

Medición de gases de combustión mediante células electroquímicas

| | | |
|-------------------------|-----------|------------|
| Nº Instrucción Técnica: | Revisión: | Fecha: |
| ATM-E-EC-05 | REV. 1 | 04-12-2019 |

| Seguimiento de revisiones | | |
|---------------------------|------------|---|
| Número | Fecha | Motivo |
| 0 | 12-07-2013 | Publicación inicial. |
| 1 | 04-12-2019 | Incorporación de aclaraciones. Actualización normativa. |

INDICE

| | | |
|------|---|----|
| 1 | OBJETO | 4 |
| 2 | ÁMBITO DE APLICACIÓN | 4 |
| 3 | DEFINICIONES | 4 |
| 4 | MATERIALES DE REFERENCIA | 8 |
| 4.1 | PARA LA CALIBRACIÓN | 8 |
| 4.2 | PARA LA COMPROBACIÓN DE INTERFERENCIAS DEL ENSAYO DE CO, SO ₂ , NO y NO ₂ | 9 |
| 4.3 | PARA LA VERIFICACIÓN DE CERO Y RANGO | 9 |
| 5 | EQUIPO DE MEDIDA | 10 |
| 5.1 | SONDA DE MUESTREO | 11 |
| 5.2 | LÍNEA DE MUESTREO | 12 |
| 5.3 | SISTEMA DE ACONDICIONAMIENTO DE LA MUESTRA | 12 |
| 5.4 | LÍNEA DE TRANSPORTE DE MUESTRA | 12 |
| 5.5 | SISTEMA DE CONTROL DEL CAUDAL DE ASPIRACIÓN | 13 |
| 5.6 | BOMBA DE MUESTREO | 13 |
| 5.7 | ANALIZADOR | 13 |
| 5.8 | SISTEMA DE REGISTRO DE DATOS | 13 |
| 5.9 | SISTEMA DE CALIBRACIÓN/VERIFICACIÓN DE CERO Y RANGO | 13 |
| 6 | COMPROBACIÓN DEL SISTEMA DE MEDIDA ANTES DE REALIZAR LA MEDICIÓN | 14 |
| 6.1 | CALIBRACIÓN | 14 |
| 6.2 | ENSAYO DE INTERFERENCIAS | 15 |
| 6.3 | PRUEBA DE ESTANQUEIDAD | 18 |
| 6.4 | TIEMPO DE RESPUESTA | 19 |
| 6.5 | VERIFICACIÓN DE CERO Y RANGO | 19 |
| 6.6 | PRUEBA DE ESTABILIDAD | 21 |
| 7 | PROCEDIMIENTO DE MEDIDA | 21 |
| 7.1 | SELECCIÓN DEL SITIO DE MUESTREO Y DE LOS PUNTOS DE MUESTREO | 21 |
| 7.2 | PERIODO DE CALENTAMIENTO | 22 |
| 7.3 | PERIODO DE MEDIDA | 22 |
| 8 | COMPROBACIÓN DEL SISTEMA DE MEDIDA DESPUÉS DE REALIZAR LA MEDICIÓN | 23 |
| 9 | CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y DE RECHAZO DE LAS MEDICIONES | 23 |
| 10 | CÁLCULOS | 24 |
| 11 | CONVERSIÓN DE UNIDADES DE ppmv a mg/Nm ³ | 24 |
| 11.1 | CORRECCIÓN EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE OXÍGENO | 24 |
| 12 | REGISTROS | 25 |
| 13 | RESPONSABILIDAD | 25 |
| 14 | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 25 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Principio de medida para cada contaminante. | 4 |
| Tabla 2. Características mínimas del gas cero empleado para la calibración. | 8 |
| Tabla 3. Características mínimas del gas de rango empleado en la calibración. | 8 |
| Tabla 4. Características mínimas del gas cero empleado en la verificación. | 9 |
| Tabla 5. Características mínimas del gas de rango empleado en la verificación. | 9 |
| Tabla 6. Criterios de aceptación/rechazo de la calibración del cero. Incertidumbre máxima. | 14 |
| Tabla 7. Criterios de aceptación/rechazo de la calibración de rango. Incertidumbre máxima. | 14 |
| Tabla 8. Concentraciones mínimas de los gases a emplear para realizar el ensayo de interferencias. | 15 |
| Tabla 9. Criterios de aceptación/rechazo de la verificación del cero. | 20 |
| Tabla 10. Coeficientes de conversión de ppmv a mg/Nm ³ . | 24 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Analizador de gases de combustión mediante células electroquímicas. Configuración de medida. | 10 |
| Figura 2. Analizador de gases de combustión mediante células electroquímicas. Configuración de calibración/verificación. | 11 |



1 OBJETO

El objeto de esta instrucción técnica es establecer los criterios para medir la concentración de ciertos gases en las emisiones de determinadas instalaciones de combustión. Los gases de emisión a los que hace referencia esta instrucción técnica y el principio de medida son:

| CONTAMINANTE | PRINCIPIO DE MEDIDA |
|--|--------------------------|
| Oxígeno (O ₂) | Célula electroquímica |
| Dióxido de azufre (SO ₂) | Célula electroquímica |
| Monóxido de nitrógeno (NO) | Célula electroquímica |
| Dióxido de nitrógeno (NO ₂) | Célula electroquímica |
| Monóxido de carbono (CO) | Célula electroquímica |
| Dióxido de carbono (CO ₂) ¹ | Infrarrojo no dispersivo |

Tabla 1. Principio de medida para cada contaminante.

2 ÁMBITO DE APLICACIÓN

El ámbito de aplicación de la presente instrucción técnica son las emisiones de los focos estacionarios canalizados de las calderas, motores de gas natural, motores de gasoil o fueloil, turbinas de combustión y procesos de combustión sin contacto, de las actividades pertenecientes al CAPCA ubicadas en la Comunidad de Madrid. En todo caso, esta instrucción técnica sólo se podrá emplear para aquellos parámetros e instalaciones que se indican en la instrucción técnica ATM-E-EC-03, o en alguna resolución administrativa que la mencione expresamente.

Debido a las interferencias cruzadas inherentes a las células electroquímicas, este método no debe ser aplicado a otras fuentes de emisión sin una investigación completa de posibles interferencias analíticas y sin realizar una intercomparación con los métodos de referencia CEN. Tampoco puede ser utilizado, sin realizar las comprobaciones anteriores, para determinar SO₂ en motores que utilicen como combustible gasoil o fueloil.

