

METODO CH-7D: **DETERMINACION DE LAS EMISIONES DE OXIDO DE NITROGENO DESDE FUENTES ESTACIONARIAS - METODO DE PERMANGANATO ALCALINO/ION CROMATOGRAFICO**

1.0 Aplicabilidad, Principio

1.1 Aplicabilidad

El método se aplica para determinar las emisiones de NO_x desde generadores de vapor a combustión con combustibles fósiles, plantas de servicio eléctricas, plantas de ácido nítrico o de otras fuentes según se especifica en las reglamentaciones. El límite inferior detectable es similar al del Método CH-7C. No se ha establecido el límite superior. Sin embargo, al usar las condiciones de muestreo recomendadas, se ha comprobado que con el método es posible obtener cuantitativamente emisiones de NO_x de hasta 1782 mg NO_x/m³, como NO₂ (932 ppm NO_x).

1.2 Principio

Se toma una muestra integrada de gas de una chimenea y se recoge en una solución de permanganato de potasio alcalino; las emisiones de NO_x (NO + NO₂) se oxidan a NO₃⁻. Después se analiza el NO₃⁻ con el método de ion cromatográfico.

1.3 Interferencias

Las posibles interferencias en este método son el SO₂ y NH₃. Altas concentraciones de SO₂ interfieren, debido a que el SO₂ consume MnO₂ (como NO_x) y por lo tanto puede reducir la eficiencia en la colección de NO_x. Sin embargo, la eficiencia en la colección no se reduce cuando en las emisiones muestreadas desde plantas termoeléctricas el 2,1 % del sulfuro de carbono de las emisiones de SO₂ no se controla.

En realidad, cálculos demuestran que al muestrear 3.000 ppm de SO₂ se reduce la concentración de MnO₂ en sólo un 5 % si todo el SO₂ es consumido en el primer impinger.

El NH_3 es levemente oxidado a NO_3 por la solución absorbente. Una interferencia de 6 ppm NO_x (11 mg NO_2/m^3), se observa cuando 100 ppm de NH_3 se encuentran presentes en la corriente de gas y la muestra es analizada 10 días después de la colección. Por lo tanto, el método no es aplicable en plantas que inyectan NH_3 para el control de las emisiones de NO_x , a menos que existan medios para corregir los resultados. Se ha desarrollado una ecuación para permitir la cuantificación de la interferencia y se examina en la Cita 4 de la Bibliografía.

1.4 Precisión y desviación.

El método no presenta ninguna desviación relativa al Método CH-7. La desviación relativa del estándar dentro de laboratorio para una sola medición correspondió a aproximadamente un 6 %, entre 200 y 270 ppm de NO_x . Estos resultados fueron obtenidos por la Agencia de Protección Ambiental (USA).

1.5 Estabilidad.

Las muestras recogidas permanecen estables durante al menos 4 semanas.

2.0 Aparatos.

2.1 Muestreo y recuperación de muestras.

El tren de muestreo es igual al señalado en la Fig. 7C-1 del Método CH-7C. Los componentes son iguales a las del Método CH-7C, sección 2.1.

2.2 Preparación de muestras y análisis.

2.2.1 Agitador magnético.

Con barras agitadoras cubiertas de teflón de 25 por 10 mm.

2.2.2 Matraz de filtrado.

De 500 ml. y con agarraderas laterales.

2.2.3 Embudo Buchner.

Con DI de 75 mm. Con un tubo largo de teflón para minimizar la posibilidad de aspirar solución de la muestra durante la filtración.

2.2.4 Papel filtro.

Papel filtro, tipo Whatman GF/C, de 7 cm de diámetro (o similar).

2.2.5 Varillas para agitar.

2.2.6 Matraz volumétrico de 250 ml.

2.2.7 Pipetas. Clase A.

2.2.8 Matraces Erlenmeyer de 250 ml.

2.2.9 Cromatógrafo de Iones

Equipado con una columna separadora de aniones para separar NO_3^- , un supresor de H^+ y el equipo auxiliar necesario. También se pueden usar otras formas y no supresión de cromatografía de ión, siempre y cuando se obtenga una resolución adecuada de NO_3^- . El sistema también debe tener la capacidad para resolver y detectar el NO_2 .

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, se debe emplear el mejor grado disponible.

3.1 Muestreo.

3.1.1 Agua.

Agua destilada desionizada para cumplir con la especificación ASTM D 1193-74, Tipo 3.

3.1.2 Permanganato de potasio, al 4 % (p/p), hidróxido de sodio, al 2 % (p/p).

Disolver 40 g. de KMnO_4 y 20 g. de NaOH en 940 ml de agua.

3.2 Preparación de muestras y análisis.

3.2.1 Agua.

Igual que lo indicado en la sección 3.1.1.

