

Tema 8: Medidas de contaminación atmosférica II

- 8.1 Métodos de referencia
- 8.2 Medida de dióxido de azufre
- 8.3 Medida de ozono y oxidantes totales
- 8.4 Medida de monóxido de carbono
- 8.5 Medida de óxidos de nitrógeno
- 8.6 Medida de compuestos orgánicos volátiles

8.1 Métodos de referencia

- Son los establecidos por las autoridades ambientales para establecer los niveles de concentración de un determinado contaminante
- A efectos legales, definen la concentración del contaminante que miden
- Son métodos patrón, con respecto a los cuales se comprueba la eficiencia de otros métodos
- Para que un método de análisis llegue a ser catalogado como método de referencia ha de ser:
 1. Preciso y exacto
 2. Robusto
 3. Sin interferencias (específico)

CA: Tema 8

2

Métodos de referencia

	Unión Europea	EPA (EEUU)
SO ₂	Fluorescencia ultravioleta	Método West-Gaeke (espectrofotometría)
NO _x	Reacción con ozono + quimiluminiscencia	
ozono	Espectrofotometría ultravioleta	Reacción con etileno + quimiluminiscencia
CO	Infrarrojo no dispersivo (NDIR)	
Partículas (PM ₁₀)	Captación en filtro + determinación gravimétrica	
Plomo	Captación en filtro + absorción atómica	
COV	Ionización en llama (FID)	

CA: Tema 8

3

8.2 Medida de dióxido de azufre

1. Fluorescencia ultravioleta
2. Método West-Gaeke (espectrofotometría)
3. Quimiluminiscencia + cromatografía de gases
4. Infrarrojo no dispersivo (NDIR)
5. Otros métodos: Captación + cromatografía iónica, sensor de masa

CA: Tema 8

4

Medida de SO₂ por fluorescencia ultravioleta

Se ilumina la muestra con luz ultravioleta (214 nm) y las moléculas de SO₂ emiten luz de fluorescencia (Tema 3) en el visible (350 nm):

Fluorescencia

fente → muestra → monocromador → detector

214 nm (absorción), 350 nm (emisión)

La intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de SO₂: $I = K C$

CA: Tema 8 5

Medida de SO₂ por el método de West-Gaeke

También llamado método de la pararosanilina

- Burbujeo de la muestra a través de una solución de tetracloromercurato de sodio (24h)
- Reacción con pararosanilina: formación de un compuesto intensamente coloreado
- Medida de la absorbancia de la muestra por espectrofotometría visible

SO₂ → HgCl₄⁻² → HgSO₃Cl₂⁻² → Complejo metilsulfónico+pararosanilina (548 nm)

CA: Tema 8 6

Medida de SO₂ por cromatografía de gases + quimiluminiscencia

Se hace reaccionar el SO₂ con hidrógeno a alta temperatura para formar azufre molecular excitado:

$$H_2 + 2 SO_2 \rightarrow S_2^* + 4 H_2O$$

Detector fotométrico de llama

aire, H₂ → componentes separados procedentes de columna de cromatografía de gases

monocromador → Tubo fotomultiplicador (detector)

El azufre excitado vuelve al estado fundamental emitiendo radiación visible ($\lambda=394 \text{ nm}$)

$$S_2^* \rightarrow S_2 + h \nu$$

Intensidad emitida: $I = \Phi \frac{dC}{dt} \propto C_{SO_2}^2$

CA: Tema 8 7

Medida de SO₂ por infrarrojo no dispersivo (NDIR)

Dos haces de luz infrarroja se hacen pasar por sendas celdas que contienen respectivamente la muestra y una cantidad conocida de SO₂ (referencia). A continuación ambos haces pasan por celdas con SO₂ puro. La diferencia de intensidad de radiación IR entre ambos haces se traduce en una diferencia de presión. Esta diferencia de presión se correlaciona directamente con la cantidad de SO₂ presente en la muestra

Fuente de IR → Divisor de haz → Cortador rotatorio de haz → Celda de referencia → Celda de muestra → SO₂ → Sensor de diferencias de presión

