

03.79.14

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DETERMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO EN EL PROCESO PUREX.
BIBLIOGRAFIA

R. GARAVAGLIA

Revisado por

1979

DETERMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO EN EL PROCESO PUREX.
BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

Se acompañan datos sobre métodos de determinación en planta, de NO_2 y NO y equipos destinados a ese fin.

División Fisicoquímica

Febrero 1979

INTRODUCCION

La operación del disolvedor y del lavador de efluente gaseoso requiere un conocimiento del contenido de óxidos de nitrógeno (NO_2 y NO) contenidos en esa fase, a lo largo del tratamiento de cada carga. El mismo dato es además de interés para el funcionamiento de los filtros de retención de iodo que siguen y finalmente, desde el punto de vista de la contaminación ambiental, a la salida de chimenea y en la zona circundante.

Se plantea por lo tanto un amplio ámbito de concentraciones de interés y de diversidad de condiciones de muestreo.

Los requerimientos derivados del funcionamiento del proceso son:

- Preferencia por técnicas instrumentales automáticas.
- Uso de métodos rápidos, con el mínimo de manipulaciones, aptos para rutina de planta.
- Control continuo o semi-continuo, en línea, o con sistemas de muestreo equivalentes.

En vista de ello se ha revisado la información disponible sobre distintos métodos conocidos que llenen esas condiciones, cuya posterior selección se encara para aplicarlos al uso previsto.

1) MÉTODOS CROMATOGRAFICOS:

- 1.1) "Determinación de NO_2 por Crom. G.". S.A. Greene, H. Pust. Analytical Chemistry, 30, (6), pág. 1039, (junio 1958).
- 1.2) "Determinación de NO en un sistema (NO , N_2) por CG." R. R. Sakaida, R. Rinker, W. Corcoran. Anal. Chem., 33, (1), (enero 1961).
- 1.3) "Self sustained discharge detector for chrom. analysis of permanent gases". E. Evrard, M. Thevelin. Nature, 193, pág. 59, (1962).
- 1.4) "Determinación de NO por CG." P.J. Kipping, P.G. Jeffery. Nature, 200, pág. 1314, (1963).
- 1.5) "Quant. det. of ppm quant. of NO_2 in N_2 and O_2 by el-cap. det. in GC." M. Morrison, Rinker Corcoran. Anal. Chem., 36, (12), pág. 2256, (1964).
- 1.6) "Gas Chrom. Separation of NO_x ." J.W. Trowell. Anal. Chem., 37, (9), pág. 1152, (1965).
- 1.7) "Opt. cond. in pulsed voltage in GC det. of ppm quant. of NO_2 ." M. Morrison, R. Corcoran. Anal. Chem., 39, 255, (1967).
- 1.8) "The use of porous polymer beads for analysis of the Martian Atmosphere." W. Wilhite, O.J. Hollis. Journal of gas Chromat., 6, pág. 84, (1968).
- 1.9) "GC. det. of NO_2 on treated molecular sieve." R. Dietz. Anal. Chem., 40, pág. 1576, (1968).
- 1.10) "Gas chrom. Analysis of reactive gases in air." Bethea, Meador. Journal Chrom. Science., 7, pág. 655, (1969).
- 1.11) "Sensitive GC. detection of NO_2 ." Otto Grubner, A. Goldin. Anal. Chem., 45, pág. 944, (1973).
- 1.12) "Gas Chrom. sep. of effluent from the ammonia oxid. reaction." Moretti, Leofanti, etc. Journal Chrom. Science, 12, pág. 64, (1974).

- 1.13) "A rapid GC method for anal. NO reduction products."
Landau, Petersen.
J. Chrom. Science, 12, pág. 362, (1974).
- 1.14) "Pretreat. of mol. sieve 5A to eliminate tailing of NO."
Clay, Lynn.
Anal. Chem., 47, (7), pág. 1205, (1975)
- 1.15) "Anal. of trace pollutants in the air by means of cryog. GC."
J. Gianovario.
Journal of Chromatography, 121, pág. 285, (1976).
- 1.16) "Chromatographic Analysis of gas mixtures containing N_2 , N_2O , NO, CO y CO_2 ." R.N. Smit, J. Swinehart.
Anal. Chem., 30, pág. 1217, (1958).
- 1.17) "Gas Chromatographic separation of some permanent gases on silica gel at reduced temperatures." D. Hszulczewski, T. Higiuchi.
An. Chem., 29, pág. 1541, (1957).
- 1.18) "Stability and analyses of Nitric oxide in Nitrogen." D.J. Robertson, R.H. Groth.
Journal of the Air Pollution Control Association., 27, (8), pág. 775-78-, (1977).

