



# Evaluación de las emisiones difusas de amoníaco (NH<sub>3</sub>)

Nº Instrucción Técnica:	Revisión:	Fecha:
ATM-E-ED-05	REV. 1	30-06-2020

Seguimiento de revisiones		
Número	Fecha	Motivo
0	12-07-2013	Publicación inicial.
1	30-06-2020	Incorporación de aclaraciones. Actualización normativa.

## INDICE

1	OBJETO	4
2	ÁMBITO DE APLICACIÓN	4
3	DEFINICIONES	4
4	PRINCIPIO DE MEDIDA	4
5	APARATOS Y EQUIPOS	4
5.1	Equipo captador de pequeño volumen	4
5.1.1	Descripción de los elementos	5
5.1.2	Conexión de los elementos	6
5.2	Procedimiento de utilización	7
5.3	Operativa	7
6	PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS	8
6.1	Instrumentos y material de laboratorio	9
6.2	Reactivos	9
6.3	Soluciones de reactivos	10
6.4	Procedimiento para la determinación	11
6.5	Interferencias	12
6.6	Cálculos	12
7	OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	13
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13



Comunidad  
de Madrid

Evaluación de las emisiones difusas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ )

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamiento del captador de pequeño volumen

7

## 1 OBJETO

El objeto de esta instrucción técnica es definir los criterios para cuantificar las emisiones difusas de amoníaco.

## 2 ÁMBITO DE APLICACIÓN

El ámbito de aplicación de la presente instrucción técnica son las instalaciones incluidas en el Catálogo de Actividades Potencialmente Contaminadoras de la Atmósfera (CAPCA), ubicadas en la Comunidad de Madrid, para las cuales se ha establecido la necesidad de realizar controles de emisión difusa de amoníaco.

## 3 DEFINICIONES

- **Emisiones difusas:** Toda descarga a la atmósfera, no realizada por focos canalizados, continua o discontinua, de partículas o gases procedentes directa o indirectamente de cualquier fuente susceptible de producir contaminación atmosférica. Quedan incluidas las emisiones no capturadas liberadas al ambiente exterior por ventanas, puertas, respiraderos y aberturas similares, o directamente generadas en exteriores.

## 4 PRINCIPIO DE MEDIDA

El principio de medida se basa en la captación del aire ambiente exterior, haciéndolo pasar a través de una solución de ácido sulfúrico, donde el amoníaco queda retenido en forma de sulfato amónico.

El contenido de amoníaco de esta solución se puede determinar por colorimetría a partir de la coloración azul que proporciona una reacción entre el ion amonio, el fenolato sódico y el hipoclorito sódico.

## 5 APARATOS Y EQUIPOS

### 5.1 Equipo captador de pequeño volumen

El equipo a utilizar para el muestreo del amoníaco es el *captador de pequeño volumen*.

El equipo que se describe a continuación se podrá utilizar para la determinación de la concentración de aquellos contaminantes gaseosos, el amoníaco entre ellos, para los que la

captación se realiza de forma adecuada en una solución absorbente. Para ello, en cada caso, se utilizará la solución captadora apropiada a la retención del contaminante objeto de medición.

#### 5.1.1 Descripción de los elementos

El captador de pequeño volumen está formado por las siguientes partes principales. El conjunto, a excepción del embudo invertido y la línea de transporte, quedará montado sobre un bastidor con todos sus elementos accesibles. El conjunto anterior quedará protegido de los agentes externos, mediante una carcasa.

- Embudo invertido para la captación de la muestra.
- Línea de transporte de la muestra desde el embudo invertido hasta el portafiltros.
- Portafiltro y filtro para la retención de partículas.
- Borboteador para recoger la muestra de gas.
- Válvula de ajuste de caudal.
- Bomba de aspiración.
- Contador de gas.

