

DETERMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO (NO_x) EN EFLUENTES INDUSTRIALES. COMPARACION METODOS EPA - 7 y ASTM.

Quaderns
d'enginyeria

J.C. Asensi Sempere (*)

5(1984)1 p.15-27

Resumen: Se comparan los métodos EPA-7 y ASTM D-1608 de determinación de óxidos de nitrógeno en emisiones en fuentes estacionarias, mediante la técnica estadística de análisis de la varianza.

Summary: The EPA-7 and ASTM D-1608 Methods of Nitrogen oxide emissions - from stationary sources are compared using the statistical technique of variance analysis.

1.- INTRODUCCION

La emisión de la atmósfera de óxidos de nitrógeno (NO_x) producidos por procesos de combustión y por algunos procesos químicos, se suelen medir por el métodos del ácido fenildisulfónico.

Este método es manual y de muestreo casi instantáneo, como se puede ver en el apartado 2.1.

Los métodos de muestreo continuo de NO_x han sido desarrollados en los últimos años. En la actualidad el de mayor empleo como método continuo es el quimiluminiscente (12).

El método del ácido fenildisulfónico, es ya un método clásico. Se empleó primeramente en la determinación de nitratos en agua por Chamot y otros autores (12) (13). Posteriormente fue adoptado para la medida de óxidos de nitrógeno en el aire por Cook (14) (12). Los métodos EPA-7 (6) y ASTM D-1608 (1) que se comparan en este trabajo se basan ambos en el empleo del ácido fenildisulfónico, pero utilizan una metodología general diferente y dan resultados finales distintos.

* Dr. Ingeniero Industrial. Dpto Química Fundamental E.T.S.I.I. Valencia

Al objeto de comparar ambos métodos se realizaron mediciones en industrias que poseían focos emisores de óxidos de nitrógeno a la atmósfera.

2.- DETERMINACION DE EMISIONES DE OXIDO DE NITROGENO MEDIANTE EL ACIDO FENILDISULFONICO

2.1. Descripción del método de muestreo y análisis

Excepto el N_2O , los óxidos de nitrógeno (óxido nítrico NO ; dióxido de nitrógeno y tetróxido de nitrógeno NO_2 y N_2O_4 ; nieblas de nítrico HNO_3 y ácido nitroso HNO_2) se determinan conjuntamente como NO_x y se refieren a cantidad total como NO_2 . La determinación se efectúa absorbiendo éstos en una disolución compuesta comúnmente de H_2SO_4 y H_2O_2 (de composiciones 1 ml de H_2O_2 del 3% con 100 ml de H_2SO_4 (3+997), o bien con 3 ml de H_2O_2 para gases residuales muy concentrados en NO_x) (1) (2) (3) (6).

La toma de muestras se realiza mediante una pequeña sonda de vidrio unida a un matraz esférico de unos 2 litros en el que previamente se ha hecho el vacío hasta unos 75 mm. de Hg y el cual contiene 25 ml. de solución absorbente (1) (6) (3).

El muestreo dura unos 15 segundos. Es conveniente agitar el matraz colector después de la captación del gas, durante 3 minutos aproximadamente para favorecer la absorción, dejándose a continuación en reposo de 16 (tiempo mínimo aconsejado) (3) a 24 horas para completar el proceso, por el que los óxidos de nitrógeno se transforman en ácido nítrico (*).

La solución resultante se neutraliza y evapora a sequedad tratándose luego con ácido 1-fenol 2-4 disulfónico e hidróxido amónico. En la Figura 1, se puede ver el tren de muestreo de NO_x (1) (6) (3).

(*) Para un tiempo de 28,7 h. según Margolis y Driscolls se puede recuperar un 97% de nitrato (3).

Las reacciones químicas producidas por el empleo de este método son: (2)



Los nitratos forman con el ácido fenildisulfónico, derivados nitrados amarillos muy sensibles en medio alcalino que se valora colorimétricamente a 410 milimicras. El método ASTM indica que se mida a 400 nm. En general el rango óptimo de longitudes de onda es de 400 a 415 milimicras. Mediante un barrido espectral se comprobó que el máximo de absorbancia en nuestras mediciones se obtenía para 405 milimicras.

Este tipo de muestreo debe utilizarse con el óxido nítrico, dado que al ser un gas relativamente inerte y con solubilidad limitada las técnicas habituales que usan borboteadores producen resultados muy pobres (12).

