el promedio de las tres mediciones y lo registramos.

3.- ***Procedemos a calcular la diferencia entre el valor mayor y el valor menor de las mediciones realizadas, esta diferencia no debe ser superior a 0.1 mm., si el resultado está sobre este valor se debe nuevamente dar la forma correcta, reafilar y recalibrar la boquilla.***

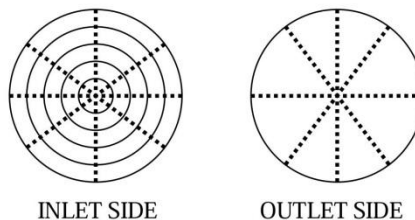
4.- Una vez de que la boquilla cumple con el criterio de aceptación establecido, debemos colocarla en la sonda de muestreo.

PRUEBA PARA DETERMINAR FUGAS

Para la realización de esta prueba debemos cargar el filtro así como el líquido o silica gel en los impactadores como se indica a continuación:

FILTRO.

Abrir el portafiltro, desenroscando la parte superior, retirar la pieza de aluminio (GAS FILTER INLET), observar la pieza de teflón de manera que esté colocada de la siguiente manera:



- Sacar el filtro de su contenedor (Funda de Papel Aluminio) con la ayuda de unas pinzas, observar contra la luz para visualmente determinar si tiene algún corte o fisura, en caso de tener una falla se debe utilizar otro, una vez que el filtro ha pasado la prueba visual, colocar en forma centrada en la cara denominada INLET SIDE de la pieza de teflón del portafiltro que se indica en la figura anterior, posteriormente en forma pausada colocar la pieza de metal del portafiltro, esto para que el filtro no pierda la ubicación centrada con la que se colocó, finalmente enroscar el seguro externo y colocar el recubrimiento térmico. Identificar la fuente monitoreada en el registro APE1102 colocado en el contenedor del filtro.
- Conectar el portafiltro a la sonda mediante el ajuste de las uniones que se encuentran tanto en el extremo de la sonda como en el extremo de entrada del portafiltro, para esto se debe utilizar dos llaves a la medida para un ajuste preciso.

JUEGO DE IMPACTADORES.

En el primer impactador colocar 200 ml de agua previamente medido en la probeta graduada, en el segundo impactador colocar 200 ml previamente medidos en la probeta, el tercer impactador está vacío y en el cuarto impactador se coloca la silica gel, tener precaución de anotar en la etiqueta colocada en la funda contenedora de silica gel, los datos de la fuente monitoreada. En la caja de enfriamiento colocar uno a uno los impactadores, en secuencia 1, 2, 3 y 4, con sus respectivas uniones, asegurar con sus pinzas de ajuste, es muy importante que el ajuste sea casi hermético para evitar fugas en esta sección. A continuación llenar este contenedor con hielo de manera que cubra la mayor parte de la superficie de los impactadores, para mantener durante más tiempo la temperatura del hielo es opcional agregar sal en la superficie del hielo.

- Unir la manguera (cordón umbilical) a través de sus conexión la salida del portafiltro a la entrada del primer impactador, a continuación conectar la manguera de succión al acople GA100 colocado a la salida del último impactador.
- Posteriormente armar el tren isocinético de la siguiente manera :
 - Conectar el Portafiltro en el extremo posterior de la sonda, como se mencionó en el párrafo anterior, el portafiltro debe contener el filtro.
 - Colocar los impactadores en el orden correcto, esto es :
 - 1.- Impactador GN9A
 - 2.- Impactador GN9AO
 - 3.- Impactador GN9A
 - 4.- Impactador GN9A

Se unen los mismos con los dispositivos GN11, tal como se indica en la Figura



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Sujetamos los impactadores y uniones con sus respectivas grapas de seguridad.



- Colocar la manguera que acopla el portafiltro con el extremo de entrada del primer impactador.
- Conectamos al cuarto impactador el acople GA100 que se muestra en la figura



- Conectamos el racor de la manguera (cordón umbilical) a la salida del acople GA100 insertado al cuarto impactador.
- Conectar la entrada del cordón umbilical al orificio SAMPLE INLET.
- Conectar la Bomba de vacío a las entradas de la consola correspondientes.
- Conectar el cable de alimentación de la consola a la toma de emergjía eléctrica, y cerciorarse que tenga corriente así mismo verificar que estén nivelados y encerados los manómetros.
- Taponar la Boquilla de Succión.
- Cerrar la válvula de ajuste grueso en la consola isocinética.
- Encender la Bomba de vacío e iniciar su funcionamiento.
- Suavemente abra la válvula de ajuste grueso e incremente el flujo fino.
- El indicador de vacío ubicado en la consola debe mostrar al menos 0.9 in Hg de presión de vacío por cada in Hg de presión atmosférica. Por ejemplo para una presión atmosférica de 21.3 in Hg (540 mmHg), en Quito, se debería tener una presión de vacío mínima de 19.1 in Hg.
- Esperar unos pocos segundos para que la presión se estabilice, entonces cuando el ΔH ha retornado a la marca de cero, medir el flujo de fuga por un minuto y luego desconecte el switch de TIMER Y PUMP (cronómetro y bomba), registrando el valor inicial y final marcado en el DGM, la diferencia correspondiente al flujo de fuga medido durante ese minuto debe ser menor que 0.56 litros por minuto, si ese valor es mayor a lo señalado se debe revisar todas las uniones y conexiones del tren y se debe volver a repetir la prueba. Se registra en APE1106 Prueba de Fugas del Tren Isocinético.
- Si luego de realizado nuevamente la prueba luego del(os) ajuste(s) de conexiones y uniones el resultado del flujo de fuga supera los 0.56 lpm se debe notificar al Director Técnico para



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

que el tome las medidas que apliquen. Se debe realizar los ajustes y la prueba de Fuga y Ajustes al menos por cinco veces antes de notificar al Director Técnico.

- Si los resultados de la prueba de fugas es satisfactorio entonces proceder al transporte de equipos hacia el área de monitoreo.

Ensamble de Tren isocinético.

Una vez que se tienen los equipos en el sitio, se procede al ensamblaje del tren isocinético.

- En el extremo de la sonda donde va la boquilla de succión, se coloca una tapa, para evitar ingreso de partículas.
- Abrir los puertos y limpiar hacia fuera utilizando una brocha, en este proceso el personal debe utilizar guantes, mascarilla y gafas.
- Con cuidado y de ser necesario entre dos personas introducir la sonda de muestreo al interior de la chimenea, ajustar el acople de la sonda al puerto de muestreo, conectar todos los termopares a la sonda, filtro y chimenea y proceder a la elección de la boquilla.

Comprobación de conexiones y determinación de tiempo total de monitoreo.

- I. Verificar el sistema de calentamiento, debe incrementarse la temperatura en la sonda y el filtro para esto, mover en la consola isocinética el selector de temperatura a PROBE (Temperatura de la Sonda) y FILTER (Temperatura del Filtro) y/o verificar en los displays que están ubicados en la parte superior izquierda de la consola, la temperatura óptima para la realización del monitoreo es de 120 ° C (± 14 ° C).

NOTA.- Se debe esperar que el sistema de calentamiento se encuentre en el valor señalado anteriormente antes de iniciar el monitoreo e ingresar la sonda al puerto de muestreo para evitar alguna ganancia de peso por el filtro durante el período de calentamiento del sistema.

- II. Ingresar la sonda por el primer del puerto de muestreo, ajustar el acople, verificar que todas las conexiones estén correctas y bien aseguradas. A su vez en la consola isocinética verificar que todas las conexiones estén correctas y seguras.

NOTA.- Siempre se debe verificar que el otro puerto de muestreo permanezca cerrado cuando se está realizando el monitoreo en el otro y viceversa cuando se de el cambio de puerto para continuar el monitoreo.

- III. Colocar la sonda de muestreo en el primer punto de monitoreo.



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

- IV. Verificar que la consola esté nivelada, registrar el valor inicial del DGM y los datos de presión en la chimenea, temperatura de chimenea, temperatura del filtro, temperatura en el Condensador (Juego de Impactadores), Temperatura del Gas Seco (Temperatura del medidor de Gases- METER).
- V. Con estos datos calcular la presión de succión y el tiempo total de monitoreo, para ello el personal técnico utiliza el programa matemático ingresado en la calculadora y/o computadora.


NOTA.- El volumen de gas para la muestra será de 1.3 metros cúbicos

- VI. Se coloca la sonda en el primer punto de monitoreo.
- VII. Asegurar que el cronómetro de la consola esté en cero.
- VIII. Proceder a encender al mismo tiempo la bomba y el cronometro.
- IX. Manipular rápidamente las válvulas de control grueso y fino hasta ajustar el caudal de succión (presión de succión calculada), esto garantizará el muestreo isocinético.
- X. Verificar la temperatura del sistema de condensado (último impactador) que se encuentre máximo en 20 ° C. ($\pm 6^{\circ}\text{C}$)

NOTA: Se debe considerar que el tiempo de monitoreo mínimo para cada punto de muestreo es de tres minutos aunque lo recomendable es realizarlo por cinco minutos.

