

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
2934:1998**

**EMISIÓN DE FUENTES FIJAS.
DETERMINACIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO
DE AZUFRE. MÉTODO DEL TORINO**

(1^{ra} Revisión)



PRÓLOGO

La presente norma sustituye totalmente a la Norma Venezolana COVENIN 2934-92, fue elaborada de acuerdo a los lineamientos del Comité Técnico de Normalización **CT25 Ambiente**, por el Subcomité Técnico **SC2 Aire**, y aprobada por FONDONORMA en la reunión del Consejo Superior No. 98-09 de fecha 14/10/98.

En la elaboración de esta Norma participaron las siguientes entidades: MARNR, Minera Loma de Níquel, M.S.A.S., SIDOR, CAVECON, OTEPI, INTEVEP, PROCESA, 3A, E.A.A-C.A.

**NORMA VENEZOLANA
EMISIÓN DE FUENTES FIJAS.
DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
DE DIÓXIDO DE AZUFRE.
MÉTODO DEL TORINO**

**COVENIN
2934:1998
(1^{ra} Revisión)**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana establece un método que utiliza peróxido de nitrógeno/perclorato de bario/torino para la determinación de la concentración del dióxido de azufre emitido por procesos de combustión e industriales con cantidades despreciables de trióxido y ácido sulfúrico. Es aplicable desde 3,4 mg de dióxido de azufre por m³ para períodos de muestreo de 20 min, a un flujo de 1,0 l/ min.

Basado en cálculos teóricos, la concentración límite superior para muestras de 20 l es alrededor de 93.300 mg/m³.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Esta Norma es completa.

3 INTERFERENCIAS

Las posibles interferencias son amonio libre, cationes solubles en agua y fluoruros. Los cationes y fluoruros son removidos mediante filtros de lana de vidrio y burbujeador de isopropanol y por lo tanto no afectan el análisis de dióxido de azufre. Cuando las muestras son tomadas de una corriente gaseosa con una alta concentración de niebla metálica muy fina (tal como la de equipos de control), debe usarse un filtro de fibra de vidrio, para remover la interferencia de cationes.

3.1.1 El amonio libre interfiere reaccionando con el dióxido de azufre para formar partículas de sulfito reaccionando con el indicador. Esto se puede saber conociendo el proceso y notando si existen partículas de materia blanca en la sonda y en el burbujeador de isopropanol.

4 RESUMEN DEL MÉTODO

La muestra gaseosa se extrae del punto de muestreo de la chimenea. La niebla de ácido sulfúrico, incluyendo trióxido de azufre y dióxido de azufre, es separada cuando se hace pasar por burbujeadores que contengan por separado soluciones de alcohol isopropílico y agua oxigenada. La fracción de dióxido de azufre se mide por el método de titulación con bario/torino.

5 APARATOS

5.1 Muestreo

5.1.1 Tren de Muestreo (Véase figura 1).

5.1.1.1 Sonda de vidrio borosilicato o de acero inoxidable de aproximadamente 6 mm de diámetro interno, con un sistema de calentamiento para prevenir condensación de agua y un filtro para remover partículas y niebla de ácido sulfúrico. Un tapón de lana de vidrio es un filtro satisfactorio.

5.1.1.2 Burbujeadores e impingers. Un burbujeador midget con extremo de vidrio poroso medio con un empaque de lana de vidrio borosilicato o de cuarzo colocado en su tope superior, (véase figura 1) y tres midget impingers de 30 ml. El burbujeador y los midget impingers deben ser conectados en serie con conectores de vidrio libres de fuga. Se debe usar grasa de silicona para prevenir fugas.

