

Instrucción técnica

IT-ATM-08.4

Métodos no normalizados

Medida de compuestos orgánicos volátiles - COV



ÍNDICE

1. OBJETO.
2. ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN.
3. DEFINICIONES.
4. EQUIPOS.
5. DESARROLLO.
6. CÁLCULOS Y EXPRESIÓN DE RESULTADOS.
7. RESPONSABILIDADES.
8. REFERENCIAS.

1. OBJETO

El objeto de esta instrucción técnica es definir la sistemática para la realización de la toma de muestra de compuestos orgánicos volátiles (en adelante, COV) en focos de emisión, tales como los procedentes de procesos en los que se emplean disolventes.

2. ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El alcance incluye todos los focos de emisión de las instalaciones en las que se desarrollan actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera.

El ámbito de aplicación es la Comunidad Autónoma de Andalucía. Aplica a las instalaciones sujetas a inspecciones o tomas de muestras y ensayos realizados por Entidad Colaboradora en el desempeño de sus funciones, a los titulares de las instalaciones en la realización de los controles internos y a la Consejería de Medio Ambiente en su labor inspectora.

3. DEFINICIONES

A efectos de esta instrucción técnica, se entenderá como:

Emisión: Descarga continua o discontinua a la atmósfera de sustancias procedentes, directa o indirectamente, de cualquier fuente o foco susceptible de producir contaminación atmosférica

Foco de emisión: elemento o dispositivo a través del cual tiene lugar una descarga a la atmósfera de contaminantes atmosféricos, ya se produzca ésta de forma continua, discontinua o puntual y con origen en un único equipo o diversos equipos, procesos y o actividades y que puedan ser colectados para su emisión continua a la atmósfera.

Sitio de medida: Lugar en la chimenea o conducto de gas residual en el área del(los) plano(s) de medida, que consta de estructuras y equipo técnico, por ejemplo plataformas de trabajo, bocas de medidas, suministro de energía.

Medida: Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de un parámetro o mensurando. A efectos de esta instrucción técnica, la medida es realizada en un periodo de tiempo definido.

Parámetro o mensurando: magnitud particular sometida a medida. Es una propiedad cuantificable del gas residual sometido a medida

Muestra o medida: Conjunto de operaciones que tienen por finalidad determinar un valor de una magnitud. Pueden realizarse automáticamente (ensayo in situ). El valor de cada muestra se expresa como su valor medio, bien por ser un valor integrado o como la media de una serie de valores puntuales.

Compuesto orgánico volátil (COV): todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Se incluye en esta definición la fracción de creosota que sobrepase este valor de presión de vapor a la temperatura indicada de 293,15 K.

4. EQUIPOS

4.1. EQUIPOS NECESARIOS

Los materiales necesarios serán:

1. Línea de acero o teflón (teniendo en cuenta la limitación de uso por temperatura de este material, no utilizar en focos con temperatura superior a 200°C), teniendo en cuenta:
 - la línea de muestreo debe ser tan corta como sea posible.

-
- debe incluir un dispositivo filtrante directamente después de la sonda, para captar las partículas.
 - la línea de muestreo debe diseñarse para prevenir la condensación.
2. Tubo o cartucho de material adsorbente de COV. Este material se escogerá en función de la naturaleza de los compuestos a determinar y según las instrucciones que, al respecto, se indican en el punto DESARROLLO. En cuanto al tamaño del tubo, habrá de escogerse en función de la concentración de COV prevista. Normalmente se utilizarán los siguientes:
- 100/50 para bajas concentraciones (tipo NIOSH).
 - 400/200 para concentraciones medias (tipo S o L).
 - 300/750 para medias y altas concentraciones (tipo B/G).
3. Equipo de toma de muestra dotado de
- Unidad de aspiración dotada de:
 - Contador de gas con control de temperatura
 - Bomba y serpentín de refrigeración.
 - Sílica gel o cualquier otro material desecante para atrapar la posible humedad después del adsorbente.
 - Termómetro para controlar la temperatura en chimenea.
 - Barómetro para presión atmosférica.
-

- Borboteador de vástago corto para condensados.
- Borboteador pequeño de vástago largo para sílica después de adsorbente.