- XI. Durante el transcurso del tiempo establecido para en el monitoreo en el punto de muestreo se debe anotar los siguientes datos: presión interna en la chimenea (ΔP), temperatura de chimenea, temperatura de sonda, temperatura de filtro, temperatura de condensador y temperatura de gasómetro, en el Registro APE0201.
- XII. Concluido el tiempo de monitoreo del primer punto mover la sonda al siguiente punto y repetir el proceso desde el literal V, realizando nuevamente los cálculos con los datos que se registran en este nuevo punto, sí sucesivamente hasta terminar con los puntos establecidos en cada uno de los puertos de monitoreo.

NOTA: No se debe apagar la bomba mientras se realiza el cambio de puntos, únicamente cuando se da el cambio de puerto se debe apagar. Tener precaución, no se debe golpear la boquilla de succión con las paredes internas de la chimenea.

NOTA 1: La fuente objeto de evaluación puede apagarse o dejar de funcionar durante el monitoreo, en ese tiempo muerto (OFFLINE) , se debe colocar la sonda de monitoreo en el sentido contrario a la salida de los gases por la chimenea  , esto con el fin de evitar



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

que cuando se reinicie el funcionamiento de la fuente, se recolecte material particulado en exceso por el desfogue inicial de la fuente, para reiniciar el monitoreo esperamos al menos 3 minutos para que la fuente se estabilice .

- XIII. Una vez terminado el muestreo en el primer puerto, se procede a cambiar el tren de muestreo isocinético al puerto restante, seguir los siguientes pasos:
- a. Apagar el switch que controla la bomba de vacío y detener el cronómetro.
 - b. Desconectar todos los conectores de la sonda de muestreo.
 - c. Con cuidado y mediante el uso de guantes retirar la sonda del puerto y trasladar hasta el siguiente puerto, introducir la sonda y sujetar, conectar la manguera y sensores de temperatura.
 - d. Verificar conexiones y colocar la sonda en el primer punto de muestreo, encender al mismo tiempo la bomba de vacío y el cronómetro.
 - e. Repetir el procedimiento señalado anteriormente desde X, para todos los puntos de muestreo.

Concluido el muestreo.

- Cuando todos los puntos han sido monitoreados y el tiempo de monitoreo ha concluido, apagar la bomba de vacío y los lectores del sistema de calentamiento, registrar el volumen final que marca el DRY GAS METER (DGM) en el Registro APE0201.

Luego de registrados todos los datos correspondientes a la prueba ejecutada debemos realizar una prueba de fugas, para esto debemos retirar la sonda del puerto de muestreo y colocarla en un lugar seguro para que se enfríe.

Cuando ya podamos manipular la sonda procedemos a realizar la prueba de fugas de la misma manera que se realizó la prueba inicial y con el mismo criterio de cumplimiento, esto es una fuga no superior a 0.56 lpm como criterio de aceptación; en el caso de que la prueba de fugas supere este valor, en la realización del informe debemos reemplazar la ecuación que se utiliza en el cálculo del volumen de muestreo en condiciones estándar:

$$V_{m(std)} = V_m Y \frac{T_{std} \left(P_{bar} + \frac{\Delta H}{13.6} \right)}{T_m P_{std}}$$

Por la corrección que se muestra a continuación



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

$$(V_m - (L_p - L_a)\theta)$$

Siendo:

L_a = criterio de aceptación de fuga (0.56 lpm; 0.00056 m³)

L_p = Valor resultante de la prueba de fugas.

Θ = tiempo de monitoreo de la prueba efectuada.

Posterior a la realización de la prueba de fugas procedemos al desarmado del tren isocinético.

- Desconectar la manguera y demás conexiones de la sonda y portafiltro, retirar la manguera de conexión entre impactadores y portafiltro, elevar este extremo, esto con la finalidad de evitar pérdidas de vapor de agua no condensado al interior de esta. En seguida desconectar el otro extremo, que ingresa al juego de impactadores.
- Retirar la sonda del puerto de muestreo, tomando las debidas medidas de seguridad, usar guantes resistentes al calor.
- Colocar la sonda en un lugar seguro para permitir que se enfríe, tener precaución de que el orificio de entrada de la boquilla está hacia arriba, para evitar pérdidas de muestra.
- Confirmar que la boquilla se ha enfriado y tapar la entrada.
- Limpiar el material particulado que se encuentra en las zonas cercanas de la boquilla.
- Retirar el portafiltro y colocar en un lugar seguro, para que continúe con su enfriamiento.

Determinación de humedad.

Para medir la ganancia en volumen (Vapor de agua condensado) en los impactadores, se sigue los siguientes pasos:

- Retirar de la caja de enfriamiento los impactadores.
- Con cuidado retirar las pinzas de seguridad de los impactadores de manera que permita liberar al primero y segundo impactador.
- Medir la ganancia de volumen, con la ayuda de la probeta graduada, anotar el valor.
- Retirar con cuidado las pinzas de seguridad y liberar el tercer impactador, verificar la presencia o ausencia de condensado, en el caso de presencia de agua, medir y anotar el valor.



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

- Remover del cuarto impactador la silica gel, colocar en su respectivo contenedor (funda plástica), cerrar completamente.

Remoción del filtro con muestra.

- Verificar que la sonda se ha enfriado lo suficiente de manera que sea posible su manipulación, siempre con la ayuda de guantes.
- Trasladar hasta un lugar apropiado, junto con el portafiltro.
- Abrir la tapa del portafiltro y con la ayuda de unas pinzas retirar el filtro, realizar un doblez en el mismo de manera que la muestra colectada quede al interior de filtro y colocar en su contenedor (funda de papel de aluminio), cerrar y colocar en un lugar seguro.

NOTA. Es conveniente realizar esta actividad en un lugar que no esté expuesto a fuertes corrientes de aire para evitar que el filtro se vuele o se caiga.

- Con la ayuda de una brocha barrer las partículas depositadas en la parte interna del portafiltro, a continuación lavar el portafiltro con **alcohol etílico**, recolectar el remanente con la ayuda de un embudo en el frasco de vidrio.

Recolección de partículas de la boquilla y Lavado de sonda.

Boquilla:

- Retirar la boquilla de la sonda teniendo cuidado de no perder muestra, tomar cuidadosamente la boquilla y remover el tapón.
- Con la ayuda de un cepillo, limpiar el interior de la boquilla, con cuidado de no perder muestra.
- Enjuagar con **alcohol etílico**, esta descarga se recolecta en el frasco de de vidrio.

Sonda:

- Sujetar la sonda entre dos personas, de tal forma que el extremo en donde se encuentra la boquilla esté colocada en un nivel más bajo y sobre el embudo y frasco de recolección el otro extremo debe encontrarse en una posición más elevada.



PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION

- Para limpiar la sonda de muestreo, introducir el cepillo girándolo en el interior de la sonda, hasta recorrerla toda, retirar el cepillo con cuidado y con movimiento rectilíneo de manera que no se pierda muestra.
- Con la ayuda de una piseta que contiene **alcohol etílico**, lavar la sonda dejando caer desde el extremo superior **el alcohol etílico**. Usar la cantidad necesaria de **alcohol etílico**.
- Finalmente lavar con **alcohol etílico** el cepillo utilizado.
- Una vez terminado este lavado enjuagar el embudo para que recoja toda la muestra final, tapar el recipiente de vidrio asegurando que no se pierda muestra, identificar el frasco en la etiqueta.

NOTA: Si se va a realizar el monitoreo en otra fuente ubicada en la misma locación es conveniente utilizar si es posible el mismo sitio para realizar las actividades descritas en el procedimiento. Y se repite todo el procedimiento.

Una vez concluidas las actividades, llenar el Registro APE1104 Cadena de Custodia de Muestras recolectadas. Desarmar equipos, empacar, guardar materiales y transportar hasta el vehículo. Conservando el mismo cuidado que se tuvo para el transporte inicial.

TRATAMIENTO DE MUESTRA EN EL LABORATORIO.

El Director de Calidad recibe las muestras junto con la cadena de custodia APE1104 cuando llegan al laboratorio, verifica el cumplimiento de la misma y entrega al Personal Técnico para que proceda al tratamiento de las muestras, tan pronto sea posible.

FILTRO

- Trasladar las muestras al laboratorio, con la ayuda de pinzas retirar el filtro de su contenedor (funda de papel aluminio) y secar en la estufa a 120 ° C (± 13 ° C) por una hora.
- Sacar de la estufa y colocar en el desecador por dos horas.
- Luego de transcurrido este tiempo pesar y registrar este dato en APE1102.
- El filtro pesado guardar nuevamente en su contenedor (funda de papel aluminio) y almacenar en un lugar seguro y libre de humedad.

SILICA GEL.