Al medir presiones en lugar de intensidades de radiación los equipos son muy robustos

CA: Tema 8 8

8.3 Medida de ozono y oxidantes totales

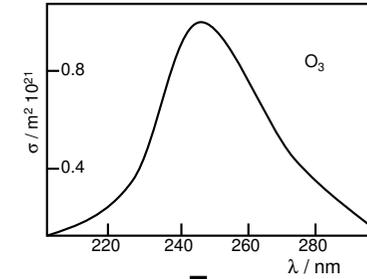
1. Absorción ultravioleta
2. Reacción con yoduro + espectrofotetría
3. Reacción con etileno + quimiluminiscencia

CA: Tema 8

9

Medida de ozono por absorción en el ultravioleta

El O₃ absorbe fuertemente en el ultravioleta (Tema 4)



Medición a 254 nm

Ley de Lambert-Beer

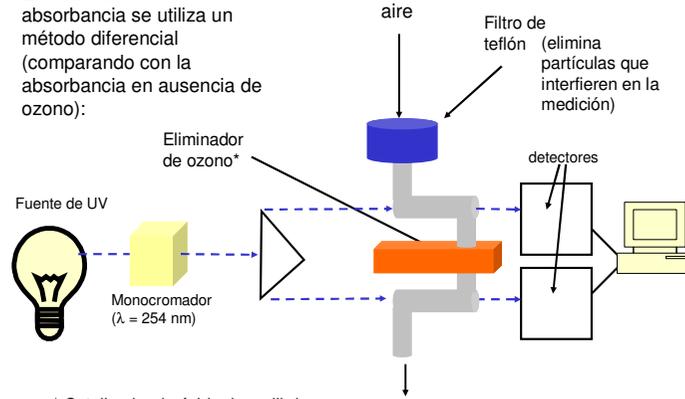
$$A = \sigma L C$$

CA: Tema 8

10

Medida de ozono por absorción en el ultravioleta (II)

En la medida de la absorbancia se utiliza un método diferencial (comparando con la absorbancia en ausencia de ozono):