Por la naturaleza del método (muestreo casi instantáneo), es preciso tomar diversas mestras, para obtener un valor promedio representativo.

Discernir los distintos óxidos de nitrógeno por este método manual, no es factible pero puede lograrse mediante técnicas cromatográficas (12).

Una vez calculadas las absorbancias de las muestras se llevan a mgr de NO_2 (mediante curva o factor de calibrado obtenida a partir de patrones *). Se calcula el volumen de gas seco de muestra en condiciones normales y se da la concentración resultante en base seca, como mgr/ Nm^3 o bien como ppm (partes por millón) en volumen de NO_2 .

(*) La preparación de patrones está descrita tanto en el método EPA como en el ASTM.

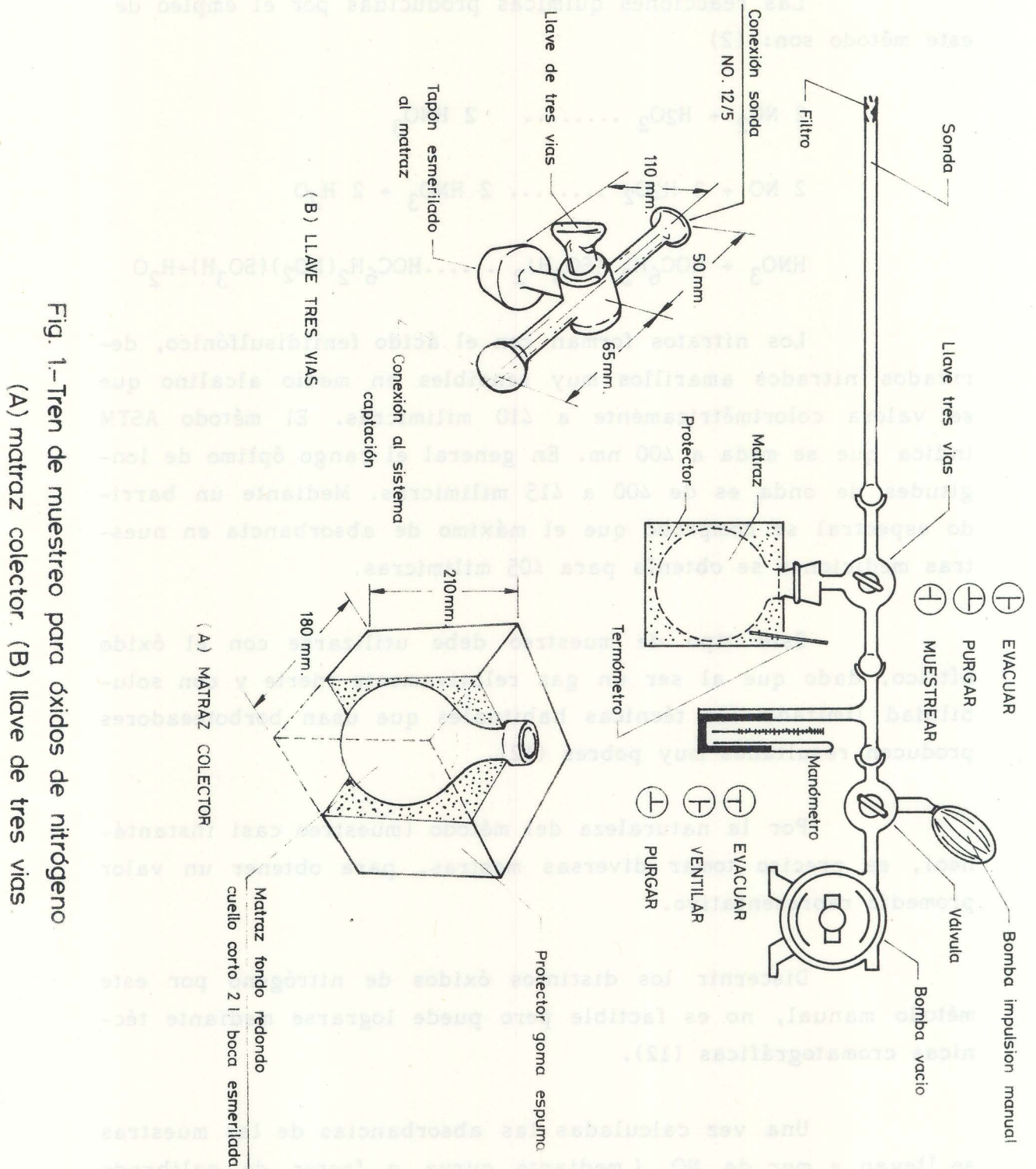


Fig. 1.-Tren de muestreo para óxidos de nitrógeno
 (A) matraz colector. (B) llave de tres vias.