2) MÉTODOS COLORIMÉTRICOS:

- 2.1) "Modified NO_2 reagent for recording air analyzer." B. Saltzman.
Anal. Chem., 32, pág. 135, (1960).
- 2.2) "Det. of an O_3 interference in the continuous Saltzman NO_2 procedure." Baumgardner, Clark.
Anal. Chem., 47, (3), pág. 515, (1975).
- 2.3) "Selección de procedimientos para medir la contaminación del aire." Publicación N°24 en Offset. OMS Ginebra (1976).
- 2.4) "The determination of NO and NO_2 in flue gases." Halstead, Nation and Turner.
Analist, 97, pág. 55, (1972).
- 2.5) "2AF sodium nitrite Monitor". R.F. Dierks and J.L. Russell.
BNWL - CC - 2396.

3) METODOS POR ESPECTROSCOPIA IR:

- 3.1) "Industrial Applications of infrared gas analysis ."
J.O. Lay. (Brit. Iron & Steel Research Assoc, Engl.).
Analytical Abstracts, 49, (6029), (1955).
Metallurgia, 51, pág. 109-112, (1955).
- 3.2) "Spectrographic determination of gases mixtures of nitrogen oxides." R.R. Shvangiradze.
Analytical Abstracts, (Agosto 1967).
Zh Prikl. Spektrosk, 4, (1), pág. 79-82), (1966).

4) METODOS QUE UTILIZAN REACCIONES QUIMILUMINISCENTES:

- 4.1) "Homogeneous chemiluminescent measurement of NO with O₃."
Fontijn, Sabadell.
Anal. Chem., 42, (6), pág. 575, (1970).
- 4.2) "Selección de procedimientos para medir la contaminación del aire." Publicación N°24 en Offset. OMS Ginebra (1976).

5) METODOS QUE UTILIZAN ELECTRODOS ESPECIFICOS:

- 5.1) "Determinación de NO₂ con el electrodo 95/46 Orion."
- 5.2) "Manual de instrucción del electrodo 95/46 Orion para óxidos de nitrógeno."

6) METODOS QUE USAN TUBOS CON INDICADORES ADSORBIDOS:

- 6.1) "Indicator tube for detecting nitrogen dioxide in gases."
Draeger Werk, Heinrich und Bernard Draeger.
Chem. Abstracts, 58, (4), pág. 13144b, (1963)
Chem. Abstracts, 57, pág. 60i, (1962).

- 6.2) "Determination of nitrogen dioxide and nitric oxide in air by a linear colorimetric method." E.D. Filynskaya.
Zhur. Khim., Abst. 75, 319, (1956).
- 6.3) "Special Indicator tubes for a rapid determination of nitrogen oxides in the air of industries establishments." L.A. Mokhov, Yu.F. Udalov.
Analytical Abstracts, Dic. (1959). Zhur. Prikl. Kim., 32, (2), pág. 452-453, (1959).
- 6.4) "Rapid method for determination of oxides of nitrogen in air." L.A. Mokhov and U.S. Khaturin.
Analytical Abstracts. Januari 1959. Lab. Delo., 4, (2), pág. 26-27, (1958).

7) DOSIMETROS PERSONALES:

- 7.1) "Dosimeter for NO_x ." Ferber Sharp.
Am. Ind. Hyg. Ass. Journal, pág. 32, (enero 1976).

8) COMPARACION DE LOS DIVERSOS METODOS:

- 8.1) "Stability and Analyses of Nitric Oxide in Nitrogen." D.J. Robertson, R.H. Groth.
Journal of the Air Pollution Control Association, 27, (8), pág. 775-780, (1977).
- 8.2) "Comparison of instrumental Methods to measure NO_2 ." Baumgardner, Clark.
Env. Sci. Technol. 9, (1), pág. 67, (1975).