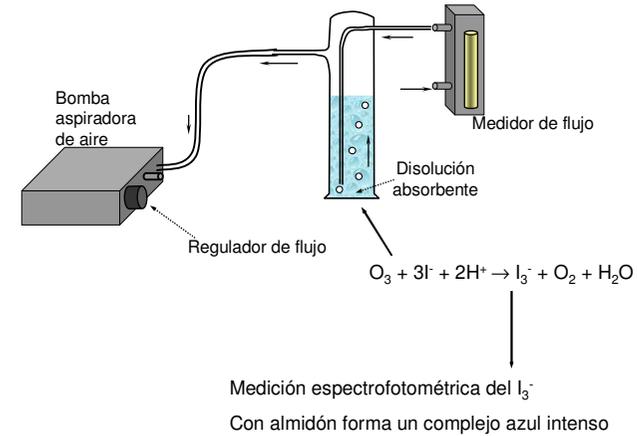


* Catalizador de óxido de molibdeno

CA: Tema 8

11

Medida de ozono y oxidantes totales por reacción con yoduro



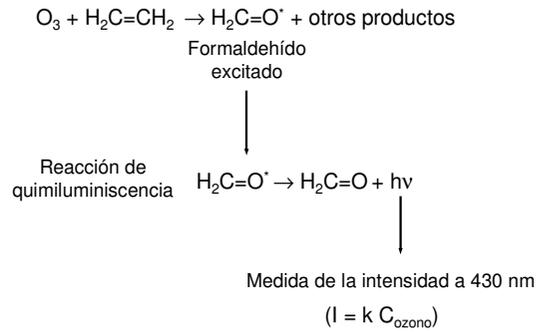
Medición espectrofotométrica del I₃⁻

Con almidón forma un complejo azul intenso

CA: Tema 8

12

Medida de ozono por reacción con etileno y quimiluminiscencia

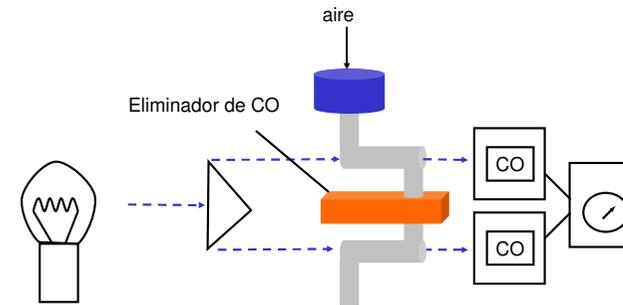


CA: Tema 8

13

8.4 Medida de monóxido de carbono

1. Infrarrojo no dispersivo (NDIR) apto para monitoreo
2. Cromatografía de gases



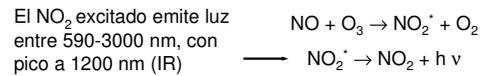
CA: Tema 8

14

8.5 Medida de óxidos de nitrógeno

Reacción de ozono + quimiluminiscencia

Determinación de NO: reacción con ozono y formación de NO₂ excitado



$$I = K C_{NO}$$

Para determinar NO₂ y los NO_x totales se descompone previamente el NO₂ por fotodisociación con luz ultravioleta (Tema 5) :

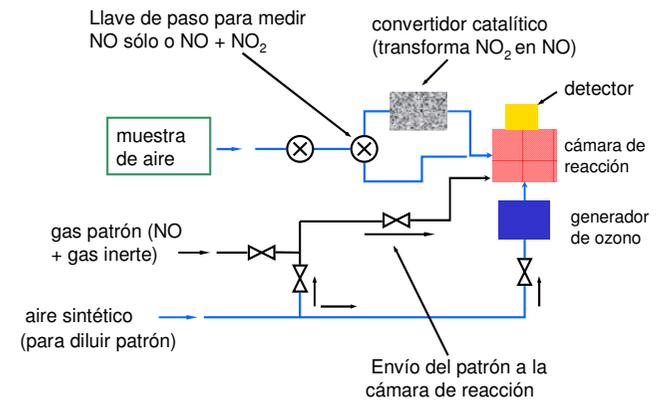


o por catálisis heterogénea (siguiente diapositiva)

CA: Tema 8

15

Determinación de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia (II)



CA: Tema 8

16

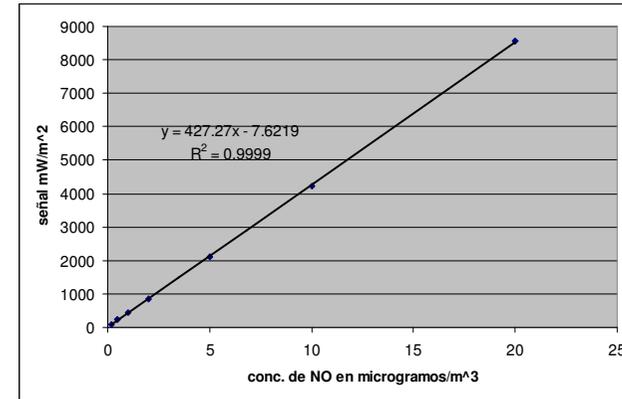
Ejemplo T8.1: El análisis de una muestra de aire de la que se ignora su contenido en NO_x se efectúa por el método de la quimiluminiscencia. Haciendo pasar un flujo de aire de 500 ml/min. directamente a la cámara de reacción se obtiene una lectura en el detector de 321 mW/m². Cuando el flujo de aire se hace previamente pasar por el convertidor catalítico la lectura que se obtiene es 958 mW/m². Con el objetivo de obtener la concentración de NO_x en aire se utiliza un patrón de NO de 100 µg/m³. El paso directo del patrón a la cámara de reacción con un flujo de 500 ml/min satura la señal, por lo que se opta por diluirlo con aire sintético. Se prueban con distintas relaciones de flujo en ml/min. Los resultados son:

Patrón	aire sintético	señal (mW/m ²)
100	400	8560
50	450	4232
25	475	2105
10	490	838
5	495	428
2.5	497.5	231
1	499	88

¿Cuál es la concentración de NO y NO₂ en aire?