Las características de cada uno de estos elementos son las siguientes:

##### 5.1.1.1 **Embudo invertido**

El embudo invertido será de vidrio, plástico u otro material inerte. Deberá tener un diámetro comprendido entre 3 y 5 cm.

##### 5.1.1.2 **Portafiltro y filtro para la retención de partículas**

La muestra sufre una filtración inicial con el objetivo de evitar que las partículas captadas pasen a la solución absorbente y puedan causar interferencias en la etapa de determinación química.

Como superficie filtrante se podrán utilizar filtros de acetato de celulosa, de fibra de vidrio o de fibra de cuarzo. Estas superficies filtrantes se colocan en un soporte o portafiltro.

El soporte o portafiltro estará constituido por dos valvas de material inerte, como puede ser el plástico, el metal o el vidrio, en medio de las cuales se coloca el filtro.

El aire aspirado entra por un conducto a una de las valvas, pasa a través del filtro y sale por otro conducto situado en la otra valva del portafiltros. El portafiltros, una vez colocado el filtro en su interior, debe quedar cerrado herméticamente.

#### **5.1.1.3 Borboteador**

Como recipiente para la recogida de contaminantes gaseosos se utilizará un frasco lavador de gases tipo *Dreschsel*, de vidrio resistente e incoloro (borosilicato), con una capacidad de 150 ml y un diámetro aproximado de 5 cm. Debe permitir un borboteo fino del aire muestreado en la solución absorbente.

#### **5.1.1.4 Válvula de ajuste del caudal**

Es un elemento que permite adecuar el caudal de muestreo al caudal establecido en función del contaminante que se pretende captar. Debe permitir la regulación de caudales comprendidos entre 1 y 3 L/minuto.

#### **5.1.1.5 Bomba de aspiración**

Se utilizará una bomba de aspiración de membrana, capaz de aspirar de forma constante caudales comprendidos entre 1 y 2,5 L/minuto.

#### **5.1.1.6 Contador de gas**

Para conocer el volumen de aire muestreado se debe disponer de un contador de gas seco o similar que pueda medir un flujo de aire de 1 a 4 L/minuto con una incertidumbre máxima del 3 por 100. La resolución mínima será de 1 L.

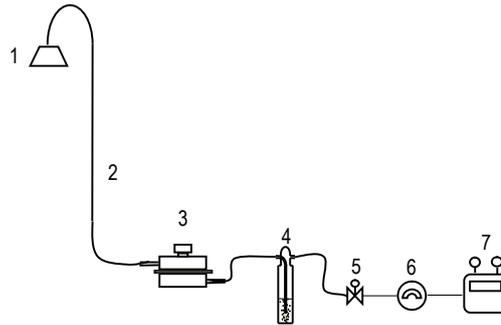
El contador de gas deberá ir dotado de un sensor de presión y otro de temperatura que permita corregir el volumen real captado a condiciones de 293 K y 101,3 kPa.

El sensor de presión en el contador podrá sustituirse por un sensor de presión externo, colocado en el entorno del captador, capaz de registrar los valores medidos de presión, de forma que permita calcular el valor medio de presión durante el periodo de medición.

#### **5.1.2 Conexión de los elementos**

El embudo invertido para la captación de la muestra se conectará con el portafiltros mediante una línea de transporte consistente en un tubo de material inerte con un diámetro interior de 8 mm. La longitud de este tubo será la mínima imprescindible y en ningún caso será mayor de seis

metros, ni tendrá curvaturas con un radio inferior a cinco centímetros. Las demás conexiones entre el resto de elementos (portafiltro, borboteador; válvula de ajuste, bomba y contador) se pueden realizar en tubo de vidrio o de plástico inerte, similar al indicado anteriormente. Igualmente tendrá la longitud mínima necesaria.



