

METODO REFERENCIA PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓ
XIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA

ARQUIVO TECNICO



**SUPERINTENDÊNCIA
DE SANEAMENTO
AMBIENTAL**

Secretaria de Estado da Saude
Governo do Estado de S.Paulo

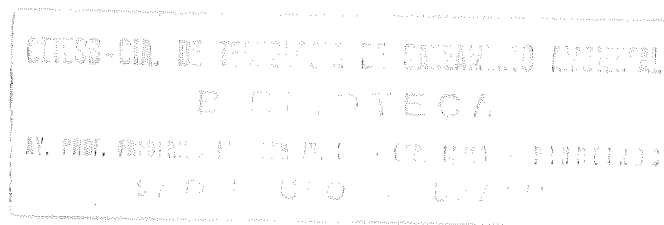
8303
G947m
005298



10306

005298

**METODO REFERENCIA PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓ
XIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA**



GRUPO DE TRABALHO

ENGR FERNANDO ARAUJO GUIMARÃES

**Diretor da Diretoria de
Controle da Poluição do
Ar - D-PAR**

QUIM. ROBERTO GODINHO

**Assistente do Diretor
da D-PAR**



SUPERINTENDÊNCIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

Class 88304
Lombo 5298

8303
B947m
005298

A P R E S E N T A Ç Ã O

De há longo tempo a Superintendência de Saneamento Ambiental - SUSAM, vem sendo solicitada no sentido de divulgar e padronizar métodos de amostragem e análise de poluentes atmosféricos. No entanto, antes de escolher alguns dentre os muitos métodos existentes esta Superintendência decidiu através do Centro Tecnológico da Diretoria de Controle da Poluição do Ar, estudar e testar cada um dos principais métodos recomendados, para só então sugerir e divulgar aqueles que apresentassem maior exatidão, melhor precisão, reprodutibilidade, especificidade e sensibilidade adequada dentro de razoáveis custos de equipamento, material de consumo e mão de obra.

Estes não são obviamente, os únicos métodos existentes, mas são aqueles recomendados pela "United States Environmental Protection Agency" publicados no Federal Register como métodos de referência e devidamente testados pela SUSAM.

Desta forma, espera-se que utilizados de forma adequada, seja a publicação destes métodos, útil para os que dela façam uso.

ENGO NELSON NEFUSSI
SUPERINTENDENTE DA SUPERINTENDÊNCIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - SUSAM

C. MÉTODO REFERÊNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGENIO NA
ATMOSFERA

SUMÁRIO

	Pág.
1. PRINCÍPIO E APLICABILIDADE	
1.1 - Princípio	1
1.2 - Aplicabilidade	1
2. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E SENSIBILIDADE	
2.1 - Faixa de Concentração	1
2.2 - Sensibilidade	1
3. INTERFERÊNCIAS	
3.1 - Interferência de Anidrido Sulfuroso	1
3.2 - Interferência de NO	1
4. PRECISÃO, EXATIDÃO E ESTABILIDADE	
4.1 - Precisão	2
4.2 - Exatidão	2
4.3 - Estabilidade	2
5. APARELHAGEM	
5.1 - Amostragem	2
5.2 - Análise	2
6. REAGENTES	
6.1 - Amostragem	3
6.2 - Análise	3
7. PROCEDIMENTO	
7.1 - Amostragem	4
7.2 - Análise	4

8. CALIBRAÇÃO E EFICIÊNCIA

8.1 - Amostragem	4
8.2 - Curva de Calibração	5
8.3 - Eficiência	5

9. CÁLCULOS

9.1 - Amostragem	5
9.2 - Cálculo de Concentração de NO ₂ em µg NO ₂ /m ³	5

LISTA DE FIGURAS

C 1 - Aparelhagem de Amostragem	6
---------------------------------------	---

10. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	7
------------------------------------	---



C - Método Referência para a Determinação de Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera

I - PRINCÍPIO E APLICABILIDADE

- 1.1 - O dióxido de nitrogênio é coletado borbulhando-se o ar em uma solução de hidróxido de sódio-arsenito de sódio, formando-se uma solução estável de nitrito de sódio¹. O íon nitrito formado, em seguida, reage com ácido fosfórico, sulfanilamida e N-1-naftiletile nodiamina dicloridrato, formando-se um composto colorido que é determinado colorimetricamente.
- 1.2 - O método é aplicável para amostragens de 24 horas no campo e posterior análise no laboratório.