CA: Tema 8

17



CA: Tema 8

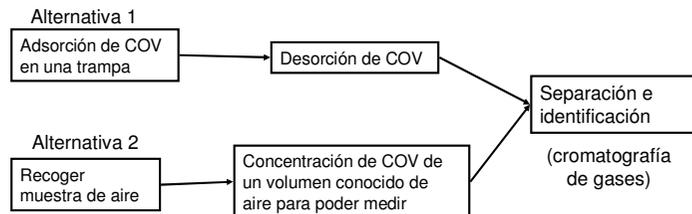
18

8.6 Medida de compuestos orgánicos volátiles

Etano, cloruro de vinilo, acetileno, benceno, octano, acetona, etc...

Se definen como compuestos de punto de ebulción < 250 °C (a 1 atm)

ESQUEMA GENERAL DE MEDIDA

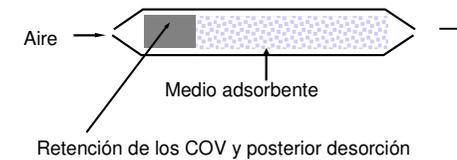


CA: Tema 8

19

Adsorción de COV en trampas

Se hace pasar aire a través de un medio adsorbente adecuado, dependiendo de los compuestos buscados



Algunos materiales para trampas:

- Tenax (polímero) —> COV no polares y punto de eb. alto
- Carbón activado —> COV no polares y punto de eb. bajo-medio
- Sílice activada —> Aminas y COV polares

CA: Tema 8

20

Ventajas e inconvenientes de la trampas de COV

Ventajas:

- Son pequeñas y transportables
- Pueden diseñarse para eliminar interferencias, tales como H₂O
- Concentran la muestra en la misma etapa de muestreo

Inconvenientes:

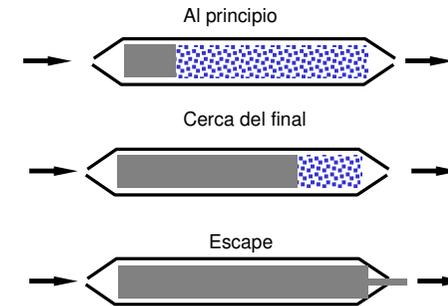
- No retienen todos los COV con la misma eficiencia
- Pueden contaminar la muestra

CA: Tema 8

21

Adsorción de COV en trampas: volumen de escape

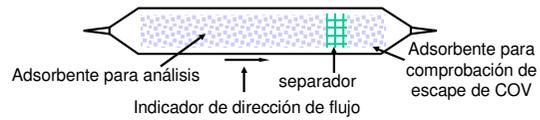
Toda trampa de COV tiene un volumen máximo de adsorción por encima del cual ya no se retiene más analito. Superado el límite de escape la determinación deja de ser cuantitativa.



CA: Tema 8

22

Volumen de escape (II)



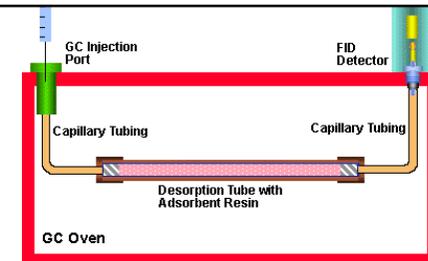
Adsorción en etapas:



CA: Tema 8

23

Medida del volumen de escape



Calculation of Breakthrough Volume (Bv)

$$Bv = \frac{RT \times \text{Flow}}{WA}$$

$Bv = \text{Breakthrough Volume}$
 $Bs = Bv \times 0.5$
 $Bf = Bv \times 2.0$
 Liters of Gas to Elute Analyte through Resin Bed Per Gram of Adsorbent Resin (liters/gram)
 $Bv = \text{Breakthrough Volume}$
 $RT = \text{Retention Time}$
 $\text{Flow} = \text{Carrier Flow (l/min)}$
 $WA = \text{Adsorbent Weight (gr)}$