3 DEFINICIONES

A efectos de esta instrucción técnica se define:

¹ No obstante, existe la posibilidad de que el valor de CO₂ se obtenga mediante cálculo en función del combustible utilizado, y de las concentraciones el CO y O₂ medido. En este caso, el valor obtenido únicamente se considerará válido cuando la instalación utilice un combustible normalizado y a efectos exclusivamente de determinar el valor del peso molecular del gas para su utilización en la medida de velocidad utilizando un tubo de pitot.

Se entiende por combustible normalizado el gas natural, el propano, el GLP, gasoil, fueloil, turba, lignito, hulla, antracita, biomasa según punto 31 del artículo 3 de la Directiva 2010/75/EU, y el biogás.

- **Calibración:** conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por el equipo de medida y los valores correspondientes a esta magnitud, determinados utilizando patrones o materiales de referencia.
- **Célula electroquímica:** aquella parte del analizador sensible a la presencia del contaminante y que permite su medida, generando una señal proporcional a la concentración del contaminante en el gas. Las células electroquímicas utilizan reacciones de oxidación-reducción para producir un potencial eléctrico entre el electrodo y un electrodo de referencia.
- **Deriva:** cambio monotónico de la función característica del analizador durante un periodo determinado de operación desatendida, que tiene como resultado un cambio del valor medido.
- **Foco estacionario canalizado:** elemento o dispositivo fijo a través del cual tiene lugar una descarga a la atmósfera de contaminantes atmosféricos, ya se produzca ésta de forma continua, discontinua o puntual y con origen en un único equipo o en diversos equipos, procesos y o actividades y que puedan ser colectados para su emisión conjunta a la atmósfera.
- **Gas de referencia:** material de referencia gaseoso. Incluye el gas cero y el gas de rango.
- **Gas de referencia certificado:** gas de referencia, que dispone de un certificado en el cual uno o más valores de sus propiedades están asegurados por un procedimiento que establece su trazabilidad respecto a patrones primarios internacionales. Cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con la indicación de un nivel de confianza. Estos gases de referencia están certificados por laboratorios reconocidos internacionalmente.
- **Gas cero:** sustancia o mezcla de sustancias, caracterizada por contener un determinado componente que no puede ser detectado por el método de medición aplicado, considerando un nivel de concentración mínima.

- **Gas de rango, gas de concentración:** sustancia o mezcla de sustancias caracterizada por contener un determinado componente en una concentración e incertidumbre conocidas.
- **Incertidumbre:** parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente atribuirse al mensurando.
- **Incertidumbre expandida:** magnitud que define un intervalo entorno al resultado de una medición y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando. El intervalo alrededor del mensurando de una medición se establece habitualmente para un nivel de confianza del 95%.
- **Interferencia:** error sistemático producido en un analizador por una sustancia distinta a la que se pretende cuantificar. Esta sustancia se llama interferente.
- **Intervalo de medida o rango de medida:** conjunto de valores para el cual se consideran válidos los resultados obtenidos por el equipo de medida. Es una característica determinada, primero por el fabricante y, posteriormente acotada mediante la calibración. Comprende los valores entre el límite inferior y el límite superior del intervalo de medida. El valor límite de emisión que se pretende comprobar debe estar comprendido en el intervalo de medida.
- **Límite de cuantificación:** concentración mínima de una sustancia que puede ser determinada con fiabilidad por el método de medida. Se considera que es el valor de la concentración más baja utilizada en la calibración. Para ello, la incertidumbre de calibración en este punto no debe ser superior al criterio establecido en el punto “6.1 Calibración” de esta instrucción técnica. El límite de cuantificación debe ser igual o inferior al 10 % del VLE que se pretende evaluar.
- **Límite inferior del intervalo de medida:** valor obtenido por el equipo de medida a partir del cual se consideran válidos los resultados. Se considerará que es el límite de cuantificación.

- **Límite superior del intervalo de medida:** valor más alto medido por el equipo que se puede considerar válido. Se considerará que se corresponde con el valor del material de referencia de concentración más alta utilizado en la calibración.
- **Organismo de control:** personas físicas o jurídicas que cumplan los criterios establecidos por el Órgano competente de la Comunidad de Madrid para realizar los controles externos establecidos en el Real Decreto 100/2011, de 28 de enero. Igualmente podrán realizar los controles internos establecidos en el Real Decreto anterior, en los casos que establezca dicho Órgano competente.
- **Prueba de estabilidad:** método para demostrar que un analizador mide un gas en un intervalo de concentración dado, proporcionando una respuesta estable y sin que la medida se vea afectada significativamente por una exposición prolongada al gas a analizar.
- **Tiempo de respuesta:** intervalo de tiempo comprendido entre el momento en que un contaminante sufre un cambio brusco conocido y el momento en que la señal de salida llega y se mantiene dentro de límites especificados alrededor de su valor final en régimen estable. A los efectos de esta instrucción técnica, este valor será el 95% del valor final de la concentración aplicada para CO, NO, SO₂, O₂ y CO₂, y el 90 % para NO₂.
- **Valor de referencia:** valor conocido de un gas de referencia utilizado para la calibración o verificación de un analizador.
- **Verificación de cero y rango:** método para demostrar la validez del analizador para responder correctamente a las concentraciones a medir dentro del rango de medida. Mide la desviación sistemática entre el valor de un material de referencia introducido en un analizador y el correspondiente resultado proporcionado por el mismo.

4 MATERIALES DE REFERENCIA

4.1 PARA LA CALIBRACIÓN

Los analizadores requieren un gas cero y al menos cuatro concentraciones distintas de gas de concentración o de rango para la calibración del equipo.

Como gas cero, se utilizará una botella de nitrógeno con los siguientes contenidos máximos de impurezas.

| Impureza máxima | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------|--|--|--------------------------|-------------------------|
| Oxígeno (O ₂) % vol. | Monóxido de carbono (CO) ppmv | Óxidos de nitrógeno | | Dióxido de azufre (SO ₂) ppmv | C _n H _m (expresado como metano) ppmv | H ₂ O ppmv | CO ₂ ppmv |
| | | NO ppmv | NO ₂ ppmv | | | | |
| 0,0002 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 3 | 0,1 |

Tabla 2. Características mínimas del gas cero empleado para la calibración.