5.1.1.3 Lana de vidrio de borosilicato o cuarzo.

5.1.1.4 Grasa insoluble en acetona, estable al calor.

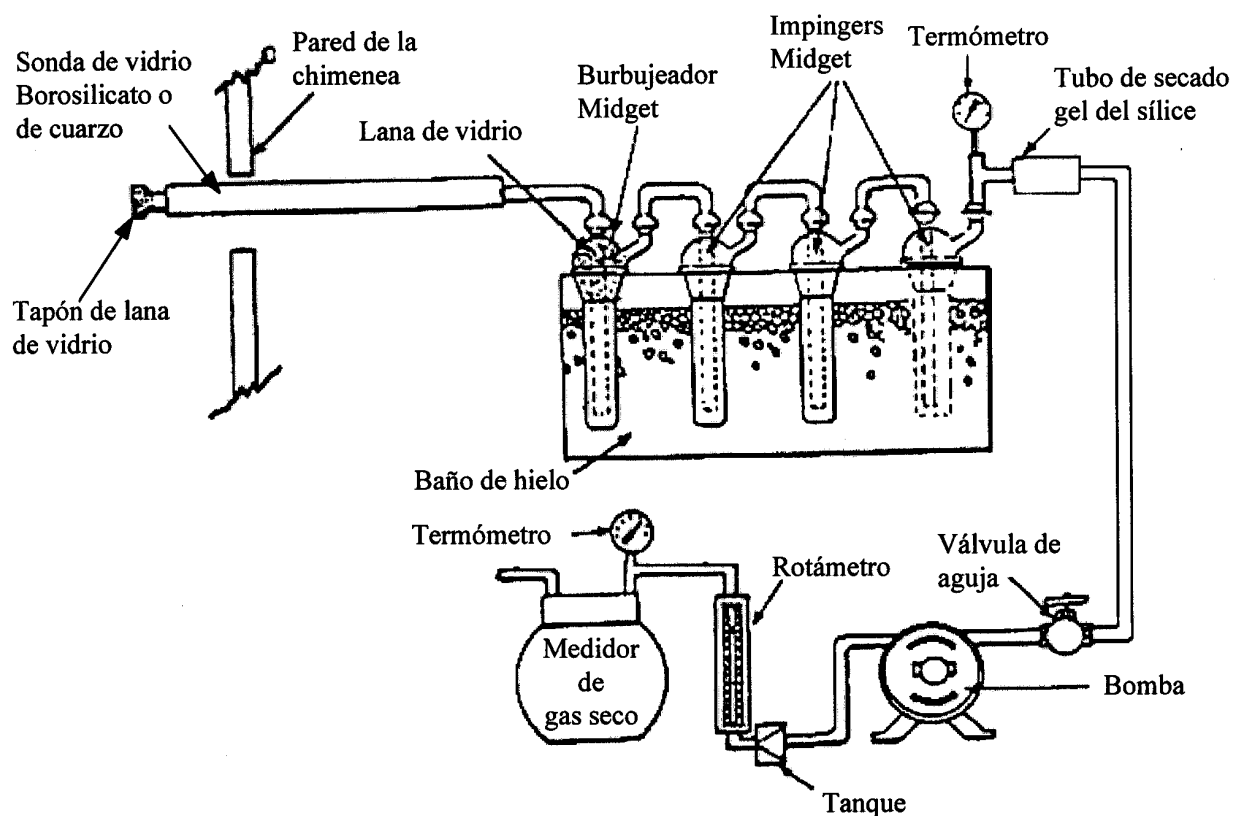


Figura 1. Tren de muestreo para dióxido de azufre (SO₂)

5.1.1.5 Medidor de temperatura, capaz de medir temperaturas de gases en el tren de muestreo con una apreciación de 1°C (2°F).

5.1.1.6 Tubo secante. Tubo empaquetado, con sílica gel de 6 mesh a 16 mesh con indicador de humedad o equivalente, para secar la muestra gaseosa y proteger el medidor y la bomba.

La sílica gel debe ser secada a 175°C (350°F) durante dos horas, previo a su uso.

5.1.1.7 Válvula de aguja para regular el flujo de la muestra de gas.

5.1.1.8 Bomba de muestreo. De diafragma o equivalente para pasar el gas a través del tren de muestreo. Si la bomba es de diafragma, se instala un pequeño reservorio entre la bomba y el rotámetro para disminuir el efecto de pulsación de la bomba sobre el rotámetro.

5.1.1.9 Rotámetro o equivalente capaz de medir un flujo cercano a 1000 cm³/min dentro del 2% del flujo seleccionado.

5.1.1.10 Medidor de volumen. Medidor de gas seco utilizado para medir el volumen de gas muestreado con una exactitud igual o mayor al 98 %, previamente calibrado, equipado con un medidor de temperatura con rango de 2 °C (3,4°F).