2.2. Campo de aplicación e interferencias

Con este método se puede medir en el rango de 2 a 400 mg de NO_x como NO_2 por m^3 de gas seco en condiciones estándar con dilución previa de la muestra (Método EPA-7) (6), mientras que según lo indicado en el método ASTM el rango abarca desde 5 hasta varios miles de ppm en volumen (en general de 30 a 3000 ppm, es decir de 4 a varios miles de mgr por m^3 seco de gas en condiciones estándar) (1). La precisión que se suele alcanzar es del 5%. La precisión para concentraciones inferiores a 5 ppm es muy limitada (3).

Interfieren en la determinación y deben eliminarse previamente los aniones NO_3^- , NO_2^- , Cl^- y CO_3^{2-} , así como sustancias orgánicas nitrogenadas que producirían resultados por exceso. La presencia de SO_2 interfiere al consumir parte del H_2O_2 de la disolución absorbente que puede quedar en un nivel inadecuado para la reacción con los óxidos de nitrógeno, dando por tanto resultados por defecto (1) (2) (6).

Este procedimiento debe usarse para gases efluentes que no contengan ningún otro gas ácido o básico (principalmente CO_2). Esto raramente sucede en la práctica (12), y sin embargo este método es el recomendado por la EPA para fuentes de combustión donde es previsible la presencia de CO_2 y SO_2 en los efluentes, esto será evidentemente una fuente de error. Un estudio detallado acerca de la precisión y exactitud del método puede verse en el punto 14 del método ASTM (1).

3. EXPRESION DE LOS RESULTADOS

El método EPA-7 (6) y ASTM (1) no dan los mismos resultados ya que utilizan un método distinto de cálculo para los volúmenes en base seca del gas de muestra. Los volúmenes y concentraciones resultantes se calculan del siguiente modo:

a) Método ASTM (1)

$$V_c = (V_f - V_a) (P_{ab} - P_w) \frac{273,16}{760} T_r$$

$$V_c = 0,36 (V_f - V_a) (P_{ab} - P_w) T_r$$

ppm de NO_x como

$$\text{NO}_2 \text{ en C.N.} = (2,24 \cdot W \cdot 10^6) / 46 \cdot V_c = \frac{486,96 \times W \times 10^3}{V_c}$$

mgr de NO_x como NO₂

por m³ en C.N. = ppm × 2,05

V _c	Volumen recolectado del gas en ml. C.N.
V _f	Volumen del matraz de muestreo en ml. a temperatura ambiente
V _a	Volumen solución absorbente, 25 ml
P _{ab}	Presión Absoluta en el matraz después de la absorción en mm Hg
P _w	Presión de vapor de agua a temperatura del matraz (temperatura ambiental) después de la absorción, en mm. Hg.
T _r	Temperatura absoluta después de la absorción en el matraz, °K.
W	Cantidad de NO _x como NO ₂ en mgr leídos de la curva calibrado para una absorbancia dada A, teniendo en cuenta los factores de dilución.
46	Peso fórmula de NO ₂ .
2,05	Factor de conversión de ppm a mgr/m ³ N.

b) Método EPA-7 (6)

$$V_{acn} = \frac{273,16}{760} (V_f - 25) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$$

$$V_{acn} = 0,3594 (V_f - 25) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$$

$$C = \frac{m}{v_{acn}} \times 10^3 \text{ Concentración de NO}_x \text{ como NO}_2 \text{ en mgr/Nm}^3$$

ppm de NO_x como

$$\text{NO}_2 \text{ en C.N.} = \frac{C}{205}$$

V _{acn}	Volumen muestra base seca en condiciones normales, ml.
25	Volumen solución absorbente, ml.
P _f	Presión absoluta después de la absorción, mm Hg.
P _i	Presión absoluta antes de la absorción, mm Hg.
T _f	Temperatura absoluta en el matrz después de la absorción, °K.
T _i	Temperatura absoluta en el matraz antes de la absorción, °K.
273,16	Temperatura absoluta en condiciones normales, °K.
760	Presión absoluta en condiciones normales, mm Hg.
m	Masa de NO _x como NO ₂ en microgramos leídos en curva de calibrado para la absorción A, teniendo en cuenta los factores de dilución.