Como gas de rango se utilizarán botellas de concentración del 2%², 25%, 60% y 100% del límite superior del intervalo de medida pretendido³, que cumplan las siguientes características:

| Parámetro | Intervalo de concentración | Incertidumbre expandida |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|
| O ₂ | 2 – 21 % vol. | ± 1 % |
| SO ₂ | 10 – 200 ppmv | ± 3 % |
| | 200 – 5.000 ppmv | ± 2 % |
| NO | 100 – 1.000 ppmv | ± 1,5 % |
| | 1.000 – 5.000 ppmv | ± 1,5 % |
| NO ₂ | 10 – 200 ppmv | ± 4 % |
| CO | 10 – 10.000 ppmv | ± 1,5 % |
| CO ₂ | 2 – 25 % vol. | ± 1 % |

Tabla 3. Características mínimas del gas de rango empleado en la calibración.

Los gases de calibración dispondrán de un certificado emitido por un laboratorio acreditado por ENAC o por cualquier entidad de la European Accreditation o reconocida por ésta (según norma UNE-EN ISO/IEC 17025).

Cuando se utilice un sistema de dilución/sistema de mezcla de gases, estos sistemas no introducirán una incertidumbre superior al 2% en la concentración final generada. La incertidumbre introducida por estos sistemas en la concentración del gas, deberá demostrarse mediante un procedimiento de cálculo que contemple todas las contribuciones.

² La concentración más baja utilizada para la calibración del NO₂ será de 5 ppmv y para el O₂ y CO₂ del 2 % en volumen.

³ El límite superior del intervalo de medida debe elegirse para que incluya los VLE frente a los que se pretende dar conformidad.

4.2 PARA LA COMPROBACIÓN DE INTERFERENCIAS DEL ENSAYO DE CO, SO₂, NO y NO₂

Para poder evaluar correctamente el efecto de las interferencias, se utilizarán botellas con las mismas características que las indicadas en el punto 4.1 para la calibración, pero en este caso serán necesariamente monocomponentes (contaminante + balance).

4.3 PARA LA VERIFICACIÓN DE CERO Y RANGO

Para realizar la verificación se requiere un gas cero y al menos un gas de rango, que cumplan las siguientes características:

Como gas cero, se utilizará una botella de nitrógeno con los siguientes contenidos máximos de impureza.

| Impureza máxima | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------|--|
| Oxígeno (O ₂) % vol. | Monóxido de carbono (CO) ppmv | Óxidos de nitrógeno | | Dióxido de azufre (SO ₂) ppmv |
| | | NO ppmv | NO ₂ ppmv | |
| 0,0005 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Tabla 4. Características mínimas del gas cero empleado en la verificación.

Como gas de rango de CO, SO₂, NO, NO₂ y CO₂ se utilizará una concentración de gas de aproximadamente el 60 % del límite superior del intervalo de medida. Para el oxígeno, el gas de concentración tendrá una concentración aproximada al valor que estén referidas los valores límite de emisión (VLE) de los parámetros contaminantes, en su defecto del 10 % de O₂. En todo caso deben cumplir las siguientes características.

| Parámetro | Intervalo de concentración | Incertidumbre expandida |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|
| O ₂ | 2 – 21 % vol. | ± 2 % |
| SO ₂ | 10 – 200 ppmv | ± 5 % |
| | 200 – 5000 ppmv | ± 2 % |
| NO | 100 – 1000 ppmv | ± 3 % |
| | 1000 – 5000 ppmv | ± 2 % |
| NO ₂ | 10 – 200 ppmv | ± 5 % |
| CO | 10 – 10000 ppmv | ± 2 % |
| CO ₂ | 2 – 25 % vol. | ± 2 % |

Tabla 5. Características mínimas del gas de rango empleado en la verificación.

Cuando se utilice un sistema de dilución/sistema de mezcla de gases, estos sistemas no introducirán una incertidumbre superior al 2% en la concentración final generada. La

incertidumbre introducida por estos sistemas en la concentración del gas, deberá demostrarse mediante un procedimiento de cálculo que contemple todas las contribuciones.

Se recomienda la utilización de botellas con mezclas binarias (componente + balance). No obstante, se acepta la utilización de botellas con combinación de componentes compatibles. Se consideran compatibles el SO₂ con el CO y con el NO y, por otro lado, el NO₂ con el O₂ y con el CO₂.

Estos gases deberán disponer de certificado analítico con una incertidumbre expandida según la tabla anterior, de acuerdo a la norma *UNE-EN-ISO 6141. Análisis de gas. Requisitos de los certificados de los gases y mezclas de gas para calibración.*

5 EQUIPO DE MEDIDA

El equipo de medida requerido para la determinación de concentración de gas consta de los siguientes componentes principales. Además de las características específicas que se describen a continuación, los materiales con los que estén contruidos los distintos elementos no deben ser reactivos con las sustancias presentes en las emisiones:

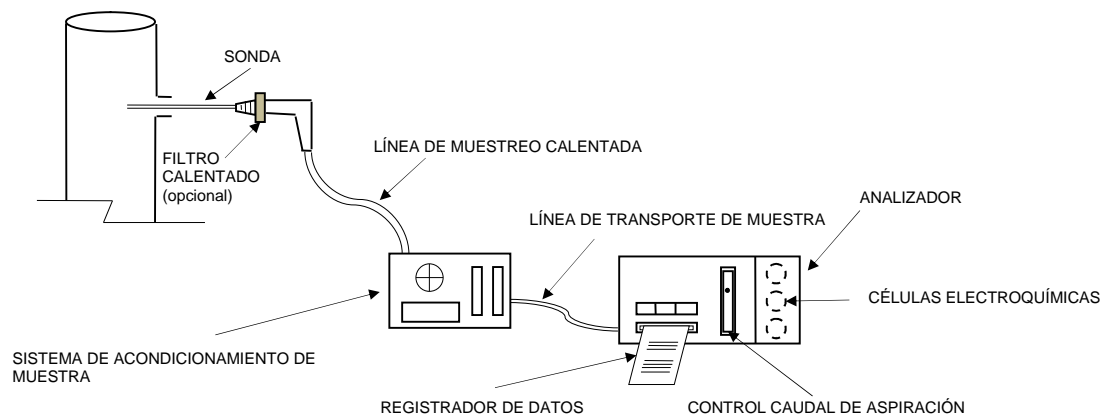


Figura 1. Analizador de gases de combustión mediante células electroquímicas. Configuración de medida.

