

METODO CH-7B: DETERMINACION DE LAS EMISIONES DE OXIDO DE NITROGENO DESDE FUENTES ESTACIONARIAS- ESPECTROFOTOMETRIA UV.

1.0 Aplicabilidad y Principios

1.1 Aplicabilidad

Este método se aplica para medir los óxidos de nitrógeno emitidos por plantas de ácido nítrico. El rango de medición del método corresponde de 57 hasta 1.500 miligramos de NO_x (como NO₂) por metro cúbico estándar seco, o 30 hasta 786 ppm NO_x (como NO₂), suponiendo que están listos los estándares correspondientes.

1.2 Principio

Se toma una muestra al azar en un matraz evacuado que contiene una solución absorbente de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno diluido; y los óxidos de nitrógeno, excepto el óxido nitroso, se miden por absorción ultravioleta.

2.0 Aparato

2.1 Muestreo.

Igual que para el Método CH-7, sección 2.1.1 hasta la sección 2.2.11.

2.2 Recuperación de muestras.

Se requiere el siguiente equipo para recuperar muestras:

2.2.1 Botella de lavado

De polietileno o de vidrio.

2.2.2 Matraces volumétricos.

De 100 ml. (uno para cada muestra).

2.3 Análisis.

Se requiere de los siguientes equipos para efectuar los análisis:

2.3.1 Pipetas volumétricas.

De 5, 10, 15 y 20 ml. para preparar estándares y diluciones de muestras.

2.3.2 Matraces volumétricos.

De 1000 y 100 ml. para preparar estándares y dilución de muestras.

2.3.3 Espectrofotómetro.

Para medir la absorbancia ultravioleta a 210 nm.

2.3.4 Balanza analítica.

Para medir dentro de 0,1 mg.

3.0 **Reactivos.**

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

3.1 Muestreo.

Igual que en Método CH-7, sección 3.1. Es importante no aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno en la solución absorbente. Concentraciones de peróxido más elevadas pueden interferir con los análisis de las muestras.

3.2 Recuperación de muestras.

Igual que en el Método CH-7, secciones 3.3.4, 3.3.5 y 3.3.7 más lo siguiente:

3.3.1 Solución estándar utilizada de KNO_3 .

Diluir con agua 10 ml. de la solución estándar a 1000 ml. Un milímetro de la solución estándar utilizada equivale a 10 ug. de dióxido de nitrógeno (NO_2).

3.3.2 Solución absorbente.

Igual que la sección 3.1.

3.3.3 Muestras de auditoría de aseguramiento de la calidad.

Las muestras de nitrato, en matraces de vidrio, son preparadas por el laboratorio de referencia del Servicio de Salud respectivo. Cada set consiste en 2 matraces con sus respectivas concentraciones desconocidas. Cada vez que se fiscalice una fuente, el Servicio de Salud podrá enviar estas muestra de auditoría para hacer determinaciones de cumplimiento de la legislación (o reglamentación).

4.0 Procedimientos.

4.1 Muestreo.

Igual que el Método CH-7, secciones 4.1.1 y 4.1.2.

4.2 Recuperación de muestras.

Decantar los contenidos del frasco durante un mínimo de 16 hrs., luego agitar por 2 minutos. Conectar el frasco al manómetro de tubo U lleno de mercurio. Abrir la válvula desde el frasco hasta el manómetro, y registrar la temperatura del frasco (T_t), la presión barométrica y la diferencia entre los niveles de mercurio en el manómetro. La presión interna absoluta en el frasco (P_t) corresponde a la presión barométrica menos la lectura del manómetro.

Transferir los contenidos del matraz a un frasco volumétrico de 100 ml. Lavar 3 veces el frasco con porciones de 10 ml. de agua e introducirlos en el matraz volumétrico. Diluir con agua a 100 ml.

Mezclar bien. Ahora la muestra está lista para efectuar los análisis.