5.1.1.11 Barómetro de mercurio, anaeroide u otro similar capaz de medir presión atmosférica dentro de 2,8 mmHg (0,1 pulg. Hg).

5.1.1.12 Medidor de vacío, capaz de medir 760 mmHg. (29,92 pulg.Hg).

5.2 Recuperación de la muestra

5.2.1 Dos envases de polietileno o vidrio de 500 ml.

5.2.2 Botellas de almacenamiento de polietileno de 100 ml para almacenar muestras del impinger (una por muestra).

5.3 Análisis

5.3.1 Pipetas volumétricas de 5 ml., 20 ml (una por muestra) y 25 ml.

5.3.2 Balones volumétricos de 100 ml (uno por muestra) y 1000 ml.

5.3.3 Buretas de 5 y 50 ml respectivamente.

5.3.4 Frascos Erlenmeyer de 250 ml (uno por cada muestra, blanco y estándar).

5.3.5 Frasco gotero de 125 ml, para agregar el indicador.

5.3.6 Cilindro graduado de 100 ml.

5.3.7 Espectrofotómetro para medir absorbancia a una longitud de onda de 352 nm.

6 REACTIVOS

A menos que se especifique lo contrario, debe utilizarse reactivos de grado para análisis y agua destilada desionizada.

6.1 Muestreo

6.1.1 Isopropanol, 80%. Se mezclan 80 ml de isopropanol con 20 ml de agua.

NOTA 1: Cada lote de isopropanol debe ser verificado para detectar impurezas de peróxidos agitando 10 ml de isopropanol con 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10% recién preparado, elaborando un blanco similarmente con 10 ml de agua destilada. Después de 1,0 min, se lee la absorbancia a 352 nm en un espectrofotómetro. Si la absorbancia excede a 0,1 se descarta el alcohol.

6.1.2 Peróxido de hidrógeno al 3%. Se diluye peróxido al 30% en agua en una relación 1:9 (V/V). Se requieren 30 ml por muestra. Debe prepararse diariamente.

6.1.3 Solución de yoduro de potasio al 10%. Se disuelven 10 g de yoduro de potasio en agua y se diluyen a 100 ml Se prepara cuando se necesite.

6.2 Recuperación de la muestra

6.2.1 Isopropanol al 80%, preparada de acuerdo al punto 6.1.1.

6.3 Análisis

6.3.1 Isopropanol grado analítico

6.3.2 Indicador torino (sal disódica de ácido 1 o-arsonofenilazo - 2 - naftol - 3, 6 - disulfónico). Se disuelven 0,20 g en 100 ml de agua.

6.3.3 Solución de perclorato de bario 0,010 N. Se disuelven 1,95 g de perclorato de bario trihidratado $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, en 200 ml de agua y se diluye a 1,0 l con isopropanol. Alternativamente, pueden ser usados 1,22 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en lugar de perclorato. Se estandariza como se indica en el punto 8.5.

6.3.4 Ácido sulfúrico estándar 0,010 N preparado a partir de una ampolla estándar concentrada o de un ácido para análisis previamente estandarizada.

7 PROCEDIMIENTO

7.1 Muestreo

7.1.1 Preparación del tren de muestreo. Se miden 15 ml de isopropanol 80% y se colocan en el burbujeador midget y 15 ml de peróxido de hidrógeno 3% en los dos midget impingers, se deja vacío el impinger final.

7.1.2 Se ensambla el tren de muestreo como se muestra en la figura 1. Se ajusta el calentador de la sonda a una temperatura suficiente para prevenir la condensación de agua. Se coloca hielo picado y agua alrededor del burbujeador e impingers.

7.2 Procedimiento de prueba de fugas

La prueba de fugas previo al muestreo es recomendable, sin embargo, es obligatorio realizarla después de la corrida. El procedimiento a seguir es el siguiente:

7.2.1 Se coloca un rotámetro (0-40 cm³/min) a la salida del medidor de gas seco y un medidor de vacío antes de la entrada de la bomba. Se coloca un tapón a la entrada de la sonda y se hace un vacío de 250 mmHg (10 pulgHg) con la válvula de ajuste. Se anota la tasa de flujo indicada en el rotámetro; si ésta no excede el 2% del promedio de la tasa de muestreo, el ensayo se considera aceptable.