Pesar la funda de silica gel, tomar el dato, restar y anotar en la etiqueta y registrar en APE1109

MUESTRA LÍQUIDA.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Pesar un vaso de precipitación limpio y seco, anotar los datos en el Registro APE1108.
- La muestra recolectada en el frasco de vidrio, trasvasar a un vaso de precipitación, identificar el vaso.
- Dejar evaporar el solvente a temperatura y presión ambiente.
- Verificar que el vaso ya no contiene solvente y llevar al desecador durante 24 horas.
- Pesar y anotar el dato final en el registro APE1108.
- Concluido este procedimiento, lavar el vaso de precipitación y dejar secar a temperatura ambiente.

NOTA.- Para el proceso de pesado y uso de la balanza se deberá verificar que las condiciones de temperatura y humedad del laboratorio, se encuentren dentro de los rangos señalados en el registro APE0204, de caso contrario no se debe realizar esta tarea en ese momento.

❖ ELABORACION DE INFORME.

Una vez concluido el tratamiento de las muestras y con todos los datos recolectados, el técnico inicia la elaboración del informe.

❖ MEDIDAS DE SEGURIDAD.

GENERALES

- De ser posible todas las actividades que impliquen riesgo o carga de pesos muertos deben ser realizadas por dos personas.
- Procurar que el equipo no entre en contacto con líquidos, evitar realizar el monitoreo en presencia de lluvia fuerte.
- Realizar la limpieza y mantenimiento de equipos de acuerdo a lo que se establezca en el programa interno de limpieza y mantenimiento de equipos.

MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL PERSONAL.

- Utilizar el Equipo de Protección Personal que sea necesario: casco, gafas de seguridad, mascarilla, guantes, arnés de seguridad y línea de vida, según sea el grado de dificultad de la fuente a ser monitoreada.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

- Si la Fuente tiene un acceso difícil o una altura hacia la plataforma considerable, siempre la manipulación de equipos se debe realizar entre dos personas mínimo y de ser aplicable se debe utilizar una polea, sogas para subir los equipos a sitios de altura considerable.
- No se debe realizar el monitoreo si los puertos están en el exterior y hay lluvia fuerte.

❖ CONTROL DE CALIDAD.

Para asegurar la calidad de los resultados, partiendo de la ejecución de los ensayos se tomarán en cuenta los siguientes ítems.

- Calibraciones de la Consola Isocinética al menos dos veces al año. Según AFHPE12
- Calibración de orificios críticos, al menos dos veces al año. Según AFHPE12
- Prueba de Fugas de la Consola y manguera (cordón umbilical) antes de salir a cada monitoreo.
- Prueba de Fugas In Situ del Tren Isocinético, antes de empezar cada muestreo.
- Calibración de Termocuplas, trimestralmente. Según AFHPE12
- Calibración del Tubo Pitot, cada trimestralmente. Según AFHPE12
- Calibración de las boquillas, trimestralmente. Según AFHPE12
- Calibración del sistema de calentamiento de la sonda y filtro, una vez al año.

❖ CONDICIONES AMBIENTALES. .

Las condiciones ambientales como la temperatura y presión en el exterior de la chimenea no afectan las lecturas de concentración de partículas de la chimenea ya que son producto de un proceso de combustión.

❖ FUENTES DE INCERTIDUMBRE.

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la medición son:

- Incertidumbre proveniente de la balanza Analítica
- Incertidumbre proveniente del Equipo de medición (Consola Isocinética)
- Incertidumbre proveniente de la Medición en condiciones de repetibilidad y Reproducibilidad (Flujo – Temperatura).
- Incertidumbre proveniente de la calibración.



**PROCEDIMIENTO AFHPE11
MUESTREO ISOCINÉTICO DE PARTICULAS EN EMISIONES
GASEOSAS DE FUENTES FIJAS DE COMBUSTION**

Para la estimación de la incertidumbre de medida, el laboratorio contemplará lo que señala el procedimiento AFHPE04.

❖ CRITERIOS DE ACEPTACIÓN-RECHAZO.

Los criterios de aceptación – rechazo de una muestra y el muestreo son:

ITEM DE CONTROL	CRITERIO DE ACEPTACIÓN O RECHAZO
PERDIDA DE FILTRO	NO MAYOR A 0.5 cm ²
SILICA GEL	NINGUNA EVIDENCIA DE PÉRDIDA DE CONTENIDO POR ROTURA DE FUNDA DE TRANSPORTE
LAVADO DE Sonda	PERDIDA DE LÍQUIDO NO MAYOR A LA MITAD DEL VOLUMEN MARCADO IN SITU
CONSTANTE ISOCINÉTICA DURANTE EL MONITOREO	KI = 100 ± 10

LOS CRITERIOS DE ACEPTACION Y RECHAZO PARA LAS CALIBRACIONES DE EQUIPOS UTILIZADOS EN EL MUESTREO ISOCINÉTICO ESTÁN DETALLADAS DENTRO DEL PROCEDIMIENTO AFHPE12.

❖ REGISTROS GENERADOS.

- Registro APE1101 Preparación de Filtros.
- Registro APE1102 Etiquetas Filtros
- Registro APE1103 Regeneración de Silica Gel
- Registro APE1104 Cadena de Custodia
- Registro APE1105 Prueba de Fugas de la Consola.
- Registro APE1106 Prueba de Fugas del Tren isocinético
- Registro APE1107 **Lista de Materiales y Accesorios –Muestreo Isocinético**
- Registro APE1108 Peso de lavado de sonda.
- Registro APE1109 Humedad por diferencia de peso en silicagel
- Registro APE1110 Plan de Muestreo Isocinético.

ANEXO D Procedimiento AFHPE03- Validación de Método Analíticos.



**PROCEDIMIENTO AFHPE03
VALIDACIÓN DE MÉTODO ANALÍTICOS**

**Edición 04
Fecha de emisión: Junio 2008**

Elaborado y <i>Aprobado</i> por: Cargo: Director de Calidad	Revisado por: Cargo: Director Técnico -Gerente
Firma:	Firma:
Fecha:	Fecha:



PROCEDIMIENTO AFHPE03 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

❖ OBJETIVO.

Describir el proceso seguido por AFH Services para llevar a cabo validaciones de los métodos analíticos que se van aplicar en el desarrollo de las actividades del Laboratorio y así garantizar los resultados de los ensayos.

❖ ALCANCE.

Este procedimiento se aplica a todos los métodos utilizados para la ejecución de ensayos, sean normalizados, no normalizados o puestos a punto por primera vez en el laboratorio.

Se aplicará la sistemática descrita en este procedimiento para la verificación del cumplimiento de los requisitos analíticos a los parámetros que proceda.

❖ RESPONSABILIDADES.

- El Gerente del Laboratorio solicita la validación del Método a aplicarse y ***es quien revisa el procedimiento antes de su aprobación.***
- El Director de Calidad ***revisa el procedimiento*** y gestiona los recursos económicos, humanos y colabora con la documentación necesaria para la aplicación del procedimiento, así como del archivo del mismo.
- El Director Técnico se encarga de ***elaborar y*** establecer los criterios de validación, de designar a los técnicos para la realización del ensayo, supervisar y analizar los resultados de la validación del método y declarar la validación del mismo, ***y aprobará el presente procedimiento.***
- Los técnicos designados se encargan de ejecutar el ensayo de validación.

❖ REFERENCIAS.

- Norma NTE ISO 17025: 2005 Requisitos Generales para la Competencia de los laboratorios de Ensayo y de Calibración.
- Guías Internacionales EUROCHEM.

❖ DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD.

- El Gerente establece o designa la necesidad de validación del método que satisfaga las necesidades del laboratorio.

- Aún en el caso de que el método elegido esté publicado como norma internacional, nacional o regional, se elabora un procedimiento interno que recoja, por un lado todos los aspectos técnicos del método y por otro los aspectos formales y de calidad de la Norma ISO/IEC 17025
- El Director Técnico designa a los técnicos que realizarán las mediciones para la validación del método.
- Una vez realizadas las mediciones el Director Técnico realiza el análisis de resultados y registra la validación del método en el Registro APE0301
- El Director Técnico declara al método validado en el mismo registro.
- El Gerente del Laboratorio aprueba la validación del método.
- Se adjunta el Anexo 1 con los términos usados en validación y en el Anexo 2 un ejemplo de validación de un método que podría considerarse las partes necesarias para la validación usada en el Laboratorio.

❖ **REGISTROS GENERADOS.**

Registro APE0301, Registro de Validación de Método.

ANEXO E AFHPE18- Procedimiento de Calibración Equipos Analizadores de Gases para Emisiones Gaseosas de Fuentes Fijas de Combustión.



AFHPE18

Procedimiento de Calibración Equipos Analizadores de Gases para Emisiones Gaseosas de Fuentes Fijas de Combustión.

Edición 01

Fecha de emisión: Julio 2014

Elaborado y Aprobado por: Cargo: Director Técnico	Revisado por: Cargo: Director de Calidad-Gerente
Firma:	Firma:
Fecha:	Fecha:

1. Objetivo

Establecer y describir el procedimiento para la calibración de los equipos analizadores de Gases Bacharach - Testo.