En el método ASTM, no se considera el volumen de gas residual y en el EPA-7, no se tiene en cuenta el efecto de presión de vapor del agua de la disolución absorbente, ni el volumen de NO_x frente al total por ser éste muy pequeño. De este modo el volumen calculado por el método ASTM es mayor que el obtenido por el EPA-7, como lo confirman los resultados experimentales. Por lo anteriormente dicho se puede considerar que el volumen v_{acn} (según EPA-7) está mejor estimado que el V_c (según ASTM) (*).

(*) A nuestro juicio el Método EPA determina mejor el volumen final de gas seco, ya que es mayor el efecto del gas residual que el del vapor del agua.

Consecuencia de todo lo expuesto, se obtienen diferencias entre los valores de concentraciones, que resultan mayores por el método EPA-7 que por el ASTM.

La cantidad de contaminante se puede determinar por uso de la curva de calibrado (ASTM) (1) o ajustando una recta por mínimos cuadrados (EPA-7) (6) para obtener su pendiente que transforma las lecturas de absorbancias de las muestras en microgramos de NO_2 .

Las diferencias en las concentraciones resultantes disminuyen cuanto más parecidos son los volúmenes V_c (ASTM) y V_{acn} (EPA-7), cosa que ocurre cuando la diferencia $T_f - T_i$ es pequeña y cuando mejor sea el vacío inicial en el matraz de muestreo, que hace que p_i sea más próximo a p_w .

4. COMPARACION DE LOS METODOS DE MUESTREO

Al objeto de comprobar, si las diferencias entre los valores obtenidos en ambos métodos eran significativas, se aplicó el método de análisis de la varianza (9) (10) a los resultados de las medidas efectuadas durante varios días en dos focos distintos de una empresa petroquímica.

En nuestro caso usaremos un modelo con tres factores, a saber: Método, Muestra y Día, teniendo en cuenta que el factor Muestra es jerárquico al factor Día. La representación de este modelo jerárquico o anidado es:

$$X_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k(j) + \epsilon_{ijk}$$

siendo:

X_{ijk} variable aleatoria que representa la concentración observada de NO_x .

μ Media general poblacional

α_i

Parámetros que mide el efecto de la variante i del factor método como media para el conjunto de las variantes j y k de los factores día y muestra.

 β_j

Parámetro que mide el efecto de la variante j del factor día como media para el conjunto de las variantes i y k de los factores método y muestra.

 $\gamma_{k(j)}$

Parámetro que mide el efecto de la variante K del factor muestra como media para la variante j del factor día.

 ϵ_{ijk}

Representa la variabilidad residual debida a todos los factores no controlados y que se supone tiene distribución $N(0, \sigma)$.

La disposición de cálculos se da en el cuadro I:

C. Muestras (k) Metodo (i) A

		M1	M2		
B. Dias (j)	D ₁	m ₁		T _{.11}	T _{.1}
		m ₂		T _{.12}	
		m ₃	T _{.jk}	T _{.13}	
		---		--	
		m _l		--	
					T _{.j}
	D ₂	m _{l+1}		T _{.2l+1}	T _{.2}
		m _{l+2}		T _{.2l+2}	
		m _{l+3}		T _{.2l+3}	
		----		-----	
		m _n		T _{.2n}	
		T ₁₀₀	T ₂₀₀	T _{...}	
		T _{i ..}			

El cuadro resumen de análisis completo de la varianza es el siguiente (cuadro II)