- 1.- Punto de toma de muestra. Embudo invertido
- 2.- Línea de transporte
- 3.- Portafiltro con el Filtro
- 4.- Borboteador con la solución absorbente
- 5.- Válvula de ajuste de caudal de muestreo
- 6.- Bomba de aspiración
- 7.- Contador de gas seco con medidor de temperatura y medidor de presión. El medidor de presión puede ser sustituido por un medidor de presión externo

**Figura 1. Esquema de funcionamiento del captador de pequeño volumen**

## 5.2 Procedimiento de utilización

El captador de pequeño volumen se situará en un lugar tal que cumpla los criterios establecidos en la instrucción técnica ATM-E-ED-02.

Adicionalmente, la captación de las muestras de aire deberá reunir las siguientes condiciones:

- El eje del embudo de toma de aire deberá tener una posición vertical. El embudo se colocará invertido, conectando el vástago del embudo con la línea de transporte de muestra.
- Desde el suelo a la entrada del aire debe haber una distancia vertical mínima de tres metros.

## 5.3 Operativa

Se colocará el filtro en el portafiltros y en el borboteador 100 ml de la solución absorbente que se describe más adelante. Se deberá tener la precaución de que el conjunto quede hermético.

En previsión de que se produzca evaporación de la solución absorbente durante el muestreo, se recomienda la refrigeración de la misma durante todo el tiempo que dura dicho muestreo.

Se anotará la lectura del contador y a continuación se pondrá en funcionamiento la bomba. Se actuará sobre la válvula reguladora de caudal hasta conseguir un caudal de aspiración de aproximadamente 2l/minuto.

Una vez transcurrido el período de toma de muestra (normalmente 24 horas), se parará la bomba procediendo a una nueva lectura del contador. La diferencia de lecturas determinará el volumen del aire captado. Este volumen se expresará en las condiciones de presión y temperatura que indica esta instrucción técnica.

A continuación se desmontarán el filtro y el borboteador. El filtro puede ser desechado. El borboteador completo, debidamente tapado para que no se pierda solución captadora, se trasladará al laboratorio de análisis. Igualmente, se puede verter el contenido del borboteador a un recipiente adecuado (por ejemplo bote de polietileno de 150 ml de capacidad). En este caso, se realizará un lavado del borboteador con 10 ml de la propia solución absorbente sin utilizar, incorporando este lavado al recipiente de la muestra.

Antes de utilizar nuevamente el borboteador, se deberá lavar con agua destilada.

Se realizará un blanco de muestreo por cada campaña. Para ello, se procede de la misma forma que para realizar un muestreo normal, pero sin pasar aire por el borboteador.

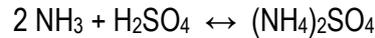
Las operaciones de colocación y retirada de la solución absorbente se deben realizar utilizando guantes de látex o similar.

El período de toma de muestra, como se ha indicado anteriormente, será normalmente de 24 horas, procurando cambiar el borboteador todos los días a la misma hora. Si se ha muestreado menos de 22 horas, ese día de muestreo no se considera válido, debiéndose repetir el día de medida en el captador o captadores en los cuales se ha producido esta incidencia.

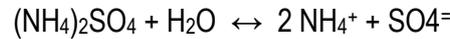
## 6 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

Se establece como tal, el del *fenolato sódico*, que responde a la siguiente descripción y fundamento:

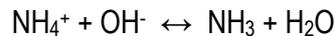
El gas amoníaco es absorbido en ácido sulfúrico según la siguiente reacción:



Posteriormente la reacción en medio acuoso proporciona iones amonio según:



Que a su vez se equilibra en parte en forma de iones amonio y, en parte, en forma de amoníaco; ambas formas están afectadas por un equilibrio ácido-base tal como:



Por lo tanto, el valor de pH determinará las diferentes concentraciones de amonio molecular e ion amonio presentes en cada situación.

Tras la alcalinización a pH=13, el amoníaco reacciona con el hipoclorito sódico para dar monocloramina. La monocloramina con el timol forma un indofenol azul que se mide por espectrofotometría, a una longitud de onda de 690 nm.