2. Alcance

El alcance de la calibración está determinado de acuerdo a la siguiente tabla:

PARAMETRO	EQUIPO	RANGO DE TRABAJO	NIVELES A CALIBRAR
Monóxido de Carbono	Testo - Bacharach	20 – 650	Rango Bajo Rango Medio Rango Alto
Dióxido de Azufre	Testo - Bacharach	7 - 670	Rango Bajo Rango Medio Rango Alto
Óxido de Nitrógeno NO	Testo - Bacharach	15 - 1100	Rango Bajo Rango Medio Rango Alto
Dióxido de Nitrógeno	Testo - Bacharach	3 - 190	Rango Bajo Rango Medio Rango Alto

Se debe considerar como primer punto de calibración el alcance mínimo de acreditación para cada parámetro a calibrar.

3. Equipos e Instrumental

EIA 05.- Bacharach ECA 450 N/S NW 1015

EIA 33.- Testo 350 XL N/S 1590353

4. Material de Referencia

Patrones de Flujo Vigentes y Calibrados.

MRCs Vigentes en el Laboratorio, para Rango bajo – Medio y Alto

Environics 6103 para Realizar Dilución.

5. Responsabilidades

Es responsabilidad del Gerente del Laboratorio la **revisión** del procedimiento.

Es responsabilidad del Director Técnico.

La elaboración, **aprobación** y supervisión de la correcta aplicación de este procedimiento.

Es responsabilidad del Director de Calidad, quien revisa el procedimiento antes de su difusión y archivo del mismo.

Los Técnicos son los encargados de la aplicación de este procedimiento, recolectar los datos necesarios, salvaguardarlos, así como el llenado de los datos dentro del Informe de Calibración.

6. Referencias

Norma NTE ISO 17025:2006 Requisitos para la Competencia de los laboratorios de Ensayo y Calibración.

Manual de los Equipos Analizadores de Gases

Vocabulario Internacional de Metrología, VIM, primera edición en español, 2008

7. Términos y Definiciones

TERMINOS

US EPA = Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

MRC = Material de Referencia Certificado

DEFINICIONES

Calibración.- Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida, asociadas, obtenidas a partir de los patrones de medida y las correspondientes indicaciones asociadas, y en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida, a partir de una indicación.

NOTA 1.- Una Calibración puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva de calibración o una tabla de calibración. En algunos casos puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.

NOTA 2.- Conviene no confundir la calibración con el ajuste del sistema de medida, a menudo mal llamado auto calibración, ni con una verificación de la calibración.

NOTA 3.- Frecuentemente se interpreta que únicamente la primera etapa de esta definición corresponde a la calibración.

8. Descripción de la Actividad

PREPARACION INICIAL

La calibración de los equipos analizadores de Gases, debe ser realizado en las instalaciones del laboratorio AFH Services, para esto se desarrollarán las siguientes actividades preliminares:

- Colocar los analizadores de Gases en un lugar firme dentro del laboratorio.
- Encendemos los analizadores de Gases y los configuramos en modo de medición, esperamos al menos 30 minutos de calentamiento del equipo, en ese modo de medición.
- Colocamos el Material de Referencia Certificado y regulamos su flujo con la ayuda del Calibrador de Flujo, configuramos la salida entre 1 y 1.5 litros por minuto.

NOTA: Antes de hacer uso de los patrones de gas (Material de Referencia Certificado), se deberá tener en cuenta las consideraciones de seguridad para su manipulación (Instructivo de Seguridad para el Manejo de Gases Patrón).

- Aplicamos la salida del Flujo a la entrada del analizador de Gases, esperamos aproximadamente 3 minutos para que la lectura se estabilice y registramos los valores, repetimos el proceso por cinco veces.
- Completamos el procedimiento en cada rango establecido, para cada analizador de gases.
- Los resultados obtenidos no deben superar los siguientes criterios de aceptación y Rechazo:

ANALIZADOR TESTO

PARAMETRO	CRITERIO	DERIVADO DE
Monóxido de Carbono	Ecuación : $29.7*(X)^{-0.39}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Dióxido de Azufre	Ecuación : $1.511*(X)^{0.167}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Monóxido de Nitrógeno	Ecuación : $0.812*(X)^{0.353}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Dióxido de Nitrógeno	Ecuación : $0.00X^2 - 0.092(X) + 6.798$	Error Resultante del proceso de Validación

		experimental
--	--	--------------

ANALIZADOR BACHARACH

PARAMETRO	CRITERIO	DERIVADO DE
Monóxido de Carbono	Ecuación : $20.65*(X)^{-0.2}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Dióxido de Azufre	Ecuación : $0.006*(X)+3.761$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Monóxido de Nitrógeno	Ecuación : $0.067*(X)^{0.755}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental
Dióxido de Nitrógeno	Ecuación : $45.93*(X)^{-0.63}$	Error Resultante del proceso de Validación experimental

- Cuando el resultado de la calibración de los analizadores de gases, no evidenciara cumplimiento con el criterio de aceptación respecto al % de error establecido, se debe realizar un ajuste de los sensores del equipo utilizando el MRC establecido y posteriormente realizar una nueva comprobación de cumplimiento de criterios de aceptación, en caso de no cumplir con el criterio establecido por segunda ocasión y luego de haber realizado la actividad antes descrita, se debe notificar al Director Técnico, para que se tome las medidas correctivas que aplique según el caso.

Posteriormente, luego de completada la Tabla de Resultados, procedemos al cálculo de Incertidumbre de medida de cada uno de los valores obtenidos, para esto se utiliza como referencia el procedimiento de cálculo de incertidumbre del laboratorio, AFHPE04, y el registro específico de Incertidumbre de los equipos analizadores de gases Testo y Bacharach.

Procedemos a elaborar el registro APE1801. Calibración de Equipos Analizadores de Gases.

NOTA. *Luego de realizadas las verificaciones y/o calibraciones, si se detecta la necesidad de aplicar factores de corrección estos serán trasladados al equipo etiquetándolo en un lugar visible.*

9. Condiciones Ambientales

Las condiciones ambientales registradas dentro del proceso de calibración, también deben constar en el Informe de Calibración como dato informativo, y las mismas no afectan a la realización de la calibración de los equipos.


10. Medidas de Seguridad Generales

En el proceso de calibración, se deben utilizar materiales de referencia, mismos que contienen concentraciones de contaminantes, de modo que, en el proceso de calibración, los técnicos deben siempre utilizar una mascarilla de protección que sirva para evitar la inhalación de estos gases nocivos.

REGISTROS GENERADOS

APE1801.- Certificado de Calibración Analizadores de Gases

ANEXO F Plan de Validación

	PLAN DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SO₂ MEDIANTE FLUORESCENCIA PULSADA, EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN	CODIGO:
		PAGINA: 1 DE 4
		REVISION: 1

1. OBJETIVOS

Establecer el plan de validación para la determinación de SO₂ mediante fluorescencia pulsada, en fuentes fijas de combustión.

2. ALCANCE

Determinación y cuantificación del contaminante gaseoso Dióxido de Azufre contenido en muestras de gas, generado por fuentes fijas de combustión aplicando el método US. EPA. 6-C.

3. MÉTODO

El método utilizado emplea el principio de Fluorescencia Pulsada donde la concentración de dióxido de azufre es determinada mediante la medición de la señal fluorescente generada al excitar a dicho compuesto en presencia de luz ultravioleta, para lo cual se extrae una muestra continua de gas a partir de una chimenea

Este método analítico está contemplado dentro de los métodos permitidos por la legislación ecuatoriana en las Normas que están vigentes en cuanto a Preservación del Medio Ambiente se refiere, mismas que se encuentran publicadas en el Texto Unificado de Legislación Ambiental.

En conjunto se utiliza el manual del equipo usado para el análisis, mismo que es muy explícito en cuanto al manejo y utilización.

4. REQUERIMIENTO DEL METODO


Verificación de las concentraciones de los materiales de referencia (M.R.C), así como de los equipos; analizador de SO₂, generador de aire cero, dilutor, en caso de requerirse se realizará la calibración de los equipos.

Revisión del manual de manejo de cada equipo para su correcta manipulación.

Las concentraciones de SO₂ que se van emplear son las siguientes:


Tabla 1 Concentración de dióxido de azufre.