CA: Tema 8

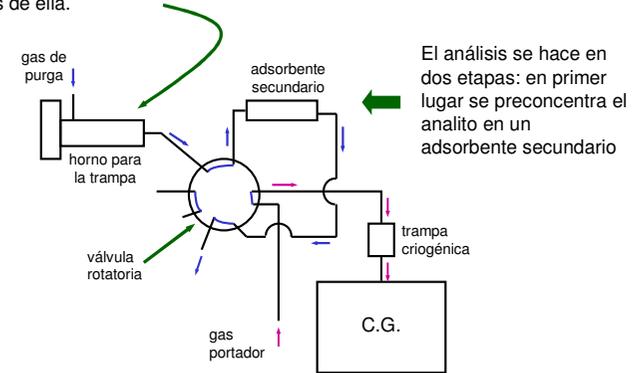
24

Determinación del volumen de escape

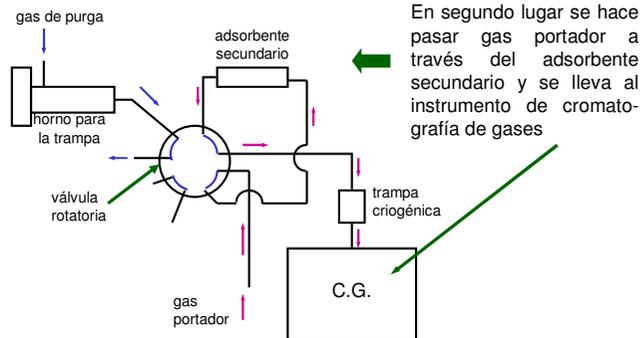
Ejemplo T8.2: Se está probando un nuevo adsorbente para el muestreo de benceno en aire ambiente. Dos mL de un patrón de 10 mL/m³ se hacen pasar por una trampa que contiene dicho adsorbente. Diez litros de aire limpio se hacen fluir por la trampa después del patrón. Posteriormente el benceno se desorbe y se determina por C.G. Por comparación del área del pico cromatográfico del benceno con el de un patrón, se comprueba que se recupera el 40% del benceno. Al repetir el experimento con 6 L de aire se recupera el 98%. ¿Qué límites de volumen de escape podemos deducir de este experimento?

Desorción Térmica de COV: primera etapa

El método de la desorción térmica recupera el analito adsorbido sometiendo la trampa a una temperatura predeterminada mientras se hace pasar un gas inerte a través de ella.



Desorción Térmica de COV (2)



→ De esta manera se consigue una muestra más concentrada para su análisis por cromatografía de gases

Desorción térmica automatizada



Portamuestras



Volumen de escape, en L/g, en Carbotrap

Azul: vol. esc. > 10 L/g (adsorción), rojo < 0.010 L/g (desorción)

Temperatura	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320
Methane	0.015	0.009	0.005	0.003	0.002	0.001											
Ethane	0.028	0.017	0.009	0.005	0.003	0.002	0.001										
Propane	0.12	0.07	0.04	0.023	0.012	0.007	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001						
Butane	0.8	0.42	0.22	0.13	0.075	0.04	0.021	0.012	0.007	0.005	0.003	0.002	0.001				
Pentane	13.0	5.89	2.5	1.2	0.5	0.22	0.11	0.06	0.03	0.017	0.009	0.005	0.003	0.002	0.001		
Hexane	200	79.9	30.0	12.0		5	2	0.716	0.322	0.138	0.062	0.03	0.02	0.01	0.007	0.004	0.003
Heptane	1,200	450	180	70.0	30.0	12.0	5	2	0.7	0.33	0.13	0.07	0.04	0.02	0.01	0.007	0.004
Octane	22,000	7,500	2,500	900	330	110	40.0	14.0	5	1.7	0.6	0.27	0.14	0.07	0.04	0.02	0.01
Nonane	220,000	70,000	25,000	9,000	3,000	1,000	380	120	42.0	17.0	6	2	0.59	0.23	0.12	0.06	0.03
Decane	3M	1M	330,000	112,000	40,000	13,000	5,000	1,700	600	200	40.0	12.0	4.1	1.3	0.5	0.19	0.09
Undecane	9M	3M	1M	300,000	100,000	30,000	12,500	5,000	1,400	600	200	65.0	20.0	6.5	2.5	0.8	0.35
Dodecane	23M	8M	3M	1M	330,000	110,000	40,000	15,000	5,000	1,700	600	200	70.0	24.0	8	3	0.86