3.2.2 Peróxido de hidrógeno, al 5 %.

Diluir 30 % H_2O_2 1:5 (v/v), con agua.

3.2.3 Solución blanco.

Disolver 2,4 g. de KMnO_4 y 1,2 g de NaOH en 96 ml de agua. Alternativamente, diluir 60 ml de solución $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ a 100 ml.

3.2.4 Solución estándar de KNO_3 .

Secar KNO_3 a 110 °C durante 2 horas y enfriar en el desecador. Pesar con precisión 9 a 10 g. de KNO_3 dentro de 0,1 mg, disolver en agua y diluir a 1 litro. Calcular la concentración exacta de NO_3^- mediante la siguiente relación:

$$\text{ug NO}_3^-/\text{ml} = \text{g. de KNO}_3^- \times 10^3 \times \frac{62,01}{101,10}$$

Esta solución se mantiene estable durante 2 meses sin preservantes bajo condiciones de laboratorio.

3.2.5 Solución Eluyente, 0,003 M NaHCO_3 /0,0024 M Na_2CO_3 .

Disolver en agua a 1,008 g. NaHCO_3 y 1,018 g. Na_2CO_3 y diluir a 4 litros. También se pueden usar otros eluyentes con la capacidad para resolver el ión nitrato del sulfato y otras especies presentes.

3.2.6 Muestras de auditoría de aseguramiento de calidad.

Igual que en el Método CH-7, sección 3.3.9. Cuando se pidan muestras de auditoría se debe especificar que se encuentren dentro del rango de concentración apropiado para el Método CH-7D.

4.0 Procedimiento.

4.1 Muestreo.

Igual que para el Método CH-7C, sección 4.1.

4.2 Recuperación de muestra.

Igual que para el Método CH-7C, sección 4.2

4.3 Preparación de muestra para análisis.

Anotar el nivel del líquido en el recipiente de la muestra y determinar si hubo pérdida de muestra durante su traslado. Si ocurrió una considerable filtración, se puede determinar el volumen perdido con la diferencia entre los niveles de solución inicial y final y este mismo valor se puede usar para corregir el resultado analítico. Trasladar cuantitativamente los contenidos a un matraz volumétrico de 1 litro y diluir al volumen.

Se puede comenzar con la preparación de la muestra 36 horas después de su recolección. Este período de tiempo es necesario para asegurar que todo el NO_2^- se convierta en NO_3^- . Tomar una alícuota de 50 ml. de la muestra y blanco y transferirlas a matraces Erlenmeyer de 250 ml. Poner barras agitadoras magnéticas. Ajustar la velocidad de agitación a la velocidad más alta que sea posible sin perder solución. Agregar H_2O_2 5 % en incrementos de aproximadamente 5 ml, utilizando una pipeta de 5 ml. Cuando ha desaparecido el color de KMnO_4 , dejar que

el precipitado decante y examinar el líquido sobrenadante. Si el líquido es transparente, entonces la adición de H_2O_2 es completa. Si el color persiste, añadir más H_2O_2 , agitando, hasta que el líquido sobrenadante sea incoloro. (NOTA: Mientras más rápida sea la velocidad de agitación, menor volumen de H_2O_2 se requiere para eliminar el $KMnO_4$.) Transferir cuantitativamente la mezcla al embudo Buchner que contiene un papel filtro Whatman GF/C (o similar) y filtrar el precipitado. El embudo Buchner debe poseer una tubería de teflón de 90 mm. de largo. Esta modificación minimiza la posibilidad de aspirar solución de la muestra durante la filtración. Filtrar la mezcla en un matraz de filtrado de 500 ml. Lavar 4 veces el material sólido con agua. Cuando se ha completado la filtración, se debe lavar el tubo de teflón y transferir cuantitativamente el filtrado a un matraz volumétrico de 250 ml. y diluir al volumen. La muestra y blanco están listas para el análisis de NO_3^- .

4.4 Análisis de muestras.

Se recomiendan las siguientes condiciones cromatográficas: solución eluyente de 0,003 M $NaHCO_3$ /0,0024 M Na_2CO_3 , (3.2.5), rango de escala total 3 μ MHO; alicuota de muestra, 0,5 ml; velocidad de flujo, 2,5 ml/min. Estas condiciones deben entregar un tiempo de retención de NO_3^- de aproximadamente 15 minutos (Fig. 7D-1).

Establecer una línea base estable. Inyectar una muestra de agua y detectar la presencia de NO_3^- en el cromatograma. Si el NO_3^- está presente, se debe repetir el procedimiento de inyección/carga de agua una 5 veces. Enseguida volver a inyectar una muestra de agua y observar el cromatograma.