M.R.C	CONCENTRACIÓN (ppm) umol/mol	INCERTIDUMBRE (ppm) umol/mol
24	20.51	± 1% de la concentración
25	151.9	± 1.1 % de la concentración
21	1029	± 0.8 % de la concentración

	PLAN DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SO₂ MEDIANTE FLUORESCENCIA PULSADA, EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN	CODIGO:
		PAGINA: 2 DE 4
		REVISION: 1

5. DISEÑO EXPERIMENTAL

- El experimento para la validación se realizara en cinco días diferentes con toma de 5 repeticiones en cada día, se utilizara los materiales de referencia certificados antes mencionados, en dos niveles de concentración MRC1 y MRC2.
- Ajuste cada día de la función respuesta instrumental con cuatro niveles de concentración (0.0 – 2.51 – 151.9 – 1029 ppm SO₂).
- Réplicas que se procesan por grupo (en cada nivel) Cuatro de cada nivel de MRs y el MRC, preparados cada día en condiciones de repetibilidad, lo que supone un total de unidades de 20 por día que por cinco días suponen 100 unidades
- Lectura: Que produce cada tratamiento en el sistema de medida (ppm)
- Función Respuesta: Obtenida cada día, por regresión lineal con las 6 parejas de x: valores asignados / y: lecturas obtenidas, de patrones (0, 20, 150, 1029 ppm) con la ecuación $y=bX+a$.
- Determinación cada día del grado de ajuste r^2 y de los intervalos de confianza de los coeficientes de regresión y de la región de confianza de la función respuesta de la función respuesta.
- Determinación de la contribución a la incertidumbre (U) de cada función respuesta y determinación de la FR media de los cinco días y sus intervalos de confianza.
- Interpolación y cálculos: Interpolación, en su respectiva recta, cada día, de las lecturas obtenidas de los MRs y del MRC, además el cálculo de la concentración, sobre muestra que supone el valor anterior. Si se pudiera utilizar la recta media, los cálculos de todas las Ci (antes de los Pi) debería hacerse con las lecturas de cada día sobre la única recta media.
- Tratamiento estadístico: Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para la obtención de la precisión (SR y Sr) en cada concentración.
- Determinación de la exactitud (recuperación) por días. Obtención de los límites de detección y de cuantificación, del intervalo de trabajo y de la incertidumbre asociada a cada nivel (considerando las contribuciones de patrones y de sus derivas, función de respuesta y de su deriva, Sr, inexactitud y resolución del instrumento.

	PLAN DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SO₂ MEDIANTE FLUORESCENCIA PULSADA, EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN	CODIGO:
		PAGINA: 3 DE 4
		REVISION: 1

6. PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Conocimiento (y corrección en su caso) de las interferencias. Corrección del efecto matriz, si existe.

Tabla 2 Parámetros de Validación

Linealidad / Función Respuesta	Regresión Lineal. Grado de Justeza con $r^2=0.999$
Límite de Detección	≤ 0.1 ppm (orientativo)
Límite de Cuantificación	≤ 1 ppm (%U $\leq 20\%$, p=95,45%)
Precisión (Repetibilidad) y/o Reproducibilidad	$S_R \leq 0,66$ Horwitz (%CV) y $S_r \leq 0,5$ Horwitz (%CV) en todos los niveles
Exactitud	% Recuperación entre 95% y 105 % en todos los niveles (CORREGIR RESULTADO) si la recuperación media no esta entre el 98 y 102%
Incertidumbre	%U (p=95,45%) $\leq 20\%$, en todos los niveles
Intervalo de trabajo	1 ppm a 1000 ppm (o mejor) incluyendo dilución máxima 1/50


Tabla 3 Rangos de Concentración a obtener

Rango	SO ₂ (ppm)	M.R.C.	Dilución	Valor a Obtener (ppm)
Alto	1029	M.R.C. 21	1 en 10	102.9
Medio	151.9	M.R.C. 25	0	205.8
Bajo	20.51	M.R.C. 24	1 en 10	2.05

- **Preparación de la curva de calibración.**- Seleccionar al menos cinco concentraciones de materiales de referencia certificados de SO₂ de la siguiente manera:

- A partir de la muestra patrón de SO₂, realizar las siguientes comparaciones:

NIVEL	DIA					
	REPLICAS	D1	D2	D3	D4	D5
r1		D1r1	D2r1	D3r1	D4r1	D5r1
r2		D1r2	D2r2	D3r2	D4r2	D5r2
r3		D1r3	D2r3	D3r3	D4r3	D5r3
r4		D1r4	D2r4	D3r4	D4r4	D5r4
r5		D1r5	D2r5	D3r5	D4r5	D5r5

	PLAN DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SO₂ MEDIANTE FLUORESCENCIA PULSADA, EN FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN	CODIGO:
		PAGINA: 4 DE 4
		REVISION: 1

M.R.C.	SEGÚN CERTIFICADO
Conc. / Fact. Dil.	FD (SEGÚN SEA EL CASO)

- Preparar los equipos y realizar el análisis media el analizador Thermo 43i, el resultado se despliega directamente da la lectura de salida digital que permite la calibración en términos directos de concentración. Cuando se utiliza el software se puede apreciar la curva de calibración el resultado en mg/l.
- Los datos de la pendiente, b y R², ingresar en el registro cartas de control de tendencias para poder aceptar o rechazar la curva.

7. CÁLCULOS Y EXPRESIÓN DE RESULTADOS

La concentración observada en el equipo analizador se registra directamente, en caso de que la muestra fue diluida se multiplica por el factor de dilución respectivo.

8. REGISTRO DE RESULTADOS

Referencia APE0301 Registro de validación del método.
 Procedimiento de derecho y confidencialidad del cliente y protección electrónica, registro de resultados, preinformes e informes item Manejo de resultados.

ANEXO G APE0301-Registro de Validación del Método

ISO 17025		REGISTRO VALIDACIÓN DEL MÉTODO
REV.01		

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO.

1. NECESIDAD ANALÍTICA.

AFH Services como laboratorio ambiental requiere de un procedimiento específico para realizar el análisis de emisiones gaseosas (CO, SO₂, NO) provenientes de fuentes fijas de combustión. El procedimiento AFHPE02 Medición de Gases: CO, SO₂ y NO mediante sensores electroquímicos, a pesar de cumplir con los requisitos del método internacional utilizado se debe efectuar una validación para asegurar que los resultados obtenidos sean correctos y cumplan con los requisitos de calidad y confiabilidad.

2. MÉTODO.

El método utilizado es el de los sensores electroquímicos que mediante señales eléctricas cuantifica la cantidad de gas específico detectado en la fuente de emisión.

Este método analítico está contemplado dentro de los métodos permitidos por la legislación ecuatoriana en las Normas que están vigentes en cuanto a Preservación del Medio Ambiente se refiere, mismas que se encuentran publicadas en el Texto Unificado de Legislación Ambiental, así como la leyes que rigen las Ordenanzas Municipales para el cuidado del Medio Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito.

En conjunto se utiliza el manual del equipo usado para el análisis, mismo que es muy explícito en cuanto al manejo y utilización.

3. PUESTA A PUNTO:

El equipo se lo mando a calibrar en la casa fabricante BACHARACH, este proceso se lo realiza cada año.

Las mediciones se realizaran con Materiales de Referencia Certificados con su respectivo certificado de análisis.

Las concentraciones de los gases a ser usados son:

CONCENTRACION 1.- MRC1

PARAMETRO	CONCENTRACION umol/mol	(ppm)	INCERTIDUMBRE (ppm) umol/mol
MONOXIDO DE CARBONO			
MONOXIDO DE NITROGENO			
DIOXIDO DE AZUFRE			

CONCENTRACION 2.-MRC2

PARAMETRO	CONCENTRACION umol/mol	(ppm)	INCERTIDUMBRE (ppm) umol/mol
MONOXIDO DE CARBONO			
MONOXIDO DE NITROGENO			
DIOXIDO DE AZUFRE			

Revisión del Manual de equipo para su correcto funcionamiento.

4. PARAMETROS Y OBJETIVOS DE VALIDACION

- MONOXIDO DE CARBONO

ISO 17025		REGISTRO VALIDACIÓN DEL MÉTODO
REV.01		

PARAMETROS	OBJETIVO ESTABLECIDO
Rango de Trabajo	ppm (umol/mol)
Repetibilidad	% Cv r No mayor al 5%
Reproducibilidad	% Cv R No mayor al 5%
Incertidumbre de medición	% U No mayor al 25 %
Recuperación	% Recuperación No mayor al 20 % (100 ± 20)

- **MONOXIDO DE NITROGENO**

PARAMETROS	OBJETIVO ESTABLECIDO
Rango de Trabajo	ppm (umol/mol)
Repetibilidad	% Cv r No mayor al 5%
Reproducibilidad	% Cv R No mayor al 5%
Incertidumbre de medición	% U No mayor al 10 %
Recuperación	% Recuperación No mayor al 10 % (100 ± 10)

- **DIOXIDO DE AZUFRE**

PARAMETROS	OBJETIVO ESTABLECIDO
Rango de Trabajo	ppm (umol/mol)
Repetibilidad	% Cv r No mayor al 5%
Reproducibilidad	% Cv R No mayor al 10%
Incertidumbre de medición	% U No mayor al 20 %
Recuperación	% Recuperación No mayor al 10 % (100 ± 10)

5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ESTADISTICO

El experimento para la validación se realizara en tres días diferentes con toma de 5 repeticiones en cada día, se utilizara los materiales de referencia certificados antes mencionados, en dos niveles de concentración MRC1 y MRC2.