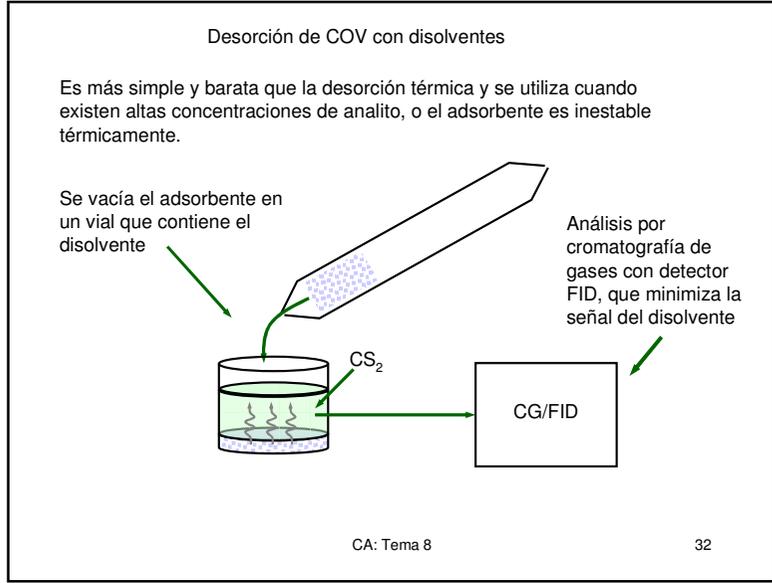
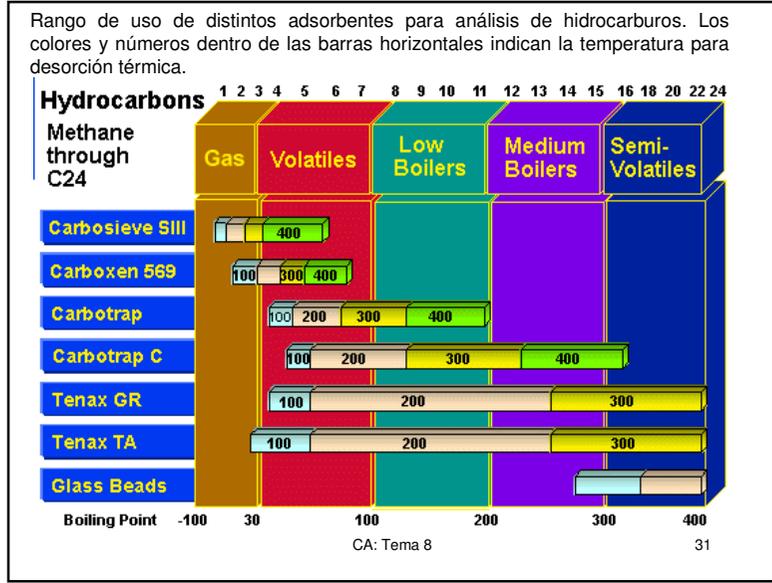
Temperatura	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320
Methanol	0.600	0.250	0.110	0.050	0.020	0.010	0.005	0.004	0.002	0.001	0.001						
Ethanol	1.20	0.550	0.250	0.110	0.050	0.025	0.012	0.007	0.004	0.003	0.002	0.001					
1-Propanol	8.00	3.20	1.40	0.600	0.240	0.103	0.049	0.023	0.012	0.007	0.004	0.003	0.002	0.001			
1-Butanol	80.0	30.0	11.0	4.50	1.80	0.675	0.300	0.120	0.053	0.024	0.014	0.009	0.006	0.004	0.003	0.002	0.001
1-Pentanol	230	100	40.0	17.0	7.00	2.50	1.10	0.500	0.190	0.087	0.043	0.022	0.014	0.009	0.006	0.004	0.003
Hexanol	650	300	120	50.0	23.0	10.0	4.00	1.70	0.700	0.350	0.180	0.079	0.046	0.023	0.014	0.009	0.007
Heptanol	2,000	900	400	200	80.0	36.0	17.0	8.00	3.50	1.70	0.750	0.350	0.16	0.080	0.039	0.024	0.014
Octanol	7,000	3,000	1,500	700	300	140	60.0	27.0	12.0	6.00	2.70	1.30	0.600	0.250	0.123	0.070	0.040
Nonanol	33,000	15,000	6,500	3,000	1,200	600	250	100	45.0	20.0	9.00	4.00	1.80	0.860	0.400	0.190	0.094
Decanol	66,000	30,000	13,000	6,000	2,500	1,200	500	200	90.0	40.0	18.0	8.00	3.20	1.80	0.900	0.400	0.200