5. DESARROLLO

5.1. GENERALIDADES

El sitio de medida debe cumplir con los requisitos recogidos en las instrucciones técnicas IT-ATM-01 y IT-ATM-03, y debe realizarse en un momento adecuado, de acuerdo a lo definido en la IT-ATM-02; por tanto, se podrá muestrear en un punto o en rejilla en función del resultado de la determinación de la homogeneidad.

Una cantidad de gas, en unas condiciones determinadas, se hace pasar a través de un filtro y una sustancia adsorbente, en la cual quedan retenidos los compuestos a determinar.

Para facilitar su identificación y por tanto su retención y posterior cuantificación, los COV se pueden agrupar en las siguientes familias:

- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos
- Hidrocarburos aromáticos
- Hidrocarburos oxigenados (alcoholes, esteres, éteres, cetonas,...)
- Hidrocarburos clorados
- Hidrocarburos azufrados
- Terpenos

Se hace pasar un determinado volumen, a un caudal específico en función del compuesto a determinar (puede variar desde 0,05 l/min hasta 0,5 l/min), con el fin

de conseguir una velocidad de paso del aire determinada a través del adsorbente y por tanto garantizar un tiempo mínimo de residencia o de paso.

En el caso de que se quiera determinar la composición de un gas de una forma semicuantitativa, se utilizará un tubo de adsorción de Tenax[®] o cualquier mezcla de adsorbentes de amplio espectro. Todo ello, usando una bomba de bajo caudal.

Posteriormente, el tubo se somete a desorción para proceder a su analítica mediante cromatografía de gases (CG), seguida de un sistema de cualificación de compuestos (MS, FID, etc.). En el caso del MS se puede informar de los resultados obtenidos a partir de la librería (NIST), en el resto de composiciones del equipo, sólo se pueden cuantificar los compuestos para los que el equipo ha sido calibrado.

La elección del tenax para hacer un barrido de COV se debe a que éste es el adsorbente más apropiado para ello, según se indica en la tabla 1 y en la figura 1. El tenax es el compuesto más versátil, ya que adsorbe COV con un punto de ebullición entre 45°C y 250°C.

El tenax adsorbe compuestos orgánicos volátiles no polares. Es decir, posee una baja afinidad por el agua y todos los compuestos polares de cadena corta y, por tanto, no es apropiado para su captación.

Tabla 1. Adsorbentes más comunes.

Adsorbente sólido	Especificaciones	Afinidad por el agua	Aplicaciones
Sílica gel	hidróxido de sílice deshidratada	hidrofílico	VOC polares
Alúmina	óxido de aluminio	hidrofílico	VOC polares
Florisil		hidrofílico	VOC polares
Carbón activado		hidrofílico	VOC C6 y superiores
Tenax (TA, GR, GC)	óxido de poli-2,6-difenilfenileno	hidrofóbico	VOC
Porapak	resina macroreticular	hidrofóbico	
Amberlite XAD-2	resina poliaromática	hidrofóbico	SVOC
Ambersorb	tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofílico	
Carbotrap (B, C, F)	negro de carbono grafitizado	ligeramente hidrofílico	hidrocarburos C4 y superiores, PCB
Carbosieve S-II y S-III	tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofílico	compuestos orgánicos ligeros
Chromosorb 102 y 106	poliestireno divinilbenceno	hidrofóbico	
Thermosorb/N	mezcla de silicatos metálicos con inhibidor de nitrosación		Nitrosaminas
Thermosorb/A			aminas
Anasorb 747, CMS, 727		hidrofílico	cetonas, alcoholes, terpenos
Carboxenos 563, 564, 569, 1000, 1001, 1002 y otros		hidrofóbico	VVOC, hidrofluorocarbonos hidroclorofluorocarbonos