### 6.1 Instrumentos y material de laboratorio

A continuación se relacionan los instrumentos y material de laboratorio que se deben utilizar, así como sus características principales.

- 1) Un espectrofotómetro para medir longitudes de onda de 625 - 690 nm.
- 2) Un baño de agua regulable entre 50 y 60 °C.
- 3) Cubetas de vidrio para el espectrofotómetro, de 10 o 20 mm de paso de luz.
- 4) Matraces Erlenmeyer o tubos de ensayo con tapón esmerilado de 25 mililitros de capacidad.
- 5) Pipetas aforadas de 10 mililitros.
- 6) Pipetas aforadas de 5 mililitros, graduadas en décimas de mililitro.
- 7) Matraces aforados de 1.000 mililitros y 100 mililitros.
- 8) Material de vidrio de uso habitual en el laboratorio.

### 6.2 Reactivos

Se utilizarán los siguientes reactivos.

- 1) Ácido sulfúrico de peso específico 1,84mg/L. Grado de pureza de calidad para análisis.
- 2) Sulfato amónico de riqueza mínima del 99 %. Grado de pureza de calidad para análisis.
- 3) Hidróxido sódico de riqueza mínima del 99 %. Grado de pureza de calidad para análisis.
- 4) Fenol cristalizado. Grado de pureza de calidad para análisis.
- 5) Hipoclorito sódico con riqueza aproximada del 5 al 10 % de cloro activo.

### 6.3 Soluciones de reactivos

- 1) Solución captadora. Se toman 1,4 mililitros de ácido sulfúrico de peso específico 1,84, y se diluyen con agua ultrapura hasta 1.000 mililitros en matraz aforado.
- 2) Solución patrón (concentrada). Se disuelven 3,6627 gramos de sulfato amónico anhidro en agua ultrapura en un matraz aforado de 1.000 mililitros y se completa hasta el enrase, (esta solución contiene un miligramo de ion amonio por mililitro).

NOTA: Esta solución patrón puede ser sustituida por una solución comercial de concentración equivalente. Dicha solución debe contar con el valor de la concentración y su incertidumbre y con la fecha de caducidad.

- 3) Solución patrón (solución de trabajo). Se toman 10 mililitros de la solución patrón concentrada (solución 2) y se diluye a 1.000 mililitros con agua ultrapura en matraz aforado (esta solución contiene diez microgramos de ion amonio por mililitro).
- 4) Solución de hidróxido sódico al 20 %. Se disuelven 80 gramos de hidróxido sódico en 400 mililitros de agua ultrapura y se dejan enfriar.
- 5) Solución de fenolato sódico. Se pesan 83 gramos de fenol cristalizado y se disuelven en 100 mililitros de agua ultrapura. A esta solución se añaden 180 mililitros de la solución de hidróxido sódico al 20 % (solución 4) y se completa hasta 1.000 mililitros en matraz aforado con agua ultrapura.

- 6) Solución de hipoclorito sódico. La solución de hipoclorito sódico comercial se filtra por lana de vidrio y se valora por yodometría. Según la riqueza en cloro activo se diluye lo necesario para preparar una solución que contenga 1,5 % de cloro activo.

#### 6.4 Procedimiento para la determinación

Con anterioridad a efectuar el análisis, debe medirse con exactitud el volumen de solución captadora recibida.

Se tomará una alícuota representativa de la muestra de 10 mililitros y se pondrá en el matraz o tubo de ensayo de 25 mililitros. Se añadirán 3,5 mililitros de la solución de fenolato sódico (solución 5) y 2,4 mililitros de la solución de hipoclorito sódico (solución 6). Se mezclará y calentará en baño de agua a 52 °C durante media hora.

Transcurrido ese tiempo, se dejará enfriar y se mantendrá durante media hora, a la temperatura ambiente.