Cuando el NO_3^- no está presente, el instrumento está listo para ser usado. Inyectar los estándares de calibración. Luego inyectar muestras y un blanco. Repetir la inyección de los estándares de calibración (para compensar cualquier desviación en la respuesta del instrumento). Medir la altura del peak de NO_3^- o área del peak y determinar la

concentración de la muestra con la curva de calibración.

4.5 Análisis de auditoría.

Igual que en el Método CH-7, sección 4.4.

5.0 Calibración.

5.1 Sistema de medición de gas seco (DGM).

5.1.1 Calibración inicial.

Igual que en el Método CH-6, sección 5.1.1. Para instrucciones detalladas sobre la realización de esta calibración, se sugiere consultar la sección 3.5.2 de la Cita 3 en la Bibliografía.

5.1.2 Revisión de la calibración post-muestreo.

Igual que en el Método CH-6, sección 5.1.2.

5.2 Termómetros para DGM y barómetro.

Igual que en el Método CH-6, sección 5.2 y 5.4 respectivamente.

5.3 Curva de calibración para el cromatógrafo de iones

Diluir un volumen dado (1 ml o más) de solución estándar de KNO_3 a un volumen conveniente con agua y usar esta solución para preparar estándares de calibración. Preparar al menos 4 estándares para cubrir el rango de las muestras analizadas. Usar pipetas para todas las adiciones. Hacer un barrido con los estándares según las instrucciones entregadas en la sección 4.4. Determinar la altura o el área del peak y graficar los valores individuales vs. la concentración en $\mu\text{gNO}_3/\text{ml}$. No se debe forzar la curva a través del cero. Dibujar una curva suave por los puntos. La curva debe ser lineal. Con esta curva lineal, se debe usar la regresión lineal para determinar la ecuación de calibración.

6.0 Cálculos.

Efectuar los cálculos, reteniendo al menos un decimal extra fuera de los datos obtenidos. Redondear las cifras después de los cálculos finales.

6.1 Volúmen de muestras.

Base seca, corregido a condiciones estándares. Igual que en el Método CH-7C, sección 6.1.

6.2 Total ug NO₂ por muestra.

Ecuación 7D-1

$$m = (S - B) \times 250 \times \frac{1000}{50} \times \frac{46,01}{62,01} = 371,0 (S - B)$$

Donde:

m = Masa de NO_x, como NO₂ en muestra, ug.

S = Análisis de muestra, ugNO₃⁻/ml.

B = Análisis de blanco, ugNO₃⁻/ml.

250 = Volúmen de muestra preparada, ml.

46,01= Peso molecular de NO₂⁻.

62,01= Peso molecular de NO₃⁻.

1000 = Volúmen total de solución de KMnO₄, ml.

50 = Alicuota de solución KMnO₄/NaOH, ml.

6.3 Concentración de muestras.

$$C = K_2 \frac{m}{V_{m(\text{std})}}$$

Donde:

C = Concentración de NOx como NO₂, base seca, mg/dscm.

K₂ = 10⁻³ mg/ ug.

V_{m(std)} = Volúmen de gas seco determinado por el medidor de gas seco, corregido a condiciones estándares, dscm.

6.4 Factores de conversión.

1 ppm NO = 1,247 mg NO/m³ a STP.

1 ppm NO₂ = 1,912 mg NO₂/m³ a STP.

1 pie³ = 2,832 X 10⁻² m³.

1000 mg = 1 g.

7.0 Control de Calidad.

Se especifican los procedimientos de control de calidad en las secciones 4.1.3 (precisión de velocidad de flujo) y 4.5 (precisión de análisis de auditoría) del Método CH-7C.

8.0 Bibliografía.

1. Margeson, J.h., W.J. Mitchell, J.C. Suggs, and M.R. Midgett. Integrated Sampling and Analysis Methods for Determining NOx Emissions at Electric Utility Plants. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. Journal of the Air Pollution Control Association. 32:1210-1215.1982.
2. Memorandum and attachmen from J.H. Margeson, Source Branch, Quality Assurance Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, to The Record, EPA.

March 30, 11983. NH₃ Interference in Methods 7C and 7D.

3. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Volume III-Stationary Source Specific Methods. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. Publication N° EPA-600/4-77-027b. August 1977.
4. Margeson, J.H., et al. An Integrated Method for determining NOx Emissions at Nitric Acid Plants. Manuscript submitted to Analitical Chemistri. April 1984.

9.0 Bibliografía utilizada para la proposición del Método.

Method 7D. "Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources - Alkaline Permanganate Ion Chromatographic Method". USEPA. Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app. A. Revised, july 1990.

Libro de Metodologías
Aprobadas

Código : Método CH-7D
Revisión: 1
Fecha : Enero 1998
Pagina : 11 de 11