Ver cuadros CO 1 – NO 1 - SO2 1

6. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS DATOS OBTENIDOS Y RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

Luego de realizado el análisis estadístico del experimento se obtuvieron los siguientes resultados

- **MONOXIDO DE CARBONO**

PARAMETROS	RESULTADO
Rango de Trabajo	ppm (umol/mol)
Repetibilidad	% Cv r = 1.2505
Reproducibilidad	% Cv R = 3.4593
Incertidumbre de medición	% U = 23.0125
Recuperación	% Recuperación = 16 (100 ± 16)

- **MONOXIDO DE NITROGENO**

PARAMETROS	RESULTADO
Rango de Trabajo	
Repetibilidad	

ISO 17025		REGISTRO VALIDACIÓN DEL MÉTODO
REV.01		

Reproducibilidad	
Incertidumbre de medición	
Recuperación	

• **DIOXIDO DE AZUFRE**

PARAMETROS	RESULTADO
Rango de Trabajo	
Repetibilidad	
Reproducibilidad	
Incertidumbre de medición	
Recuperación	

Ver Cuadros CO 2, CO 3; NO 2, NO 3; SO2 2, SO2 3. Se tomaron los valores mayores para cada parámetro

7. CUMPLIMIENTO CON LOS OBJETIVOS DE VALIDACION:

CUMPLE: SI

Nota: Si NO cumple con los objetivos de la validación, se procede a replantear la validación.

8. DECLARACION DEL METODO VALIDADO

Una vez revisada la documentación referente a la validación de este método de análisis, se declara que el método **ESTA VALIDADO**.

ANALISTAS:


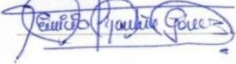
.....



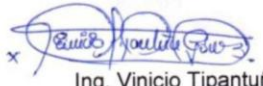
FECHA:

DIRECTOR TECNICO

ANEXO H Certificados de Calibración

Certificado de Calibración Monitor de SO₂ Thermo 43i

LABORATORIO AFH SERVICES		CERTIFICADO DE CALIBRACION INTERNA
Certificado N.	SO2-001-2015- THERMO	
Fecha de Calibración	19 de enero de 2015	Hora 15:48
Lugar de Calibración	Instalaciones Laboratorio AFH Services- Quito	
Equipo Calibrado	Analizador de SO ₂	
Marca	Thermo	
Modelo	43 i	
Serie	CM08030138	
Código	EIA 73	
<p>El laboratorio AFH Services, realizó la calibración interna del equipo descrito en la parte superior, para esto se utilizaron Materiales de Referencia trazables a la EPA.</p> <p>La calibración fue realizada bajo un Sistema de Gestión de calidad, conforme a la NTE INEN-ISO/IEC 17025:2006.</p> <p>Los resultados de la calibración y su incertidumbre se muestran en las páginas siguientes y son parte de este documento.</p> <p>El presente certificado, corresponde al día - hora señalado en la parte superior y las demás condiciones de ese instante.</p> <p>Queda prohibida la reproducción parcial y total del presente certificado, sin previa autorización del laboratorio AFH Services.</p>		
RESPONSABLE	Director Técnico	
NOMBRE	Ing. Vinicio Tipantuña	
FIRMA		
APE1603	Página 1 de 2	
Diego de Velasquez OE4-95 y John F. Kennedy, Teléfono: 2493511 – 0991494028 e-mail: afhservices@yahoo.es		

LABORATORIO AFH SERVICES		CERTIFICADO DE CALIBRACION INTERNA		
Equipo	Analizador de SO2	Thermo 43 i CM08030138 EIA 73		
Certificado N.	SO2-001-2015- THERMO			
Fecha de Calibración	19 de enero de 2015			
CONDICIONES AMBIENTALES DEL LABORATORIO				
Temperatura 22 °C	Presión Atmosférica 545 mm. Hg	Humedad Relativa 43%		
<p>INCERTIDUMBRE DE MEDIDA : La incertidumbre de medida adjunta, esta declarada como el doble de la incertidumbre combinada, es decir cubre un intervalo del 95 % de confianza, asumiendo una distribución normal. La aplicación de la misma se derivó del procedimiento Interno AFHPE04 Cálculo de Incertidumbre del laboratorio</p> <p>PROCEDIMIENTO UTILIZADO : Para el proceso de calibración se utiliza el procedimiento interno AFHPE17. Calibración de Equipos Analizadores de Gases para Calidad de Aire Ambiente.</p>				
MATERIAL DE REFERENCIA UTILIZADO				
MRC16	151 ppm	Lote N. CC413152 Trazabilidad EPA Protocol		
MRC 24	20,51 ppm	Lote N. LL47113 Trazabilidad EPA Protocol		
RESULTADOS OBTENIDOS				
PARAMETRO				
RANGO	Valor de Referencia	Valor Obtenido Medio	Incertidumbre Asociada	Unidad
1	0,015	0,013	0,003	ppm
2	0,070	0,070	0,011	ppm
3	0,250	0,251	0,021	ppm
4	0,450	0,451	0,024	ppm
5	0,550	0,551	0,023	ppm
El resultado denominado Medio, es el resultante del promedio de 5 mediciones en cada uno de los rangos señalados				
Calibrado por Nombre y Firma	 Danny Toapanta	Revisado por Nombre y Firma	 Ing. Vinicio Tipantuña	
APE1603				Página 2 de 2
Diego de Velasquez OE4-95 y John F. Kennedy, Teléfono: 2493511 – 0991494028 e-mail: afhservices@yahoo.es				

Certificado de Calibración Generador de Aire Cero



SERIES 6100

System S/N 6041

ENVIRONICS FLOW CONTROLLER CALIBRATION SHEET

MFC # 1 Size 10,000 SCCM

MFC Serial Number: 0002903008

This flow controller was calibrated using a NIST-traceable Flow Standard. This calibration was performed with zero air at a standard reference temperature and pressure of 77°F and 29.92" Hg. This is not performance data. This data is used by the system operating mode to improve the flow accuracy.

	<u>Set Flow</u>	<u>True Flow</u>
5 %	500.0 SCCM	514.2 SCCM
10 %	1000.0 SCCM	1051.9 SCCM
20 %	2000.0 SCCM	2111.2 SCCM
30 %	3000.0 SCCM	3145.3 SCCM
40 %	4000.0 SCCM	4164.8 SCCM
50 %	5000.0 SCCM	5166.8 SCCM
60 %	6000.0 SCCM	6160.5 SCCM
70 %	7000.0 SCCM	7145.8 SCCM
80 %	8000.0 SCCM	8133.2 SCCM
90 %	9000.0 SCCM	9121.8 SCCM
100 %	10000.0 SCCM	10131.1 SCCM

Verified by: Karl Senturia

Date: 12-3-13

Computerized Gas Mixing / Dilution / Calibration Systems

Environics Inc. • 69 Industrial Park Road East • Tolland, CT 06084 • (860) 672-1111 • Fax: (860) 070-8000
World Wide Web: <http://www.environics.com> E-mail: info@environics.com

Certificado de Material de Referencia Certificado MRC21



Airgas Specialty Gases
 1075 Cinclare Drive
 Port Allen, LA 70767
 225.388.0900
 FAX: 225.388.0959
 www.airgas.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS
Grade of Product: EPA Protocol

Part Number:	E04NI99E80A25H0	Reference Number:	83-124383915-1
Cylinder Number:	LL170540	Cylinder Volume:	83.5 CF
Laboratory:	ASG - Port Allen - LA	Cylinder Pressure:	2215 PSIG
PGVP Number:	B42013	Valve Outlet:	660
Gas Code:	CO,NO,SO2,BALN	Certification Date:	Jul 24, 2013

Expiration Date: Jul 24, 2021

Certification performed in accordance with "EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards (May 2012)" document EPA 600/R-12/531, using the assay procedures listed. Analytical Methodology does not require correction for analytical interference. This cylinder has a total analytical uncertainty as stated below with a confidence level of 95%. There are no significant impurities which affect the use of this calibration mixture. All concentrations are on a volume/volume basis unless otherwise noted.

Do Not Use This Cylinder below 100 psig, i.e. 0.7 megapascals.

ANALYTICAL RESULTS					
Component	Requested Concentration	Actual Concentration	Protocol Method	Total Relative Uncertainty	Assay Dates
NOX	1000 PPM	1058 PPM	G1	+/- 0.6% NIST Traceable	07/17/2013, 07/24/2013
CARBON MONOXIDE	1000 PPM	1011 PPM	G1	+/- 0.5% NIST Traceable	07/17/2013
NITRIC OXIDE	1000 PPM	1058 PPM	G1	+/- 0.6% NIST Traceable	07/17/2013, 07/24/2013
SULFUR DIOXIDE	1000 PPM	1029 PPM	G1	+/- 0.8% NIST Traceable	07/17/2013, 07/24/2013
NITROGEN	Balance				

CALIBRATION STANDARDS					
Type	Lot ID	Cylinder No	Concentration	Uncertainty	Expiration Date
NTRM/CM	11060323	CC201090	988.8 PPM CARBON MONOXIDE/NITROGEN	+/- 0.4%	Dec 13, 2016
PRM	12312	680179	10.01 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 2.0%	Feb 14, 2012
NTRM/NO	11060460	CC344355	979.8 PPM NITRIC OXIDE/NITROGEN	+/- 0.4%	Jan 10, 2017
GMIS/NO2*	124206889117	CC322841	4.927 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 2.0%	May 06, 2014
NTRM/SO2	09061531	CC308092	996.3 PPM SULFUR DIOXIDE/NITROGEN	+/- 0.6%	Sep 18, 2015

The SRM or PRM noted above is only in reference to the GMIS used in the assay and not part of the analysis.