2 - FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E SENSIBILIDADE

- 2.1 - A faixa de concentração do método está entre 0,02 e 2 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ - (a lei de Beer é seguida nesta faixa). Acima de 2,0 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$, deve-se fazer diluições. Usando-se 50 ml de reagente absorvente e uma vazão de 200 cm^3/min , durante 24 horas, o método permite determinar concentrações de NO_2 entre 5 e 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,003 e 0,4 ppm).
- 2.2 - Uma concentração de 0,04 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ produz uma absorbância de 0,02 com celas de 1 cm.

3 - INTERFERÊNCIAS

- 3.1 - A interferência do dióxido de enxofre, na formação do composto colorido, é eliminada convertendo-o a íon sulfato com peróxido de hidrogênio antes da análise².
- 3.2 - Foi observada uma pequena interferência positiva de NO, em concentrações de NO_2 acima de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, quando a relação NO: NO_2 é 3:1 ou maior. Estudos mostraram que em concentrações altas de NO e NO_2 , o NO pode aumentar a resposta em NO_2 de 3 a 15%³.

4 - PRECISÃO, EXATIDÃO E ESTABILIDADE

- 4.1 - Um desvio padrão relativo de 5% a 6% pode ser esperado em concentrações de NO_2 de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, baseado em análises automatizadas em atmosferas padrões. A precisão, provavelmente, seria diferente em análises feitas manualmente.
- 4.2 - EXATIDÃO - Não se dispõe de dados.
- 4.3 - As amostras são estáveis por 6 semanas, no mínimo.

5 - APARELHAGEM

5.1 - AMOSTRAGEM - Ver figura C1.

5.1.1 - DISPOSITIVO DE CONTROLE DE VAZÃO - Pode ser uma agulha hipodérmica, devidamente calibrada, que mantenha uma vazão de, aproximadamente, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. A agulha deve ser protegida por um filtro membrana colocado entre o frasco protetor e a agulha. Trocar o filtro depois de coletar 10 amostras.

5.1.2 - BOMBA DE VÁCUO - Capaz de manter uma pressão de, no mínimo, 0,6 atm na vazão desejada.

5.1.3 - MATERIAL PARA CALIBRAÇÃO - Um medidor de vazão para vazões de aproximadamente, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, um cronômetro e um "wet test" (1 l/revolução).

5.2 - ANÁLISE

5.2.1 - BALÕES VOLUMÉTRICOS - 50, 100, 200, 250, 500, 1000 ml.

5.2.2 - PROVETA - 1000 ml.

5.2.3 - PIPETAS - Volumétricas de 1, 2, 5, 10, 15 ml, graduadas de 2 ml (0,1 ml).

5.2.4 - TUBOS DE ENSAIO.

5.2.5 - ESPECTROFOTÔMETRO OU COLORÍMETRO - Capaz de medir absorbâncias a 540 m μ .

6 - REAGENTES

6.1 - AMOSTRAGEM

6.1.1 - REAGENTE ABSORVENTE - Dissolver 4,0 g de hidróxido de sódio em água destilada, adicionar 1 g de arsenito de sódio e diluir para 1000 ml com água destilada.

6.2 - ANÁLISE

6.2.1 - SULFANILAMIDA - Dissolver 20,0 g de sulfanilamida em 700 ml de água destilada. Adicionar, agitando, 50 ml de ácido fosfórico concentrado (85%) e diluir para 1000 ml. Esta solução é estável por 1 mês, se refrigerada.

6.2.2 - NEDA - Dissolver 0,5 g de N-1-naftil-etilenodiamina dicloridrato (NEDA) em 500 ml de água destilada. Esta solução é estável por 1 mês, se refrigerada e protegida da luz.

6.2.3 - PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO - Diluir 0,2 ml de peróxido de hidrogênio 30% para 250 ml com água destilada. Esta solução pode ser usada por um mês, se protegida da luz.