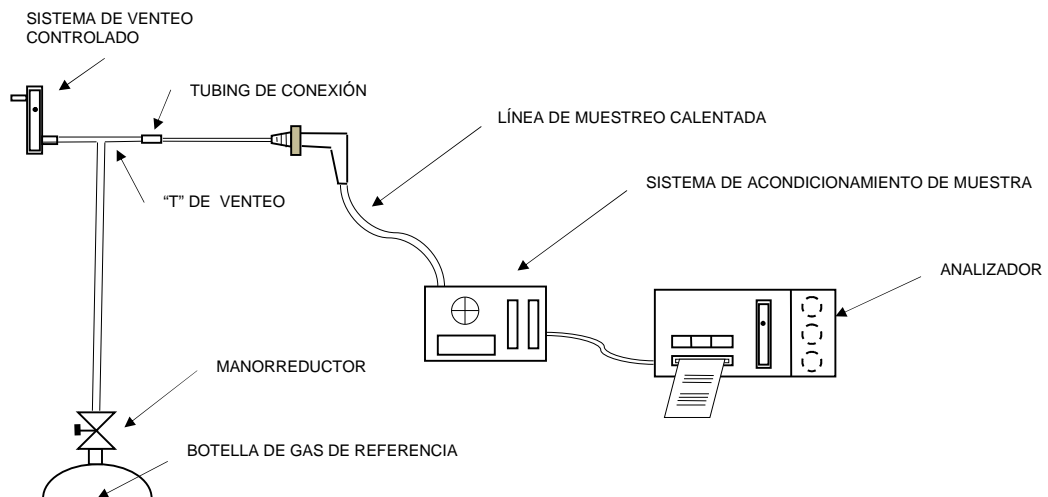


Figura 2. Analizador de gases de combustión mediante células electroquímicas. Configuración de calibración/verificación.

5.1 SONDA DE MUESTREO

Es un tubo de vidrio, acero inoxidable, u otro material no reactivo, de longitud suficiente para llegar a los puntos de toma de muestra establecidos según la instrucción técnica ATM-E-EC-02.

Tiene que ser capaz de resistir la temperatura del gas de emisión.

Esta sonda puede estar dotada de un filtro para la eliminación de partículas de la muestra, en este caso el filtro debe estar calentado, siendo la temperatura de calentamiento del filtro superior a 140 °C. Esta temperatura se controlará con el propio sensor del equipo.

La comprobación del correcto funcionamiento de este control de temperatura se podrá constatar con un "conforme" en el mantenimiento periódico del mismo, llevado a cabo en un servicio técnico del suministrador o por personal cualificado del Organismo de control. Para ello, se debe disponer de un termopar calibrado en ese rango de temperatura, de un medio isoterma y de un procedimiento escrito para su realización. Este mantenimiento se realizará, al menos, con periodicidad anual.

5.2 LÍNEA DE MUESTREO

Es el tubo de material inerte utilizado para transportar la muestra desde la sonda de muestreo al sistema de acondicionamiento de la muestra. Con el objetivo de impedir condensación en su interior, debe estar calentada a una temperatura superior a 140 °C. Esta temperatura se controlará con el propio sensor del equipo.

La comprobación del correcto funcionamiento de este control de temperatura se podrá constatar con “un conforme” en el mantenimiento periódico del mismo, llevado a cabo en un servicio técnico del suministrador o por personal cualificado del Organismo de control. Para ello, se debe disponer de un termopar calibrado en ese rango de temperatura, de un medio isoterma y de un procedimiento escrito para su realización. Este mantenimiento se realizará, al menos, con periodicidad anual.

En el caso de que el equipo de medida se utilice para determinar únicamente O₂, no será necesario que la línea muestreo se encuentre calentada.

5.3 SISTEMA DE ACONDICIONAMIENTO DE LA MUESTRA

Es un sistema condensador, enfriador rápido o dispositivo similar (p.ej., secador por permeación), para eliminar la humedad del gas de la muestra. La eliminación de humedad se debe realizar manteniendo un contacto mínimo entre el condensado y el gas muestreado.

También se consideran como parte de este sistema a los filtros para eliminar partículas, así como otros filtros (tubos con agente de retención adecuado) destinados a eliminar sustancias interferentes. Para realizar adecuadamente las tareas de mantenimiento, los agentes de retención irán dotados de indicadores visuales que permitan conocer su grado de agotamiento o colmatación.

Es muy importante realizar el mantenimiento de estos sistemas; para ello se seguirán la periodicidad e instrucciones indicadas por el fabricante.

5.4 LINEA DE TRANSPORTE DE MUESTRA

Es el tubo de material inerte utilizado para transportar la muestra desde el sistema de acondicionamiento de la muestra a la bomba de aspiración, medidor de caudal de muestra, y a las células electroquímicas/celda de infrarrojo no dispersivo.

5.5 SISTEMA DE CONTROL DEL CAUDAL DE ASPIRACIÓN

El caudal de muestreo se controla con un rotámetro o sistema equivalente. Este sistema debe permitir mantener un caudal de muestreo constante, tanto durante el ensayo como durante las comprobaciones de calibración y verificación. El caudal se controlará con el propio sensor/dispositivo del equipo. La comprobación del correcto funcionamiento de este sensor/dispositivo de caudal se podrá constatar con “un conforme” en el mantenimiento periódico del mismo, llevado a cabo en un servicio técnico especializado o por personal cualificado del Organismo de control. Para ello, se debe disponer de un caudalímetro o rotámetro calibrado en ese rango de caudal y de un procedimiento escrito para su realización. Este mantenimiento se realizará, al menos, con periodicidad anual.

5.6 BOMBA DE MUESTREO

Debe ser estanca y permitir aspirar la muestra de gas por el sistema, a un caudal suficiente para reducir al mínimo el tiempo de respuesta del equipo de medida. El funcionamiento de esta bomba debe permitir que el caudal de aspiración sea constante (sin fluctuaciones).