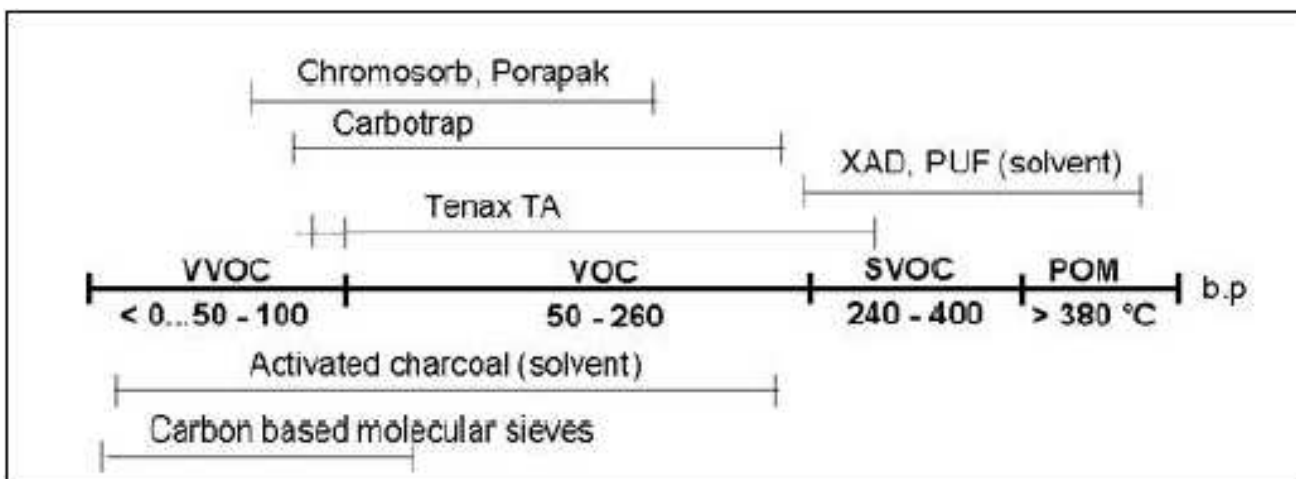


Figura 1. Adsorbentes según el punto de ebullición del compuesto a captar.

5.2. LIMPIEZA PREVIA

El material en contacto con la muestra previo a su captación, debe estar limpio, y debe acondicionarse en estufa a 150 °C durante al menos 1 hora.

5.3. MEDIDA

5.3.1. MONTAJE DEL TREN DE MUESTREO:

Conectar la sonda y el serpentín. El serpentín se coloca para inducir la condensación de parte de los COV y para reducir la humedad y la temperatura y evitar las posibles interferencias en la posterior retención en el adsorbente.

Hay que tener la precaución de colocar el serpentín de forma que se evite la retención de los condensados en su interior. Este serpentín se colocará previamente

al condensador (puede usarse un borboteador o similar). Éste estará situado en el interior del baño de hielo.

Para evitar la contaminación de la muestra por partículas de la chimenea, colocar lana de vidrio u otro material filtrante que no retenga los COV entre la sonda y el serpentín.

Unir la salida del condensador a la entrada del tubo de material adsorbente.

El tubo adsorbente debe estar colocado de forma vertical, para evitar canalizaciones, es decir, caminos preferentes, siendo el flujo en dirección descendente.

Las ampollas de adsorbente van provistas de dos secciones: una primera para analizar los COV y otra segunda posterior y en serie para asegurarnos que la primera parte no se ha saturado y no se ha superado el volumen de ruptura. Se considera que la primera parte se ha saturado o se ha superado el volumen de ruptura en un determinado compuesto si la cantidad retenida en la segunda sección es mayor del 10% de la cantidad total adsorbida (suma de la concentración obtenida en cada una de las dos secciones).

Justo después del adsorbente se colocará un termopar para verificar que la temperatura en este punto es menor de 20°C.

Conectar la salida a la entrada del segundo condensador, conteniendo aproximadamente entre 80 y 100 g de sílica gel para atrapar la posible humedad después del adsorbente.