ANALYTICAL EQUIPMENT		
Instrument/Make/Model	Analytical Principle	Last Multipoint Calibration
Nicolet 6700 AHR0801556 CO HCO	FTIR	Jun 26, 2013
Nicolet 6700 AHR0801556 NO HNO	FTIR	Jul 11, 2013
Nicolet 6700 AHR0801556 NO NO2	FTIR NO2 impurity	Jul 11, 2013
Nicolet 6700 AHR0801556 SO2 HSO2	FTIR	Jul 22, 2013

Triad Data Available Upon Request

Notes:

Certificado de Material de Referencia Certificado MRC24



CERTIFICATE OF ANALYSIS

Grade of Product: EPA Protocol

Airgas Specialty Gases
 1075 Cinclare Drive
 Port Allen, LA 70767
 225.388.0900
 FAX: 225.388.0959
 www.airgas.com

Part Number:	E04NI99E80A51D9	Reference Number:	83-124448736-1A
Cylinder Number:	LL47113	Cylinder Volume:	83.4 CF
Laboratory:	ASG - Port Allen - LA	Cylinder Pressure:	2215 PSIG
PGVP Number:	B42014	Valve Outlet:	660
Gas Code:	CO,NO,NOX,SO2,BALN	Certification Date:	Sep 08, 2014

Expiration Date: Sep 08, 2017

Certification performed in accordance with "EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards (May 2012)" document EPA 600/R-12/531, using the assay procedures listed. Analytical Methodology does not require correction for analytical interference. This cylinder has a total analytical uncertainty as stated below with a confidence level of 95%. There are no significant impurities which affect the use of this calibration mixture. All concentrations are on a volume/volume basis unless otherwise noted.
 Do Not Use This Cylinder below 100 psig, i.e. 0.7 megapascals.

ANALYTICAL RESULTS					
Component	Requested Concentration	Actual Concentration	Protocol Method	Total Relative Uncertainty	Assay Dates
NOX	20.00 PPM	19.51 PPM	G1	+/- 1% NIST Traceable	08/25/2014, 09/05/2014
CARBON MONOXIDE	20.00 PPM	19.85 PPM	G1	+/- 1% NIST Traceable	08/25/2014
NITRIC OXIDE	20.00 PPM	19.48 PPM	G1	+/- 1% NIST Traceable	08/25/2014, 09/05/2014
SULFUR DIOXIDE	20.00 PPM	20.51 PPM	G1	+/- 1.0% NIST Traceable	08/28/2014, 09/08/2014
NITROGEN	Balance				

CALIBRATION STANDARDS						
Type	Lot ID	Cylinder No	Concentration	Uncertainty	Expiration Date	
NTRM/CM	12062426	CC215929	487.1 PPM CARBON MONOXIDE/NITROGEN	+/- 0.6%	Jun 22, 2018	
PRM	12327	APEX1005704	1006 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 1.0%	Jul 15, 2015	
NTRM/NO	12061645	CC344937	20.23 PPM NITRIC OXIDE/NITROGEN	+/- 0.9%	Apr 11, 2015	
GMS/NO2	124919393102	CC301476	1022 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 1.1%	Mar 26, 2016	
NTRM/Nx	12061645	CC344937-NOx	20.28 PPM NOx/NITROGEN	+/- 0.9%	Apr 11, 2015	
NTRM/SO2	13060322	CC403824	16.82 PPM SULFUR DIOXIDE/NITROGEN	+/- 0.9%	Apr 26, 2016	

The SRM, PRM or RGM noted above is only in reference to the GMS used in the assay and not part of the analysis.

ANALYTICAL EQUIPMENT		
Instrument/Make/Model	Analytical Principle	Last Multipoint Calibration
Siemens 6E 7MB2121 CO	NDIR-Mason	Aug 20, 2014
Thermo 42iLS 1123749327 NO	Chemiluminescence - Mason NO	Aug 19, 2014
Thermo 42iLS 1123749327 NOx	Chemiluminescence - Mason NO	Aug 19, 2014
Nicolet 6700 AHR0801550 SO2 LSO2	FTIR	Aug 28, 2014

Triad Data Available Upon Request

Approved for Release

Certificado de Material de Referencia Certificado MRC25

MRC - 25



CERTIFICATE OF ANALYSIS
Grade of Product: EPA Protocol

Airgas Specialty Gases

12722 South Wentworth Avenue
Chicago, IL 60628
(773) 785-3000 Fax: (773) 785-1928
Airgas.com

Part Number:	E04NI99E80A0017	Reference Number:	54-124481361-5
Cylinder Number:	LL165825	Cylinder Volume:	83.4 CF
Laboratory:	ASG - Chicago - IL	Cylinder Pressure:	2215 PSIG
PGVP Number:	B12015	Valve Outlet:	660
Gas Code:	CO,NO,NOX,SO2,BALN	Certification Date:	Mar 23, 2015

Expiration Date: Mar 23, 2023

Certification performed in accordance with "EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards (May 2012)" document EPA 600/R-12/531, using the assay procedures listed. Analytical Methodology does not require correction for analytical interference. This cylinder has a total analytical uncertainty as stated below with a confidence level of 95%. There are no significant impurities which affect the use of this calibration mixture. All concentrations are on a volume/volume basis unless otherwise noted.

Do Not Use This Cylinder below 100 psig, i.e. 0.7 megapascals.

ANALYTICAL RESULTS					
Component	Requested Concentration	Actual Concentration	Protocol Method	Total Relative Uncertainty	Assay Dates
NOX	150.0 PPM	150.4 PPM	G1	+/- 0.6% NIST Traceable	03/16/2015, 03/23/2015
NITRIC OXIDE	150.0 PPM	150.4 PPM	G1	+/- 0.6% NIST Traceable	03/16/2015, 03/23/2015
SULFUR DIOXIDE	150.0 PPM	151.9 PPM	G1	+/- 1.1% NIST Traceable	03/16/2015, 03/23/2015
CARBON MONOXIDE	1000 PPM	1009 PPM	G1	+/- 0.5% NIST Traceable	03/16/2015
NITROGEN	Balance				

CALIBRATION STANDARDS					
Type	Lot ID	Cylinder No	Concentration	Uncertainty	Expiration Date
NTRM	12061936	CC367646	250.8 PPM NITRIC OXIDE/NITROGEN	+/- 0.5%	May 04, 2018
PRM	12312	680179	10.01 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 2.0%	Oct 15, 2014
GMIS	124206889102	CC320508	4.979 PPM NITROGEN DIOXIDE/NITROGEN	+/- 2.0%	May 04, 2015
NTRM	11060857	CC343557	241 PPM SULFUR DIOXIDE/NITROGEN	+/- 0.9%	May 13, 2017
NTRM	11060356	CC342383	988.8 PPM CARBON MONOXIDE/NITROGEN	+/- 0.4%	Dec 13, 2016

The SRM, PRM or RGM noted above is only in reference to the GMIS used in the assay and not part of the analysis.

ANALYTICAL EQUIPMENT		
Instrument/Make/Model	Analytical Principle	Last Multipoint Calibration
Nexus 470 AEP0000428	FTIR	Mar 07, 2015
Nexus 470 AEP0000428	FTIR	Mar 07, 2015
Nexus 470 AEP0000428	FTIR	Mar 07, 2015
Nexus 470 AEP0000428	FTIR	Mar 07, 2015

Triad Data Available Upon Request



Approved for Release

ANEXO I Método 6C-Determinacion de Emisiones de SO₂ de Fuentes Fijas.

METHOD 6C – DETERMINATION OF SULFURE DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (INSTRUMENTAL ANALYZER PROCEDURE)

1.0 Scope and Application

What is Method 6C?

Method 6C is a procedure for measuring sulfur dioxide (SO₂) in stationary source emissions using a continuous instrumental analyzer. Quality assurance and quality control requirements are included to assure that you, the tester, collect data of known quality. You must document your adherence to these specific requirements for equipment, supplies, sample collection and analysis, calculations, and data analysis.

This method does not completely describe all equipment, supplies, and sampling and analytical procedures you will need but refers to other methods for some of the details. Therefore, to obtain reliable results, you should also have a thorough knowledge of these additional test methods which are found in appendix A to this part:

- (a) Method 1—Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources.
- (b) Method 4—Determination of Moisture Content in Stack Gases.
- (c) Method 6—Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources.
- (d) Method 7E—Determination of Nitrogen Oxides Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure).