5.7 ANALIZADOR

Instrumento que responde, específica, y cuantitativamente, a una característica de las sustancias que circulan por un conducto. El analizador contiene las células electroquímicas/celda de infrarrojo no dispersivo para determinar las concentraciones de NO, SO₂, NO₂, CO, O₂ y CO₂ en el gas muestreado. Igualmente puede contener el sistema de acondicionamiento de la muestra, el sistema de control del caudal de aspiración, la bomba de muestreo y el sistema de registro de datos.

5.8 SISTEMA DE REGISTRO DE DATOS

Sistema para almacenar los datos obtenidos durante la medida, por ejemplo una impresora en papel, registrador digital, memoria con capacidad de volcado a impresora externa u ordenador. La resolución mínima de este sistema debe ser de 1 ppmv para el CO, NO, NO₂ y SO₂ y de 0,1 % para el O₂ y el CO₂.

5.9 SISTEMA DE CALIBRACIÓN/VERIFICACIÓN DEL CERO Y DEL RANGO

Para la verificación de cero y rango y en su caso para la calibración, se utilizará una “T” de venteo a la que se conecta la salida del manorreductor de la botella de gas patrón. Uno de los otros dos extremos de la “T” de venteo se conecta a la sonda de toma de muestra del equipo de

medida, quedando el último extremo de la “T” de venteo libre para que fluya el gas de verificación sin restricción al exterior. Se aconseja que este último extremo disponga de un indicador de flujo, como puede ser un rotámetro, que permita comprobar que el caudal de gas de calibración suministrado es suficiente pero sin que se genere una sobrepresión en el sistema que pueda afectar al resultado de verificación. Será válido cualquier sistema que permita introducir el gas de calibración en el equipo a presión atmosférica.

6 COMPROBACIÓN DEL SISTEMA DE MEDIDA ANTES DE REALIZAR LA MEDICIÓN

6.1 CALIBRACIÓN

Para los controles de emisión, únicamente se podrán utilizar equipos que se encuentren dentro del periodo de validez de una calibración favorable.

La calibración del equipo de medida se realizará utilizando un sistema de calibración que cumpla con lo indicado en el punto 5.9, introduciendo el gas de calibración a caudal constante por punta de sonda del equipo.

La calibración se realizará con una periodicidad mínima anual y adicionalmente siempre que se haya obtenido un resultado no satisfactorio en la verificación de cero o rango.

La calibración se considera positiva si la incertidumbre de calibración es igual o inferior a:

| Parámetro | | | | | |
|-------------------------------------|---|----------------------------------|---------------------|-------------------------|--|
| Oxígeno (O ₂) % vol. | Dióxido de carbono (CO ₂) % vol. | Monóxido de carbono (CO) ppmv | Óxidos de nitrógeno | | Dióxido de azufre (SO ₂) ppmv |
| | | | NO ppmv | NO ₂ ppmv | |
| 0,3 | 0,3 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabla 6. Criterios de aceptación/rechazo de la calibración del cero. Incertidumbre máxima.

| | Parámetro | | | | | |
|--|-------------------------------------|---|--------------------------|---------------------|-----------------|--------------------------------------|
| | Oxígeno (O ₂) % vol. | Dióxido de carbono (CO ₂) % vol. | Monóxido de carbono (CO) | Óxidos de nitrógeno | | Dióxido de azufre (SO ₂) |
| | | | | NO | NO ₂ | |
| Punto inferior de calibración (2 % del límite superior del intervalo de medida para CO, NO y SO ₂ ; 5 ppm para NO ₂ , y 2 % vol. para O ₂ y CO ₂) | 0,3 | 0,3 | 2 ppmv | 2 ppmv | 2 ppmv | 2 ppmv |
| Resto de puntos de calibración | 0,3 | 0,3 | 3 % | 4 % | 5 % | 3 % |

Tabla 7. Criterios de aceptación/rechazo de la calibración de rango. Incertidumbre máxima.

6.2 ENSAYO DE INTERFERENCIAS

Para los controles de emisión, únicamente se podrán utilizar equipos que se encuentren dentro del periodo de validez de un ensayo de interferencias favorable.

El ensayo de interferencias se realizará con una periodicidad mínima anual y adicionalmente siempre que se haya obtenido un resultado no satisfactorio en la verificación de cero o rango.

El ensayo de interferencias se realizará utilizando un sistema de verificación que cumpla con lo indicado en el punto 5.9. Se introducirán los gases a caudal constante por punta de sonda, éstos tendrán las características indicadas en el punto 4.2 y una concentración mínima que se indica en la tabla siguiente.

| Tabla. Concentraciones mínimas de los gases. | | | |
|--|------------------------------------|---|--|
| Monóxido de carbono (CO) ppmv | Monóxido de nitrógeno (NO) ppmv | Dióxido de nitrógeno (NO ₂) ppmv | Dióxido de azufre (SO ₂) ppmv |
| 500 | 450 | 20 | 500 |

Tabla 8. Concentraciones mínimas de los gases a emplear para realizar el ensayo de interferencias.

Con los datos obtenidos durante este ensayo se deben determinar las interferencias entre los sensores de CO, NO, SO₂ y NO₂. Los datos que se deben registrar durante este ensayo de interferencias son:

- Respuesta del sensor de CO durante la inyección de NO y NO₂
- Respuesta del sensor de NO durante la inyección de NO₂
- Respuesta del sensor de SO₂ durante la inyección de CO, NO y NO₂
- Respuesta del sensor de NO₂ durante la inyección de CO, NO y SO₂

Las interferencias para los sensores de CO, NO, SO₂ y NO₂, se calculan se acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$I_{CO} = \left[\left(\frac{R_{CO-NO}}{C_{NOG}} \times \frac{C_{NOS}}{C_{COS}} \right) + \left(\frac{R_{CO-NO_2}}{C_{NO_2G}} \times \frac{C_{NO_2S}}{C_{COS}} \right) \right] \times 100$$

Donde:

I_{CO} : respuesta de la interferencia de CO, en %

R_{CO-NO} : respuesta del sensor de CO al gas de referencia de NO, en ppmv de CO

C_{NOG} : concentración del gas de referencia de NO, en ppmv de NO (450 ppmv)

C_{NOS} : concentración de NO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO

C_{COS} : concentración de CO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de CO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el CO

R_{CO-NO_2} : respuesta del sensor de CO al gas de referencia de NO₂, en ppmv de CO