9) DATOS FISICOQUIMICOS:

- 9.1) "The equilibria $N_2O_4 = 2NO_2 = 2NO + O_2$. The entropies of N_2O_4 and NO_2 ." W.F. Giauque and J.D. Kemp.
Journal of Chemical Physics, 6, (January 1938).
- 9.2) "A compilation of physical and chemical properties of materials"
HW - 57386.

10) EQUIPOS COMERCIALES:

10.1) METODOS BASADOS EN EL FENOMENO DE QUIMI-LUMINISCENCIA:

10.1.1) Bendix Corporation, U.S.A.

Modelo 8101-c : $\left\{ \begin{array}{ll} NO_2 & 0-2 \text{ ppm} \\ NO & 0-2 \text{ ppm} \end{array} \right.$ a pedido son posibles otros rangos.

10.1.2) Envirotech (Dohrmann), U.S.A.

Modelo DN10 : N_2 total 0 - 500 ppm.

10.1.3) Nucletron Vertrebs, Alemania.

Modelo 14 - D : $\left\{ \begin{array}{ll} NO & 0 - 10 \text{ ppm} \\ NO_2 & 0 - 10 \text{ ppm} \end{array} \right.$

Serie 10 A : 0 - 1% NO y NO_2

Modelo 44 : 0 - 1% NO y NO_2

10.1.4) Philips, Argentina.

Modelo PW 9762 : $\left\{ \begin{array}{ll} NO & 0 - 4 \text{ ppm} \\ NO_2 & 0 - 1 \text{ ppm} \end{array} \right.$

10.1.5) Columbia Scientific Industries Corp. U.S.A.

Modelo 1600 : NO/NO₂ 0 - 5 ppm

Modelo 2100 : NO/NO₂ 0 - 50 ppm

10.2) METODOS POR ESPECTROSCOPIA IR:

10.2.1) Sir Howard Grubb Parsons & Co. Ltd. Inglaterra.

Modelo IRGA 20: 0 - 100% NO y NO₂

Modelo IRGA 40: 0 - 100% NO y NO₂

10.2.2) Wilks Foxboro. Inglaterra.

Miran Analyzer: Miran 1A y Miran II:

NO₂ no hay datos sobre rangos de detección.

NO₂ 0,02 -

Miran 101/201: NO₂ 25 - 100 ppm

10.2.3) MSA. Instrument Division, Canadá.

Modelo Lira 202: NO 0 - 2000 ppm.

10.3) METODO OXIDO/REDUCCION: SENSOR ELECTRODO ACTIVADO CATALITIC.:

10.3.1) Safety Supply Co. Energetic Science Inc. Canadá.

Serie 2.000 Ecolyzers : NO 0 - 50 ppm

NO₂ 0 - 10 ppm

Serie 3.000 Ecolyzers $\left\{ \begin{array}{ll} \text{NO} & 0 - 100 \text{ ppm} \\ \text{NO}_2 & 0 - 100 \text{ ppm} \end{array} \right.$

Serie 7.000 Ecolyzers: NO/NO_2 rangos a especificar.

10.4) METODOS DE MEDICION DISCONTINUA (COLORIMETRICAS).

10.4.1) Enraf Nonius Delf. Holanda.(reactivo Griess-Saltzman).

Modelo TNO - 021. 1E: NO_2 0 - 250 ppb

Modelo TNO - 021. 2E: NO 0 - 250 ppb

Se pueden solicitar para otros rangos de medida.

10.4.2) Dragerwerk AG. Lubeck. Rep. Federal Alemana:

Multi Gas Detector. Modell 21/31 DBP. ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

Rangos de medición de los tubos	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5 - 10 \text{ ppm} \\ 2 - 50 \text{ ppm} \\ 20 - 500 \text{ ppm} \\ 500 - 1000 \text{ ppm} \end{array} \right.$
------------------------------------	---

10.5) MONITORES PARA CORRIENTES GASEOSAS.

10.5.1) E.I. Dupont de Nemours & Co. (Process Instr.) . U.S.A.

461 Monitor system. : NO_x 0 - 100%

10.6) MONITORES PERSONALES.

10.6.1) Compur Electronic GmbH. Alemania.

Modelo Compur 4.100 : NO_2 alarma a 5 ppm.

10.7) TECNICAS COMPLEMENTARIAS. Membranas permeables selectivas:

10.7.1) General Electric Co. Membrane Products Operation. U.S.A.