Al mismo tiempo se preparará una prueba en blanco que contendrá 10 mililitros de solución captadora sin usar (blanco de laboratorio). Conjuntamente con el blanco, se prepararán las soluciones patrones según la siguiente pauta:

- Se toman 5, 10, 20 y 30 mililitros de la solución patrón de trabajo (solución 3) y se diluyen en solución captadora (solución 1) hasta 100 mililitros en matraces aforados (cada uno de ellos corresponde a concentraciones de 0,5; 1,0; 2,0 y 3,0 microgramos de ion amonio por mililitro, respectivamente).
- De cada una de estas soluciones patrones se toman 10 mililitros y se sigue el mismo método operatorio que con la muestra.

Las muestras, el blanco de muestreo, la prueba en blanco (blanco de laboratorio) y las soluciones patrón deben estar a igual temperatura antes de hacer la lectura espectrofotométrica.

Se hace la lectura espectrofotométrica de cada una de las pruebas en cubetas de 10 ó 20 mm de paso de luz, a 625 - 690 nm de longitud de onda frente a agua ultrapura.

A partir de las absorbancias medidas de los patrones de calibración, frente al blanco de laboratorio como cero de absorbancia, se construye una regresión lineal por mínimos cuadrados, que debe tener un coeficiente de correlación  $r^2 > 0,99$ .

La concentración de ion amonio presente en la alícuota de muestra (C<sub>m</sub>) se determinará mediante interpolación de la absorbancia obtenida en la curva de calibración efectuada.

### 6.5 Interferencias

Algunos iones metálicos pueden producir interferencias en el método, pero en este caso no es necesario tenerlo en cuenta porque quedan retenidos en el filtro utilizado en el captador.

Nota.- Deberá comprobarse que el agua ultrapura que se utilice esté exenta de amoníaco.

Los reactivos químicos fenol e hipoclorito sódico y las soluciones reactivas números 2, 3, 5 y 6 deben conservarse en cámara frigorífica entre +3 y +6 °C.

### 6.6 Cálculos

La concentración de amoníaco en el aire se calculará mediante la fórmula siguiente:

$$\frac{\mu\text{g NH}_3}{\text{m}^3} = \frac{C_m \times V_a}{V_s} \times 0,944$$

Donde:

C<sub>m</sub>: Concentración medida de ion amonio en la muestra (µg/ml).

V<sub>a</sub>: Volumen recibido de muestra (ml).

V<sub>s</sub>: Volumen de aire muestreado expresado en m<sup>3</sup> a 101,3 kPa y 293 K, para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$V_s = \frac{P_m \times V_m \times 293}{[101,3 \times (273 + T_m)]}$$

Donde:

P<sub>m</sub>: Presión atmosférica media en el intervalo de tiempo que ha durado la toma de muestras (kPa).

V<sub>m</sub>: Volumen de aire muestreado medido en las condiciones de presión y temperatura del contador de volumen (m<sup>3</sup>).

T<sub>m</sub>: Temperatura media del contador de volumen en el intervalo de tiempo que ha durado la toma de muestras (°C).

## 7 OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Podrán utilizarse otras técnicas alternativas para determinar la concentración de ion amonio en la solución absorbente, siempre y cuando se haya constatado la equivalencia con el método de análisis propuesto en esta IT, mediante validación metodológica y uso de materiales de referencia certificados o controles interlaboratorio.

De esta forma, se considerarán técnicas equivalentes cuando los resultados obtenidos por estas técnicas estén comprendidos en el intervalo de  $\pm 10\%$  de los obtenidos con la técnica analítica descrita en esta instrucción técnica, y los límites de detección y cuantificación sean, al menos, iguales a los obtenidos con dicha técnica.

## 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Orden Ministerial 10 de agosto de 1976 por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera.
- Métodos Normalizados de análisis. APHA-AWWA-WPCF. Método 4500-NH<sub>3</sub> D.