C_{NO_2G} : concentración del gas de referencia de NO₂, en ppmv de NO₂ (20 ppmv)

C_{NO_2S} : concentración de NO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO₂.

$$I_{NO} = \left(\frac{R_{NO-NO_2}}{C_{NO_2G}} \times \frac{C_{NO_2S}}{C_{NOS}} \right) \times 100$$

Donde:

I_{NO} : respuesta de la interferencia de NO, en %

R_{NO-NO_2} : respuesta del sensor de NO al gas de referencia de NO₂, en ppmv de NO

C_{NO_2G} : concentración del gas de referencia de NO₂, en ppmv de NO₂ (20 ppmv)

C_{NO_2S} : concentración de NO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO₂

C_{NOS} : concentración de NO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO.

$$I_{SO_2} = \left[\left(\frac{R_{SO_2-CO}}{C_{COG}} \times \frac{C_{COS}}{C_{SO_2S}} \right) + \left(\frac{R_{SO_2-NO}}{C_{NOG}} \times \frac{C_{NOS}}{C_{SO_2S}} \right) + \left(\frac{R_{SO_2-NO_2}}{C_{NO_2G}} \times \frac{C_{NO_2S}}{C_{SO_2S}} \right) \right] \times 100$$

Donde:

I_{SO_2} : respuesta de la interferencia de SO₂, en %

R_{SO_2-CO} : respuesta del sensor de SO₂ al gas de referencia de CO, en ppmv de SO₂

C_{COG} : concentración del gas de referencia de CO, en ppmv de CO (500 ppmv)

C_{COS} : concentración de CO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de CO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el CO

C_{SO_2S} : concentración de SO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv del SO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el SO₂.

R_{SO_2-NO} : respuesta del sensor de SO₂ al gas de referencia de NO, en ppmv de SO₂

C_{NOG} : concentración del gas de referencia de NO, en ppmv de NO (450 ppmv)

C_{NOS} : concentración de NO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO

$R_{SO_2-NO_2}$: respuesta del sensor de SO₂ al gas de referencia de NO₂, en ppmv de SO₂

C_{NO_2G} : concentración del gas de referencia de NO₂, en ppmv de NO₂ (20 ppmv)

C_{NO_2S} : concentración de NO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO₂

$$I_{NO_2} = \left[\left(\frac{R_{NO_2-CO}}{C_{COG}} \times \frac{C_{COS}}{C_{NO_2S}} \right) + \left(\frac{R_{NO_2-NO}}{C_{NOG}} \times \frac{C_{NOS}}{C_{NO_2S}} \right) + \left(\frac{R_{NO_2-SO_2}}{C_{SO_2G}} \times \frac{C_{SO_2S}}{C_{NO_2S}} \right) \right] \times 100$$

Donde:

I_{NO_2} : respuesta de la interferencia de NO₂, en %

R_{NO_2-CO} : respuesta del sensor de NO₂ al gas de referencia de CO, en ppmv de NO₂

C_{COG} : concentración del gas de referencia de CO, en ppmv de CO (500 ppmv)

C_{COS} : concentración de CO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de CO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el CO

C_{NO_2S} : concentración de NO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv del NO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO₂.

R_{NO_2-NO} : respuesta del sensor de NO₂ al gas de referencia de NO, en ppmv de NO₂

C_{NOG} : concentración del gas de referencia de NO, en ppmv de NO (450 ppmv)

C_{NOS} : concentración de NO para la que se calcula la interferencia, en ppmv de NO
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el NO

$R_{NO_2-SO_2}$: respuesta del sensor de NO₂ al gas de referencia de SO₂, en ppmv de NO₂

C_{SO_2G} : concentración del gas de referencia de SO₂, en ppmv de SO₂ (500 ppmv)

C_{SO_2S} : concentración de SO₂ para la que se calcula la interferencia, en ppmv de SO₂
Tendrá el valor superior del intervalo de medida para el SO₂

Se considera superado el ensayo de interferencias para el NO₂ si el valor absoluto de la respuesta de la interferencia es ≤ 5 %. Para el resto de parámetros, CO, NO y SO₂, se considera superado el ensayo de interferencias si el valor absoluto de la respectiva respuesta de la interferencia es ≤ 4 %”.

6.3 PRUEBA DE ESTANQUEIDAD

La prueba debe incluir todo el recorrido de los gases, desde la punta de la sonda hasta la entrada a las unidades de cuantificación y debe realizarse de acuerdo a los manuales del equipo de medida.

Se realizará antes y después de cada ejercicio de medición (mediciones realizadas en un foco y en el mismo día) y siempre que se produzca una desconexión de algún elemento del equipo de medida.

Como posibles ejemplos, se indican dos casos prácticos.

Caso 1: Utilizando la célula de oxígeno acoplado en serie (caso más habitual).

Para realizar esta prueba se utilizarán gases de rango que cumplan los criterios indicados en el punto 4.3 de esta instrucción técnica y un sistema que cumpla lo indicado en el punto 5.9.

La prueba consiste en introducir nitrógeno al sistema, que recorra toda la línea de muestra y que llegue al analizador con una presión equivalente a la de trabajo. Se medirá el oxígeno y, si hay estanqueidad, deberá dar un valor de 0%⁴ o próximo a 0%.

Se considera que no hay fugas si la lectura es igual o inferior al 0,5% absoluto de oxígeno.

Caso 2: Sin utilizar el analizador de oxígeno acoplado en serie. También aplicable a los que dispongan de él.

Si el equipo lo permite, se puede realizar la prueba de fugas tapando todas las posibles vías de gas (punta de sonda, venteos, etc.) y comprobando que el medidor de caudal indica ausencia del mismo. Se considera que no existen fugas si el caudal que mide el rotámetro es inferior a un 2% del caudal al que el analizador muestrea habitualmente o indica prácticamente cero.

⁴ Trabajar a presiones superiores a las que se puedan generar en una aspiración normal del equipo de medida puede provocar que las posibles entradas de aire de dilución se conviertan en fugas del gas utilizado en la prueba, provocando resultados satisfactorios falsos.

Una segunda posibilidad para este caso es introducir un gas de rango: se realiza inicialmente una medida directa en el equipo, y posteriormente una medida a través de la sonda y línea de muestreo hasta el equipo, utilizando un sistema que cumpla lo indicado en el punto 5.9. Se considera que no existen fugas, si la diferencia entre ambas medidas es inferior o igual al 2 %.