6.2.4 - SOLUÇÃO PADRÃO DE NITRITO - Dissolver uma quantidade tal de nitrito de sódio dessecado em água destilada e completar o volume para 1000 ml, de tal maneira que a solução contenha 1000 μ g NO₂/ml. A quantidade de nitrito de sódio a ser utilizada é calculada da seguinte forma:

$$m = \frac{1,500}{p} \times 100$$

m = massa de NaNO₂, g

p = pureza do NaNO₂, porcentagem

1,500 = fator de conversão de NO₂ para NaNO₂

7 - PROCEDIMENTO

7.1 - AMOSTRAGEM - Monte o sistema mostrado na figura C1. Coloque exatamente 50 ml de reagente absorvente no borbulhador. Retire o funil conecte um medidor de vazão e determine a vazão inicial (Q_1). Se a vazão inicial for menor que 95% do valor de calibração, verifique se não há vazamento e troque o filtro, se necessário. Retire o medidor de vazão e recoloque o funil. Faça uma amostragem de 24 horas e determine a vazão no fim do período (Q_2).

7.2 - ANÁLISE - Acerte o volume da solução do borbulhador para 50 ml, adicionando água destilada. Pipete 10 ml da amostra para um tubo de ensaio. Adicione 1,0 ml de peróxido de hidrogênio, 10,0 ml de sulfanilamida, e 1,4 ml de NEDA. Depois da adição de cada reagente, agitar o tubo de ensaio. Prepare uma prova branca da mesma maneira, usando 10 ml de reagente absorvente. Espere 10 minutos e determine a absorbância a 540 m μ , usando a prova branca como referência. Tire o valor de $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ da curva de calibração (8.2). Amostras que tenham absorbância maior do que aquela obtida na curva de calibração para 2,0 $\mu\text{g/ml}$, devem ser diluídas com reagente absorvente até que a absorbância obtida esteja dentro da faixa de calibração.

8 - CALIBRAÇÃO E EFICIÊNCIA

8.1 - AMOSTRAGEM

8.1.1 - CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO - Usando um "wet test" e um cronômetro determinar a vazão em diversas posições do rotâmetro. Faça um gráfico de posição do rotâmetro x vazão.

8.2.2 - CALIBRAÇÃO DA AGULHA HIPODÉRMICA - Conecte o rotâmetro calibrado com a agulha a ser calibrada e com uma fonte de vácuo, de tal maneira que o sentido do fluxo de ar seja o mesmo daquele mostrado na figura C1.

Faça a leitura no rotâmetro e determine a vazão usando a curva de calibração do rotâmetro. Rejeite agulhas que não forneçam uma vazão entre 190 e 210 cm^3/min .

8.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO - Diluir 5,0 ml da solução padrão de nitrito - (6.2.4) para 200 ml com solução absorvente. Esta solução contém 25 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$. Pipete 1, 2, 5 e 15 ml dessa solução 25 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ para balões volumétricos de 50, 50, 100 e 250 ml, respectivamente e complete o volume com reagente absorvente. Estas soluções contêm 0,50, 1,00; 1,25 e 1,50 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$, respectivamente. Seguindo o procedimento de análise (7.2) analisar estes padrões. Faça um gráfico de absorbância x $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$. Se for necessário devido à baixa concentração das amostras, pode-se acrescentar mais pontos à curva na faixa de 0,01 a 0,5 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$.

8.3 - EFICIÊNCIA - A eficiência de coleta do NO_2 por este método, na faixa de concentração de 50 a 750 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$, é de 85%.

9 - CÁLCULOS

9.1 - AMOSTRAGEM

9.1.1 - CÁLCULO DO VOLUME DE AR AMOSTRADO

$$V = \frac{Q_1 + Q_2}{2} \times T \times 10^{-6}$$

V = volume de ar amostrado, m^3

Q_1 = vazão inicial, cm^3/min

Q_2 = vazão final, cm^3/min

T = tempo de amostragem, minutos

10^{-6} = conversão de cm^3 para m^3

9.2 - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE NO_2 em $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$

$$\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3 = \frac{(\mu\text{g NO}_2/\text{ml}) \times 50}{V \times 0,85}$$

V = volume de ar amostrado, m^3

50 = volume de reagente absorvente utilizado na amostragem, ml

0,85 = eficiência de coleta (85%)

9.2.1 - A concentração de NO_2 pode ser dada em ppm

$$\text{ppm NO}_2 = (\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3) \times 5,32 \times 10^{-6}$$