1.1 Analytes. What does this method determine? This method measures the concentration of sulfur dioxide.

Analyte	CAS No.	Sensitivity
SO ₂	7446-09-5	Typically <2% of Calibration Span.

1.2 Applicability. When is this method required? The use of Method 6C may be required by specific New Source Performance Standards, Clean Air Marketing rules, State Implementation Plans, and permits where SO₂ concentrations in stationary source emissions must be measured, either to determine compliance with an applicable emission standard or to conduct performance testing of a continuous emission monitoring system (CEMS). Other regulations may also require the use of Method 6C.

1.3 Data Quality Objectives. How good must my collected data be? Refer to section 1.3 of Method 7E.

2.0 Summary of Method

In this method, you continuously sample the effluent gas and convey the sample to an analyzer that measures the concentration of SO₂. You must meet the performance requirements of this method to validate your data.

3.0 Definitions

Refer to section 3.0 of Method 7E for the applicable definitions.

4.0 Interferences

Refer to Section 4.0 of Method 7E.

5.0 Safety

Refer to section 5.0 of Method 7E.

6.0 Equipment and Supplies

Figure 7E-1 of Method 7E is a schematic diagram of an acceptable measurement system.

6.1 What do I need for the measurement system? The essential components of the measurement system are the same as those in sections 6.1 and 6.2 of Method 7E, except that the SO₂ analyzer described in section 6.2 of this method must be used instead of the analyzer described in section 6.2 of Method 7E. You must follow the noted specifications in section 6.1 of Method 7E.

6.2 What analyzer must I use? You may use an instrument that uses an ultraviolet, non-dispersive infrared, fluorescence, or other detection principle to continuously measure SO₂ in the gas stream and meets the performance specifications in section 13.0. The low-range and dual-range analyzer provisions in sections 6.2.8.1 and 6.2.8.2 of Method 7E apply.

7.0 Reagents and Standards

7.1 Calibration Gas. What calibration gases do I need? Refer to section 7.1 of Method 7E for the calibration gas requirements. Example calibration gas mixtures are listed below.

- (a) SO₂ in nitrogen (N₂).
- (b) SO₂ in air.
- (c) SO₂ and CO₂ in N₂.

- (d) SO₂ and O₂ in N₂.
- (e) SO₂/CO₂/O₂ gas mixture in N₂.
- (f) CO₂/NO_x gas mixture in N₂.
- (g) CO₂/SO₂/NO_x gas mixture in N₂.

7.2 Interference Check. What additional reagents do I need for the interference check? The test gases for the interference check are listed in Table 7E-3 of Method 7E. For the alternative interference check, you must use the reagents described in section 7.0 of Method 6.

8.0 Sample Collection, Preservation, Storage, and Transport

8.1 Sampling Site and Sampling Points. You must follow the procedures of section 8.1 of Method 7E.

8.2 Initial Measurement System Performance Tests. You must follow the procedures in section 8.2 of Method 7E. If a dilution-type measurement system is used, the special considerations in section 8.3 of Method 7E also apply.

8.3 Interference Check. You must follow the procedures of Section 8.2.7 of Method 7E to conduct an interference check, substituting SO₂ for NO_x as the method pollutant. For dilution-type measurement systems, you must use the alternative interference check procedure in Section 16 and a co-located, unmodified Method 6 sampling train. Quenching in fluorescence analyzers must be evaluated and remedied unless a dilution system and ambient-level analyzer is used. This may be done by preparing the calibration gas to contain within 1 percent of the absolute oxygen and carbon dioxide content of the measured gas, preparing the calibration gas in air and using vendor nomographs, or by other acceptable means.

8.4 Sample Collection. You must follow the procedures of section 8.4 of Method 7E.

8.5 Post-Run System Bias Check and Drift Assessment. You must follow the procedures of section 8.5 of Method 7E.

9.0 Quality Control

Follow quality control procedures in section 9.0 of Method 7E.

10.0 Calibration and Standardization

Follow the procedures for calibration and standardization in section 10.0 of Method 7E.

11.0 Analytical Procedures

Because sample collection and analysis are performed together (see section 8), additional discussion of the analytical procedure is not necessary.

12.0 Calculations and Data Analysis

You must follow the applicable procedures for calculations and data analysis in section 12.0 of Method 7E as applicable, substituting SO₂ for NO_x as appropriate.

13.0 Method Performance

13.1 The specifications for the applicable performance checks are the same as in section 13.0 of Method 7E.

13.2 Alternative Interference Check. The results are acceptable if the difference between the Method 6C result and the modified Method 6 result is less than 7.0 percent of the Method 6 result for each of the three test runs. For the purposes of comparison, the Method 6 and 6C results must be expressed in the same units of measure.

14.0 Pollution Prevention [Reserved]

15.0 Waste Management [Reserved]

16.0 Alternative Procedures

16.1 Alternative Interference Check. You may perform an alternative interference check consisting of at least three comparison runs between Method 6C and Method 6. This check validates the Method 6C results at each particular source category (type of facility) where the check is performed. When testing under conditions of low concentrations (<15 ppm), this alternative interference check is not allowed.

NOTE: The procedure described below applies to non-dilution sampling systems only. If this alternative interference check is used for a dilution sampling system, use a standard Method 6 sampling train and extract the sample directly from the exhaust stream at points collocated with the Method 6C sample probe.

a. Build the modified Method 6 sampling train (flow control valve, two midjet impingers containing 3 percent hydrogen peroxide, and dry gas meter) shown in Figure 6C-1. Connect the sampling train to the sample bypass discharge vent. Record the dry gas meter reading before you begin sampling. Simultaneously collect modified Method 6 and Method 6C samples. Open the flow control valve in the modified Method 6 train as you begin to sample with Method 6C. Adjust the Method 6 sampling rate to 1 liter per minute (.10 percent). The sampling time per run must be the same as for Method 6 plus twice the average measurement system response time. If your modified Method 6 train does not include a pump, you risk biasing the results high if you over-pressurize the midjet impingers and cause a leak. You can reduce this risk by cautiously increasing the flow rate as sampling begins.

b. After completing a run, record the final dry gas meter reading, meter temperature, and barometric pressure. Recover and analyze the contents of the midget impingers using the procedures in Method 6. Determine the average gas concentration reported by Method 6C for the run.

17.0 References

1. "EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards" September 1997 as amended, EPA-600/R-97/121

18.0 Tables, Diagrams, Flowcharts, and Validation Data

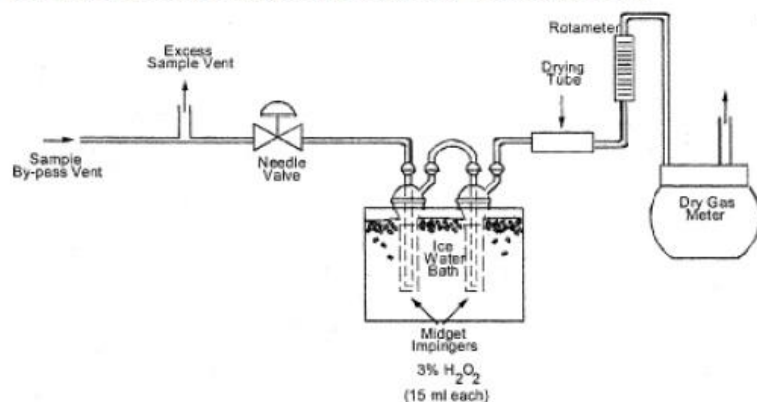


Figure 6C-1. Modified Method 6
Alternative Interference Check Sampling Train

ANEXO J Carta de Aceptación del Laboratorio Ambi For Health Services Cia. Ltda.



Diego de Velásquez OE4-95 y John. F. Kennedy
Teléfono: 2493511 – 0891494028
e-mail: dherrera@afhservices.com.ec

Señor Químico
Lander Pérez
**TUTOR DEL TRABAJO DE TITULACION
UNIVERSIDAD TECNICA DE AMBATO**

Presente.-

De mi consideración:

En representación del Laboratorio Ambiforhealth Services Cia. Ltda., y una vez que se procedió a revisar el Trabajo de Titulación, modalidad de Experiencia Práctica de Investigación y/o Intervención, previa la obtención del Título de Ingeniero Bioquímico, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos, del señor Álvaro Acosta Villacis, con el tema **“IMPLEMENTACIÓN DEL PARÁMETRO DE DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂) BAJO EL MÉTODO US. EPA.: PARTE 60; APÉNDICE A - MÉTODO 6C, EN EL SISTEMA DE CALIDAD DEL LABORATORIO AMBIFORHEALTH SERVICES CIA. LTDA.”**, en mi calidad de Gerente General **APRUEBO** el presente proyecto, por presentar las especificaciones técnicas requeridas para resolver el problema identificado y ajustarse a las necesidades de la compañía.

Particular que me permito poner en su conocimiento para los fines pertinentes.



Ing. Danny Herrera

**GERENTE GENERAL
LABORATORIO AMBIFORHEALTH SERVICES CIA. LTDA.**

Quito, 30 de noviembre de 2015