CUADRO II

Origen de la varianza (OV)	Suma cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Cuadrado medio (CM)	Parametro estimado (F)
Metodo	$Q_A = \frac{\sum T_{i...}^2}{n_i} - CT$	$GL_A = a' - 1$	$\frac{Q_A}{GL_A}$	$\frac{CM_A}{CM \text{ Residual}}$
Dias	$Q_B = \frac{\sum T_{.j.}^2}{n_{.j.}} - CT$	$GL = b' - 1$	$\frac{Q}{GL_B}$	$\frac{CM_B}{CM_C}$
Muestras dentro de dias	$Q_C = \frac{\sum T_{.jk}^2}{n_{.jk}} - \frac{\sum T_{.j.}^2}{n_{.j.}}$	$GL = c - b'$	$\frac{Q_C}{GL_C}$	$\frac{CM_C}{CM \text{ Residual}}$
Residual	Q_{Residual}	$GL_R = GL_T - GL_A - GL_B - GL_C$	$\frac{Q_R}{GL_R}$	—
Total	$Q_{\text{Total}} = \sum x_{ijk}^2 - CT$	$GL_T = n - 1$	—	—

n: número total de observaciones = n...

a': número total de Métodos

b': número total de días de Muestreo

c': número de muestras en un día

c = b' x d

$$CT = T_{...} \bar{X}_{...} = \frac{T_{...}^2}{n_{...}}$$

$$\bar{X}_{...} = \frac{\sum X_{ijk}}{n}$$

$$Q_{\text{Residual}} = Q_{\text{Total}} - Q_A - Q_B - Q_C$$

Las distintas T hacen referencia a las sumas de los elementos que indican sus subíndices.

5. CONCLUSIONES

El Test de hipótesis para comprobar si existen diferencias significativas, se hace por comparación entre las F estimadas y las calculadas de tablas para los mismos grados de libertad y para el nivel de significación que se establezca.

La aplicación de los principios anteriores a los dos focos emisores de la planta estudiada para un nivel de significación del 95% dió para uno de ellos diferencias significativas entre métodos, entre días y en muestras dentro de días, y para el otro diferencias significativas entre métodos, y muestras dentro de días, pero no entre días.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) American Society for Testing and Materials. A.S. T.M. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS GASEOUS FUELS, COAL AN COKE; ATMOSPHERIC ANALYSIS. Part. 26. Philadelfia, Pa., 1979.
- (2) Stern, A.C. AIR POLLUTION.- Academic Press. New York (1968).
- (3) Brenchley, Turley and Yarmac. INDUSTRIAL SOURCE SANPLING, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann. Arbor, Michigan (1973).
- (4) Cramer, H. METODOS MATEMATICOS DE ESTADISTICA.- Editorial Aguilar, S.A., Madrid, 1960.
- (5) ATMOSPHERIC EMISSION FROM NITRIC ACID MANUFACTURING PROCESSES. Environmental Health Series. Air Pollution. National Center for Air Pollution Control. Cincinatti. Ohio. USA 1966.
- (6) Enviromental Protection Agency. STANDARS OF PERFORMANCE FOR NOW STATIONARY SOURCES.- Protection of Environment. Vol. 36 (1971) Vol. 42 (1977).
- (7) Service de la Protection de l'Environnement. METHODES DE REFERENCE NORMALISEES EN VUE D'ESSAIS AUX SOURCES FIXES. Direction Générale de la lutte contre la pollution Atmosférique. Ministere de l'Environnement, Ottawa, Rapport EPS 1-AP-1974-1.

- (8) Li, J.R. STATISTICAL INFERENCE, Vol. I y II Edwards Brothers, Inc. Ann. Arbor, Michigan, 1964.
- (9) Snedecor, George, W. y Cochran, Willian, G. METODOS ESTADISTICOS. Ed. CECSA, 2ª Edición Castellana, Méjico, 1974.
- (10) Rios, S. METODOS ESTADISTICOS. 2ª Edición. Ediciones del Castillo, Madrid, 1977.
- (11) Leithe, W. THE ANALYSIS OF AIR POLLUTANTS. Ann Arbor. Humphrey Science Publishers, pag. 11 y 177-180, 1970.
- (12) Strauss, V. AIR POLUTION CONTROL. Ed. Wiley, Interscience, 1972.
- (13) E.M. Chamot, D.S. Pratt, and H.W. Readfield, j. Amer Chem. Soc. 31, 922, (1909); 32, 630 (1910); 33, 336 (1911).
- (14) W.A. COOK, Amer. J. Pub. Health 26,80 (1936)
F.A. Patty and G.M. Petty, J. Ind. Hyg. Toxicol. 25, 361 (1943).
W. E. Gill. Amer. Ind. H.g. Ass, 21, 87 (1960).
- (15) COCHRAN, W.G., COX, G.M., "Diseños experimentales", Ed Trillas, México 1974.