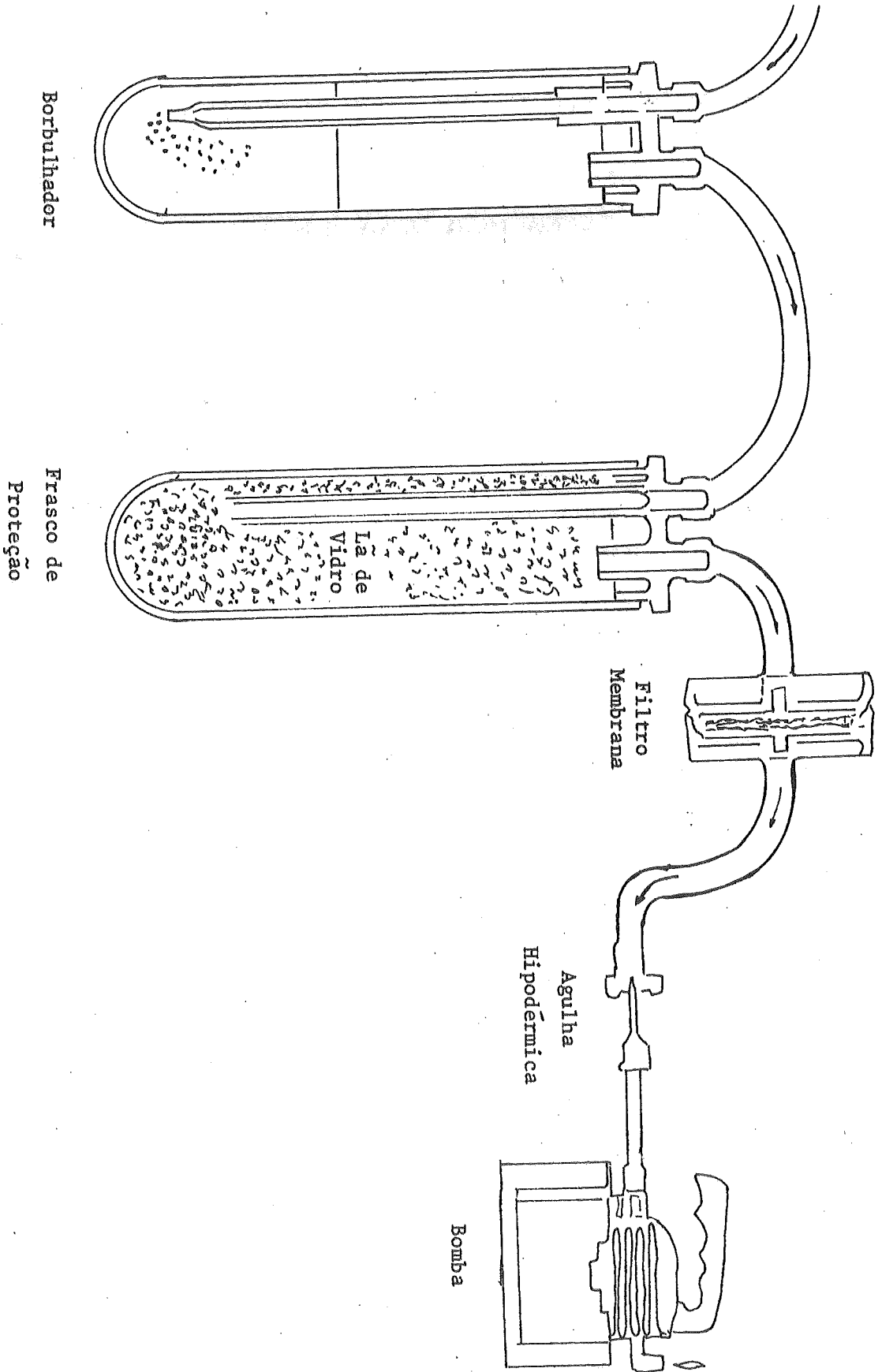


FIGURA C1 - Aparelhagem de Amostragem

10 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1-Christie, A.A., Lidzey, R.G., e Radford, D.W.F., Analyst, 95, 519 (1970)
- 2-Jacobs, M.B., e Hochheiser, S., "Continous Sampling and Ultramicrodetermination of Nitrogen Dioxide in Air" Anal. Chem. 30, 426 (1958).
- 3-Resultados não publicados - Environmental Protection Agency, Research - Triangle Park, N.C.

Data Aguis:	
Indic:	
Livros:	
Pisco:	25
Data Conto:	04-10-78

11p.

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