Conectar las entradas y salidas de las camisas de refrigeración del serpentín a un circuito cerrado de recirculación de agua formado por una bomba de impulsión y un depósito de agua con hielo (puede ser el mismo baño de hielo que acoge los condensadores).

Conectar el último condensador, que contiene sílica gel, a la unidad de aspiración.

A la salida de la unidad de aspiración conectar un contador de gas provisto de sensores de temperatura de entrada y salida del gas.

Realizar una prueba de fugas, de tal manera que se cubra todo el tren de muestreo desde el extremo de la sonda hasta el contador, la fuga debe ser menor del 2% del caudal de muestreo.

5.3.2. TOMA DE MUESTRA:

Realizar la toma de muestra, utilizando para ello el tren de muestreo descrito anteriormente, aspirando entre 0,05 a 1 l/min durante 1 h teniendo en cuenta el tamaño utilizado y la cantidad de adsorbente. Generalmente puede considerarse un caudal de 0,2 l/min.

En función de la concentración de contaminante prevista, el muestreo puede ser de mayor o menor duración (y a mayor o menor caudal) para asegurarnos de que se puedan retener los COV y que el tubo de adsorbente no se sature o se supere el volumen de ruptura.

Se debe garantizar que la temperatura del agua de refrigeración en todo su recorrido sea inferior a 20°C

El rendimiento de retención del adsorbente aumenta al disminuir la temperatura del mismo, ya que disminuye la desorción del compuesto en el equilibrio adsorción-desorción que se produce.

5.3.3. RECUPERACIÓN DE LA MUESTRA:

Retirar el tubo con la muestra.

Tapar los extremos del tubo de adsorción con sus tapones.

Recuperar los condensados en un frasco de vidrio ámbar.

Lavar con la mínima cantidad de Metanol al 10% (máximo 100 ml) todo el material desde la sonda hasta la línea que une el condensador con el tubo adsorbente. Verter los lavados sobre el mismo frasco de vidrio opaco, teniendo la precaución de no dejar cámara de aire en su interior.

Después del muestreo, los tubos y los frascos conteniendo los lavados y condensados deben transportarse en un ambiente fresco y en la oscuridad, hasta su posterior envío al laboratorio para su análisis.

Para almacenamiento prolongado, los tubos deben almacenarse a una temperatura menor de 4 °C en un recipiente refrigerado.

6. CÁLCULOS Y EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

6.1. VOLUMEN DE GAS MUESTREADO

Se corrige el volumen de gas muestreado leído en el contador de gas seco, a condiciones normales, 0°C y 1013 mb, aplicando la siguiente ecuación:

$$V_V = V_m \cdot \frac{P_a}{T_c} \cdot \frac{T_N}{P_N}$$

Donde:

V_N : Volumen muestreado en C.N. (0°C, 1013 mb) (m^3N)

V_m : Volumen de gas muestreado en condiciones del contador. (m^3)

P_N : 1013 mbar

T_N : 273K

P_a : Presión atmosférica en mbar.

T_c : Temperatura del gas en el contador en K.

Entonces, la concentración de cada COV se calcula:

$$C_{COV} = \frac{M_{COV}}{V_N}$$

C_{COV} : Concentración del Compuesto Orgánico Volátil ($\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$).

M_{COV} : Masa de Compuesto Orgánico Volátil (mg). Dato obtenido del informe de ensayo aportado por el laboratorio.

V_N : Volumen muestreado de gas en m^3N .

7. RESPONSABILIDADES

Es responsabilidad del titular de la instalación adaptar sus sitios y secciones de muestreo para posibilitar la realización de las medidas de acuerdo a lo recogido en la presente instrucción técnica, así como en aquéllas a que se hace referencia.

8. REFERENCIAS

Method 18 "Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography". Ed. 1996. Code of Federal Regulations Title 40. U.S. Environmental Protection Agency Part.60.

OSHA 7 (organic vapours).

ASTM D 3686-95 Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapours (Activated Charcoal Tube Adsorption Method)

NTP-24: Toma de muestra de vapores de disolventes mediante adsorbentes sólidos. Normas de captación.