Podrán ser aceptados otros sistemas si se demuestra que dan resultados adecuados para la determinación de la estanqueidad.

6.4 TIEMPO DE RESPUESTA

Se evaluará con una periodicidad mínima mensual, siempre que en ese periodo se hayan realizado mediciones con el equipo de medida.

Cuando se deba realizar, se evaluará inmediatamente después de llevar a cabo la prueba de estanqueidad. Se valorará para cada contaminante individualmente.

Para el CO, NO, SO₂ y CO₂ se determina el tiempo de respuesta mediante la observación del tiempo que el sensor tarda en llegar al 95% del valor del gas de cero y del gas de rango después de un cambio de concentración. El tiempo de respuesta será el más elevado de los dos tiempos obtenidos.

El tiempo para el NO₂ se calculará de forma análoga a la anterior, teniendo en cuenta, el tiempo que tarda en llegar al 90% del valor del gas cero y del gas de rango después de un cambio brusco de concentración.

6.5 VERIFICACIÓN DE CERO Y RANGO

Se evaluará con una periodicidad mínima de 15 días naturales, siempre que en ese periodo se hayan realizado mediciones con el equipo de medida.

Cuando se evalúe el tiempo de respuesta, la verificación de cero y rango se evaluará inmediatamente después.

Para realizar esta prueba se utilizarán gases que cumplan los criterios indicados en el punto 4.3 de esta instrucción técnica y un sistema que cumpla lo indicado en el punto 5.9.

Los gases se introducirán a través de la punta de la sonda, manteniendo el caudal constante, incluyendo todo el recorrido de los gases, desde la sonda hasta las células electroquímicas/celda de infrarrojo.

Entre cada verificación de gas de rango debe introducirse gas cero.

Para cada verificación de gas de concentración, se debe anotar el caudal de muestreo y el valor medido de todos los parámetros: para ello todos los valores se deben haber estabilizado.

Se considera superada la verificación del sistema de medida si se cumplen los siguientes criterios. Si no se cumplen, se analizarán las causas, pudiendo ser necesario realizar una nueva calibración del equipo de medida:

- Verificación de cero:

El valor proporcionado por el equipo de medida tiene que ser igual o inferior a los valores que se indican a continuación para los distintos parámetros.

| Parámetro. Valores máximos de concentración medida. | | | | | |
|---|--|----------------------------------|---------------------|-------------------------|--|
| Oxígeno O ₂ % vol | Dióxido de carbono CO ₂ % vol | Monóxido de carbono (CO) ppmv | Óxidos de nitrógeno | | Dióxido de azufre (SO ₂) ppmv |
| | | | NO ppmv | NO ₂ ppmv | |
| 0,3 | 0,3 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabla 9. Criterios de aceptación/rechazo de la verificación del cero.

- Verificación de rango:

La diferencia obtenida entre las lecturas y el valor de concentración del material de referencia deben ser inferiores o iguales a:

-10 % del valor del material de referencia de rango para SO₂, CO, NO y NO₂,

- 0,5 % en volumen para el O₂ y para el CO₂.

En el caso de que las diferencias obtenidas en el proceso de verificación final para el SO₂, CO, NO o NO₂ sean superiores al 5 % e inferiores o iguales al 10%, se deberá realizar la corrección de las concentraciones medidas según la fórmula que se indica a continuación:

$$C_{GAS} = (C_R - C_O) \times \left[\frac{C_{MA}}{(C_M - C_O)} \right]$$

donde:

C_{GAS}: concentración corregida

C_R: concentración medida durante el ensayo

Co: media de las concentraciones medidas para el gas cero en la verificación de cero anterior y posterior al ensayo

C_{MA} : concentración real del gas de rango

C_M : media de las concentraciones medidas para el gas de rango en la verificación de rango anterior y posterior al ensayo

6.6 PRUEBA DE ESTABILIDAD

Esta prueba se realiza para los parámetros SO_2 , NO, NO_2 y CO.

Se evaluará con una periodicidad mínima mensual, siempre que en ese periodo se hayan realizado mediciones.

Cuando se deba realizar, se evaluará inmediatamente después de realizar la verificación de cero y rango.

Para realizar esta prueba, se inyecta el gas de rango en el sistema de medida por la punta de sonda y se registra la respuesta del analizador cada minuto durante al menos 30, contados desde el momento que el resultado se ha estabilizado.

No se debe ajustar el analizador durante la comprobación, salvo para mantener flujo constante. Igualmente se debe registrar el tiempo en minutos que se tarda desde la introducción del gas de rango y la estabilización de la medida. Si la concentración llega a un valor máximo en cinco minutos, se pueden registrar los datos cada minuto durante los 15 minutos siguientes al de obtener el valor máximo.

Se considera superada esta prueba si el valor absoluto de la diferencia entre los valores máximos y mínimos registrados durante el período de 30 minutos es inferior al 4 % de la concentración de gas de rango. Igualmente, si la diferencia entre el valor máximo y mínimo para el control de 15 minutos es inferior al 2 % de la concentración de gas de rango.

7 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

7.1 SELECCIÓN DEL SITIO DE MUESTREO Y DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

La selección del sitio de muestreo y los puntos de muestreo se realizarán según la instrucción técnica ATM-E-EC-02.

Se recomienda que el equipo de medida se coloque en un entorno limpio, térmicamente estable, sin vibración o con vibración reducida de forma que se minimice la deriva durante las verificaciones del equipo y durante las medidas.

7.2 PERIODO DE CALENTAMIENTO

Antes de realizar la medición de los parámetros contaminantes, la línea de muestreo y, en su caso, el filtro de la sonda, deben alcanzar la temperatura establecida en el punto 5.1 y 5.2; esta temperatura se deberá mantener durante todo el tiempo que dura la medida.

7.3 PERIODO DE MEDIDA

Para el periodo de medida, número y duración de las medidas, se seguirán los criterios establecidos en la instrucción técnica ATM-E-EC-04.

Se mantendrá constante el caudal de muestreo durante la ejecución de medida. Este caudal deber ser similar al utilizado en la prueba de verificación de cero y rango. La comprobación de la constancia del caudal de muestreo se deberá llevar a cabo periódicamente, a lo largo del ensayo.