NOTA 2: Se libera cuidadosamente el tapón de la entrada de la sonda antes de apagar la bomba.

7.2.2 Se sugiere que las pruebas de fugas de la bomba se realicen antes y después del muestreo. Si se realiza antes de la corrida se procede según lo descrito anteriormente.

7.2.3 Para verificar la existencia de fuga de la bomba se procede como sigue: Se coloca un medidor de vacío en la entrada del tubo de secado o de la bomba y se hace un vacío de 250 mmHg (10 pulg Hg), se tapa la salida del medidor de flujo y en ese momento se apaga la bomba. El vacío debe permanecer durante 30 segundos.

7.3 Captación de la muestra

7.3.1 Se registra la lectura inicial del medidor de gas seco y la presión barométrica. Antes de comenzar el muestreo, se coloca la punta de la sonda en el punto de muestreo, se conecta la sonda al burbujeador y se activa la bomba. Se ajusta el flujo de la muestra para una tasa constante de aproximadamente 1,0 l/min en el rotámetro.

7.3.2 Se mantiene esta tasa constante ($\pm 10\%$) durante toda la corrida, se toman lecturas de temperatura cada 5 minutos en el medidor de gas seco y a la salida del impinger y de flujo del rotámetro.

7.3.3 Se agrega más hielo durante la corrida para mantener la temperatura de los gases a la salida del último impinger en 20°C (68°F) o menos. Al terminar la corrida se apaga la bomba, se saca la sonda de la chimenea y se registran las lecturas finales.

7.3.4 Se hace la prueba de fugas como se explica en el punto 7.2 (obligatoria). Si se detecta fuga se descarta la corrida y se repite el muestreo. Se drena el baño de hielo y se purga la parte remanente de muestra contenida en el tren de muestreo, suministrando aire ambiental limpio a través del sistema durante 15 minutos a la tasa de muestreo.

7.4 Recuperación de la muestra

7.4.1 Se desconectan los impingers después de purgar. Se descarta el contenido del burbujeador midget. Se vierten los contenidos de los midget impingers en un envase de polietileno libre de fugas. Se enjuagan los tres midget impingers y sus conexiones entre ellos y se recuperan los lavados en el recipiente de polietileno. Se tapa el envase. Se marca en el envase el nivel de líquido recuperado. Se identifica el recipiente.

7.5 Análisis de la muestra

7.5.1 Se observa el nivel de líquido en el recipiente y se confirma si ha habido pérdidas durante su transporte desde el sitio de muestreo al laboratorio.

7.5.2 Se transfiere el contenido del recipiente a un balón aforado de 1000 ml y se enrasa a su volumen con agua.

7.5.3 Se mide una alícuota de 20 ml de esta solución en un Erlenmeyer de 250 ml. Se añade 80 ml de isopropanol al 100%, se enrasa y se añaden de dos a cuatro gotas de indicador torino y se titula a punto final rosado salmón usando perclorato de bario 0,010 N.

7.5.4 Se repite el procedimiento anterior y se promedian los volúmenes de titulación.

7.5.5 Se titula un blanco con cada serie de muestras.

7.5.6 Las titulaciones deben estar dentro del 1% a 0,2 ml.

NOTA 3: Durante el procedimiento se debe proteger la solución de perclorato de bario 0,010 N para evitar la evaporación.

8 CALIBRACIÓN

8.1 Sistema de medición

8.1.1 Calibración inicial. Antes de ser utilizado en el campo, se verifican las fugas del sistema de medición (tubo de secado, válvula de aguja, bomba, rotámetro y medidor de gas seco) de la siguiente manera:

8.1.1.1 Se coloca un medidor de vacío la entrada del tubo de secado (el que contiene sílica gel) y se hace un vacío de 250 mm Hg (10 pulg Hg), se cierra la salida del medidor de flujo y se apaga la bomba. El vacío debe permanecer estable durante 30 segundos. Cuidadosamente se libera el medidor de vacío antes de soltar la parte final del medidor de flujo.