4.3 Análisis.

Con una pipeta tomar una alícuota de 20 ml. de muestra y transferirla a un matraz volumétrico de 100 ml. Diluir con agua a 100 ml. La muestra se encuentra lista para la espectrofotometría ultravioleta. Utilizando el blanco como referencia cero, leer la absorbancia de la muestra a 210 nm.

4.4 Análisis de auditoría.

Con cada set de muestras de fiscalización o una por día de análisis, o una vez por semana al promediar muestras continuas, se debe analizar una muestra de auditoría del mismo modo que la muestra, para evaluar la técnica del analista y la preparación del estándar. Se deben emplear a la misma persona, reactivos y sistema analítico tanto para las muestras de determinación de cumplimiento de la reglamentación como para las muestras de auditoría del laboratorio de referencia. Informar sobre los resultados de todas las muestras de auditoría con los resultados de las muestras de determinación de cumplimiento.

5.0 **Calibración.**

Igual que el Método CH-7, sección 5.1 y secciones 5.3 hasta 5.6 con la siguiente adición:

5.1 Determinación de la curva estándar del espectrofotómetro.

Agregar 0 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml y 20 ml de la solución estándar utilizada KNO_3 (1 ml = 10 ug NO_2) a una serie de 5 matraces volumétricos de 100 ml. En cada matraz, agregar 5 ml de la solución absorbente. Diluir con agua hasta la marca. Las soluciones resultantes contienen 0,0; 50; 100; 150 y 200 ug de NO_2 , respectivamente. Medir la absorbancia mediante espectrofotometría ultravioleta a 210 nm,

usando el blanco como referencia cero. Preparar una curva estándar graficando la absorbancia vs. ug NO₂.

NOTA: Si no se usa una alicuota de 20 ml para los análisis, entonces la cantidad de solución absorbente en el blanco y estándares se debe ajustar de modo que la misma cantidad de solución absorbente se encuentre en el blanco y estándares que en la alicuota de muestra utilizada. Calcular el factor Kc de calibración del espectrofotómetro del siguiente modo:

Ecuación 7B-1

$$Kc = \frac{\sum_{i=1}^n Mi Ai}{\sum_{i=1}^n Ai^2}$$

Donde:

Mi = Masa de NO₂ en el estándar i, ug.

Ai = Absorbancia de NO₂ estándar i.

N = Número total de estándares de calibración.

Para el set de estándares de calibración especificado aquí, la ecuación 7B-1 se simplifica del siguiente modo:

Ecuación 7B-2

$$Kc = 50 \frac{A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4}{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2}$$

6.0 Cálculos.

Igual que en el Método CH-7, secciones 6.1, 6.2 y 6.4 se agregan:

6.1 Total de ug NO₂ por muestra:

Ecuación 7B-3

$$m = 5K_c AF$$

Donde:

5 = 100/20, el factor de alicuota.

NOTA: En caso de no usar una alicuota de 20 ml para los análisis, se debe remplazar el factor 5 por el factor correspondiente.

6.2 Error relativo (RE) para auditorías de aseguramiento de calidad.

Ecuación 7B-4

$$RE = \frac{C_d - C_a}{C_a} \times 100$$

Donde:

C_d = Concentración de auditoría determinada.

C_a = Concentración real de auditoría.

7.0 Bibliografía.

1. National Institute for Occupational Safety and Health Recommendations for Occupational Exposure to Nitric Acid In Occupational Safety and Health Reporter Washington, DC. Bureau of National Affairs, Inc.c 1976. p. 149.
2. Rennie, P.J., A.M. Sumner, and E.U. Basketter. "Determination of Nitrate to Raw, Potable, and Waste Waters by Ultraviolet Spectrophotometry" "Analyst" Vol 104. September 1979. p. 837.

8.0 Bibliografía utilizada para la proposición del método.

Method 7B "Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources" (Ultraviolet Spectrophotometry). USEPA. Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app. A. Revised, July 1990.