Cuando sea necesario, se considerará el criterio de proporcionalidad indicado en la instrucción técnica ATM-E-EC-03. No obstante, en cada punto, no podrán tenerse en consideración los datos obtenidos antes de que pase un tiempo igual o superior al doble del tiempo de respuesta o del tiempo de estabilidad para el parámetro en cuestión, el que sea mayor.

Es importante que después de cada medida, o a los intervalos que pueda requerir el equipo de medida, se realice una aspiración de aire ambiente para evitar la saturación de las células electroquímicas y conseguir el refresco de las mismas.

Si se utiliza un sistema de registro digital, el periodo de registro de los datos de concentración será de, al menos, cada minuto. Si el equipo, aún disponiendo de un registro digital no permite el registro de los datos cada minuto, se registrará el periodo más corto que sea posible y en todo caso el registro digital integrado de la medida.

En el caso de que el equipo no permita el registro digital de los datos, o aunque lo permita no puede registrar los datos con una periodicidad igual o inferior a cinco minutos, se registrarán los datos de la concentración medida en formato papel, con una periodicidad mínima cincominutal.

No se desconectarán los elementos del equipo de medida (esto incluye la apertura del sistema de eliminación de la humedad para drenar condensado), hasta que no se hayan realizado las comprobaciones necesarias después de la medida.

8 COMPROBACIÓN DEL SISTEMA DE MEDIDA DESPUÉS DE REALIZAR LA MEDICIÓN

Después de realizar la medida en la chimenea, se deben realizar la prueba de estanqueidad y la comprobación visual de la presencia de condensados en el interior de la línea de muestreo calentada.

La prueba de estanqueidad se debe realizar siguiendo la metodología empleada en el punto 6.3.

9 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y DE RECHAZO DE LAS MEDICIONES

Se rechazarán las mediciones si:

- El caudal de muestreo ha estado fuera de las especificaciones e intervalos de funcionamiento nominales aportados por el fabricante o no se ha mantenido en valores similares a los utilizados en la prueba de verificación de cero y rango.
- Si se observan condensaciones en el interior de la sonda y/o línea de muestreo calentada.
- La prueba de estanqueidad posterior a la medida no cumple el criterio establecido en el punto 6.3.
- La verificación de cero y rango posterior a la medición no supera los criterios de valoración establecidos en el punto 6.5.
- La prueba de estabilidad posterior a las medidas no cumple el criterio indicado en el punto 6.6.
- En mediciones que se realicen para conocer el valor de la emisión (no el cumplimiento del VLE), cuando el valor medido en chimenea sea superior al límite superior del intervalo de medida del equipo de medida⁵.

⁵ En mediciones para declarar conformidad con respecto a un valor límite de emisión (VLE), se considera que el resultado es válido, aunque la medida supere el límite superior del intervalo de medida, puesto que para poder realizar la medida con ese equipo de medición, el VLE debe ser inferior al límite superior del intervalo de medida.

10 CÁLCULOS

Los cálculos que se indican a continuación se deben realizar en cada valor individual, es decir antes de realizar la media del muestreo.

10.1 CONVERSIÓN DE UNIDADES DE ppmv A mg/Nm³

En el caso de que el dato proporcionado por el equipo de medida venga expresado en ppmv (partes por millón en volumen) y sea necesario expresar esta concentración en unidades de mg/Nm³, se deberá utilizar la siguiente expresión:

$$\text{mg/Nm}^3 = \text{ppmv} \times \frac{PM}{22,4}$$

Siendo:

PM: peso molecular del contaminante gaseoso para el que se pretende realizar el cambio de unidades.

De la expresión anterior se obtienen los siguientes coeficientes para los contaminantes que se indican. Para ello se multiplica el valor de la medida en ppmv por el coeficiente indicado (sin perjuicio de tener que realizar otras correcciones como la de humedad y la del oxígeno). Los coeficientes y los criterios de utilización de estos coeficientes son los siguientes:

| PARÁMETRO | COEFICIENTE DE CONVERSIÓN |
|---|--|
| SO ₂ | 2,858 |
| NO | 1,339 |
| NO ₂ | 2,054 |
| NO _x (medidos como NO ₂) | Se mide por separado la concentración de NO y NO ₂ . Los resultados obtenidos de NO expresados en ppmv y de NO ₂ expresados en ppmv se suman. Para indicar el resultado como mg/Nm ³ de NO _x expresados como NO ₂ , se multiplica el resultado de la suma anterior por el coeficiente de 2,054. |
| CO | 1,250 |

Tabla 10. Coeficientes de conversión de ppmv a mg/Nm³.

10.2 CORRECCIÓN EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE OXÍGENO

Cuando sea necesario corregir la concentración medida de un determinado contaminante en función de un valor de oxígeno de referencia, se utilizará la siguiente expresión:

$$C_E = C \times \frac{21 - O_R}{21 - O_2}$$

Siendo:

C_E : concentración de contaminante corregida a condiciones de O_2 de referencia.

C : concentración de contaminante medida en condiciones reales

O_R : concentración de O_2 de referencia (en %).

O_2 : concentración de O_2 medida en base seca (en %).

11 REGISTROS

Además de los registros indicados en la instrucción técnica ATM-E-EC-04, se deberán registrar los siguientes registros específicos:

- Resultados de la comprobación del test de estanqueidad.
- Resultados de la verificación de cero y rango.
- Resultados de la prueba de estabilidad.
- Constancia del caudal de muestreo. No es necesario anotar los valores de las distintas comprobaciones realizadas a lo largo del muestreo, es suficiente con que quede registrado el resultado “conforme o no conforme” de dicha comprobación.

12 RESPONSABILIDAD

Es responsabilidad del personal encargado de realizar las mediciones la correcta aplicación de esta instrucción técnica, así como de la obtención y conservación de los registros necesarios.

13 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D6522-00 Standard Test Method for Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Concentrations in Emissions from Natural Gas-Fired Reciprocating Engines, Combustion Turbines, Boilers, and Process Heaters Using Portable Analyzers.
- Instrucciones Técnicas del Servei de Vigilància i Control de l'aire de la Generalitat de Catalunya.
- Instrucciones Técnicas de la Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental de la Xunta de Galicia.
- Instrucciones Técnicas de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.