8.1.1.2 Seguidamente, se remueve el tubo de secado y se calibra el sistema de medición (a la tasa de flujo especificada en el método) como sigue: Se conecta, apropiadamente un medidor de gas por vía húmeda (capaz de medir 1,0 litro por revolución) a la entrada del tubo de secado. Se hacen tres corridas independientes usando como mínimo 5 revoluciones del medidor de gas seco. Se calcula el factor de calibración Y (volumen del medidor de gas húmedo dividido entre el volumen del medidor de gas seco, ambos volúmenes ajustados a la misma presión y temperatura de referencia), para cada corrida y se promedian los resultados. Si cualquier valor de Y se desvía en más del 2% del promedio, el sistema no es aceptado para su uso. De lo contrario, se usa este promedio como factor de calibración.

8.1.2 Verificación de la calibración después del ensayo

8.1.2.1 Después de cada serie de ensayos de campo se verifica la calibración como en el punto 8.1.1 excepto para los siguientes casos:

- a) La prueba de fuga no va a ser hecha.
- b) Tres o más revoluciones del medidor de gas seco pueden ser usadas y,
- c) Son necesarias solamente dos corridas independientes.

Si el factor de calibración no se desvía en más de 5%, se recalibra el sistema de medición como en el punto 8.1.1 y para los cálculos se usa el factor de calibración (inicial o recalibración) que ofrezca el más bajo volumen de gas para cada corrida.

8.2 Termómetros. Se calibran contra termómetros de mercurio de vidrio.

8.3 Rotámetros. No necesitan ser calibrados sino limpiados y mantenidos de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

8.4 Barómetro. Calibrado con un barómetro de mercurio.

8.5 Solución de perclorato de bario. Se estandariza la solución de perclorato de bario contra 25 ml de ácido sulfúrico estándar al cual se le ha añadido 100 ml de isopropanol 100%.

9 CÁLCULOS

9.1 Se realizan los cálculos, reteniendo al menos una cifra decimal más allá de la requerida por el dato. Se redondea después del cálculo final.

9.2 Nomenclatura

CSO ₂ :	Concentración de dióxido de azufre, en base seca corregida a condiciones estándar, mg/m ³ (lb/pie ³)
N:	Normalidad del perclorato de bario titulante miliequivalentes/ml
Pbar:	Presión barométrica en el sitio de muestreo del medidor de gas seco mm Hg (pulg Hg)
Pestd:	Presión absoluta estándar, 760 mmHg (29,92 pulgHg)
Tm:	Temperatura absoluta promedio del medidor de gas seco, K (R)
Testd:	Temperatura absoluta estándar, 298 K (537 R)
Va:	Volumen de alícuota de muestra titulada, ml
Vm:	Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, corregido a condiciones estándar, m ³ (pie ³)
Vm estd:	Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, corregido a condiciones estándar, m ³ (pie ³)
Vsol:	Volumen total de solución en el cual la muestra de azufre está contenida, 100 ml
Vt:	Volumen promedio de perclorato de bario utilizado para titular la muestra, ml
Vtb:	Volumen de perclorato de bario utilizado para titular el blanco, ml
Y:	Factor de calibración del medidor de gas seco

Peso equivalente del dióxido de azufre: 32,03.

9.3 Volumen de gas seco, corregido a condiciones estándar.

$$V_{mestd} = V_m \cdot Y \cdot \left(\frac{T_{estd}}{T_m} \right) \left(\frac{P_{bar}}{P_{estd}} \right) = K_1 \frac{V_m \cdot Y \cdot P_b}{T_m}$$

donde:

$$K_1 = 0,3934 \text{ K/mmHg.}$$

$$K_1 = 17,948 \text{ R/pulgHg.}$$

9.4 Concentración de dióxido de azufre

$$CSO_2 = K_2 \frac{(V_t - V_{tb}) N \frac{V_{sol}}{V_a}}{V_m(estd)}$$

donde:

$$K_2 = 32,03 \text{ mg/meq (unidades métricas)}$$

$$K_2 = 7,061 \times 10^5 \text{ lb/meq (unidades inglesas).}$$

BIBLIOGRAFÍA

Método EPA 6 "Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources. 40 CFR Code of Federal Regulations, part 60, subpart A. 1988.

COVENIN
2934:1998

CATEGORÍA
B

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



I.C.S: 13.040

ISBN: 980-06-2222-5

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Emisión, dióxido de azufre, torino.