CA: Tema 8 29

Ejemplo T8.3: Queremos analizar los siguientes VOC en aire a 20 °C: pentano, hexano, hexanol y pentanol.

- ¿Puede realizarse la captación con una trampa adsorbente de carbotrap?
- si no fuera así ¿podríamos captar eficientemente estos compuestos a alguna otra temperatura con el mismo adsorbente?
- En caso de que pueda realizarse la captación, ¿a qué temperatura deberíamos realizar la desorción para análisis por CG?

CA: Tema 8 30



Trampas para el muestreo pasivo

En este caso, no se necesita bomba, el aire circula por difusión.

El análisis se efectúa en el laboratorio.

También existen variantes con un indicador que permite hacer una estimación muy aproximada de la conc.



Ventajas: bajo precio, permite monitorizar en muchos más puntos

Inconvenientes: solo determina contaminación media sobre periodos de tiempo de 1 semana a varios meses.

CA: Tema 8

33

Medida de COV por recogida directa de un volumen de aire

Recipientes para muestreo de aire:

Acero inoxidable

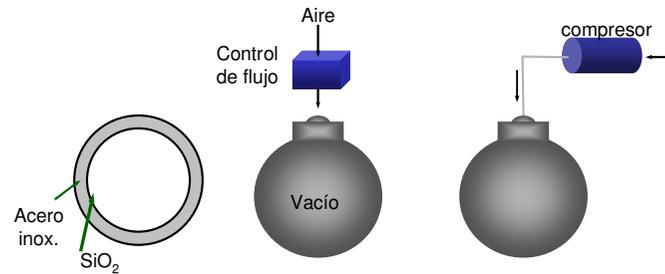
Recipiente a presión



CA: Tema 8

34

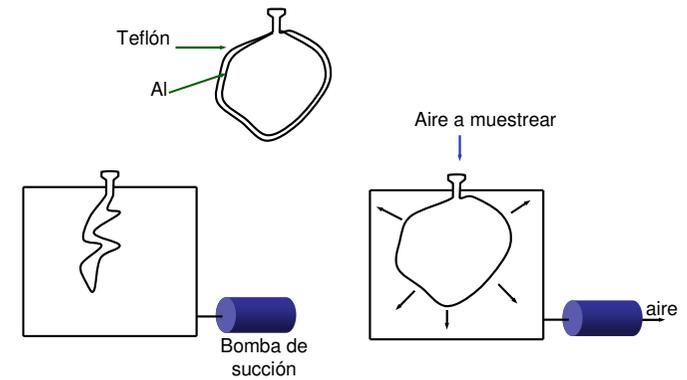
Recogida de la muestra:



CA: Tema 8

35

Recogida de muestra en bolsas de teflón:



CA: Tema 8

36

