

VALIDACION DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS PARA LA
DETERMINACION DE SO_x Y NO_x EN MUESTRAS DE AIRE

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar al título de Tecnóloga Química

ANGELICA MARIA MANRIQUE CARVAJAL

DIANA MARCELA OSSA MORALES

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA 2010

VALIDACION DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS PARA LA
DETERMINACION DE SO_x Y NO_x EN MUESTRAS DE AIRE

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar al título de Tecnóloga Química

Presentado por:

ANGELICA MARIA MANRIQUE CARVAJAL

1088272321

DIANA MARCELA OSSA MORALES

1093216680

Director:

CARLOS HUMBERTO MONTOYA NAVARRETE

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA 2010

TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria	
Agradecimientos	
INDICE DE TABLAS	
INDICE DE GRAFICAS Y FIGURAS	
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
SURGIMIENTO DEL PROBLEMA	4
FORMULACION DEL PROBLEMA	4
OBJETIVOS	5
JUSTIFICACION	6
1 MARCO TEORICO	7
1.1. Marco conceptual	7
1.2. Marco legal	13
2. SECCION EXPERIMENTAL	17
2.1. Montaje de técnicas	17
2.1.1. Métodos empleados	17
2.1.1.1. Método espectrofotométrico de tetracloruromercurato /pararosanilina (SOx)	17
2.1.1.2. Método colorimétrico análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera (NOx)	18
2.1.2. Reactivos y equipos	19
Reactivos método espectrofotométrico de	
2.1.2.1. tetracloruromercurato/pararosanilina	19
2.1.2.2. Equipos método espectrofotométrico de tetracloruromercurato/pararosanilina	20

Reactivos método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la	
2.1.2.3. atmosfera	20
Equipos método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la	
2.1.2.4. atmosfera (NO _x)	21
2.2. ESTANDARIZACION O NORMALIZACION	22
2.2.1. Preparación de reactivos para cada método analizado.	22
2.2.1.1. Preparación de reactivos para el método SO _x	22
2.2.1.2. Preparación de reactivos para el método NO _x	25
2.2.2. Ensayos previos	26
2.2.2.1. Método espectrofotométrico de tetracloruromercurato /pararosanilina (SO _x)	26
Método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera	
2.2.2.2. (NO _x)	32
2.2.3. Muestras de aire con los contaminantes	37
2.2.3.1. Contaminante SO _x	37
2.2.3.2. Contaminante NO _x	37
2.2.3.3. Burbujeo de muestras	37
2.3. Validación	41
2.3.2. Curvas de calibración	42
2.3.2.1. Método espectrofotométrico de tetracloruromercurato /pararosanilina (SO _x)	42
Método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera	
2.3.2.2. (NO _x)	43
2.3.3. Parte experimental o mediciones (prevalidación)	44
2.3.3.1. Parte experimental para el método de análisis de SO _x	46
2.3.3.2. Parte experimental para el método de análisis de NO _x	47
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
Resultados obtenidos en el laboratorio para la determinación de la	
3.2. concentración másica de dióxido de azufre.	48
Resultados obtenidos en el laboratorio para el método colorimétrico para	
3.3. análisis de dióxido de nitrógeno	51
3.4. Cálculos obtenidos para el Método de tetracloruromercurato	54

	(TCM)/pararrosanilina	
3.5.	Cálculos para el Método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera	56
	CONCLUSIONES	58
	RECOMENDACIONES	60
	BIBLIOGRAFIA	61
	ANEXOS	62

INDICE DE TABLAS

1. Componentes del aire con sus respectivas concentraciones permitidas	7
2. Niveles máximos permisibles para contaminantes criterio.....	14
3. Concentración y tiempo de exposición de los contaminantes para los niveles de prevención, alerta y emergencia.....	16
4. Tabla no. 4 de aplicación de cinetica concentración de Dióxido de azufre SO _x de 0.33 mg/l vs. Tiempo.....	28
5. Tabla no. 5 de aplicación de barrido espectral de dióxido de azufre SO _x de 0.33 mg/l vs. Tiempo estandarizado.....	29
6. Tabla 6. Relación obtenida del cambio de ph de la Solución patrón de concentración 0.33 mg/l a una longitud de onda de 570.8.....	30
7. Resultados del análisis previo SO _x	31
8. Tabla no. 8 de aplicación de cinetica método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera. 0.216 mg/l vs. Tiempo.....	33
9. Tabla no. 9 de aplicación de barrido espectral método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera. 0.216 mg/l vs. Tiempo.....	34
10. Tabla 10 de la relación obtenida del cambio de ph de la solución patrón de 0.22 mg/l.....	35
11. Conclusión análisis previo para NO _x	36
12. Datos del método para la determinación de SO _x , para realizar la	

curva de calibración.....	42
13. Datos obtenidos para la realización de la curva de calibración para la determinación de NOx.....	43
14. Resultados del análisis estadístico previo SOx.....	46
15. Resultados del análisis estadístico previo NOx.....	47
16. Absorbancias vs concentraciones; de las muestras reales utilizadas cada día de la estandarización.....	49
17. Concentraciones y absorbancias; para cada día de estandarización para SOx.	50
18. Muestras reales utilizadas cada día de la estandarización con sus respectivas absorbancias y concentraciones	52
19. Concentraciones y absorbancias; para cada día de estandarización para NOx	53
20. Promedios para realizar cálculos, del método de SOx.....	55
21. Datos finales del método de SOx.	55
22. Promedios para realizar cálculos, del método de NOx.....	56
23. Datos finales para NOx	57

INDICE DE GRAFICAS Y FIGURAS

1	FIGURA 1. Reacción para SOx	18
2	FIGURA 2. Reacción para NOx	19
3	Grafica 1. Cinética SOx	27
4	Grafica 2. Barrido SOx	29
5	Grafica 3. Cinética NOx	33
6	Grafica 4. Barrido NOx	34
7	Grafica 5. Curva de calibración para el método de SOx	43
8	Grafica 6. Curva de calibración para el Método de NOx.	44
9	Foto 1. Equipo burbujeador de las muestras de SOx y NOx.	38
10	Foto 2 y 3. Equipo en el interior y su funcionamiento.	39
11	Foto 4. Tren de muestreo.	40
	Foto 5. Frascos ámbar donde se adicionaban las muestras	
12	burbujeadas.	41

Dedicatoria.

Angélica,

Este trabajo es dedicado primero a Dios por haberme permitido llegar hasta este momento tan importante de mi vida.

A mi mare que con mucho esfuerzo, empeño, dedicación y amor logro que estuviera aquí con mis estudios culminados.

Segundo a mi familia, que gracias al apoyo, a los consejos y palabras de aliento entregado crecí como persona.

Diana,

Dedico este trabajo a mi madre, por darme siempre el respaldo, el apoyo y ese amor infinito que nunca me faltó. A mi abuela, quien desde siempre ha estado ahí apoyándome y que con todo lo que ha hecho por mí se convirtió en otra madre más en este largo camino de mis estudios.

A mis familiares que de una u otra manera me dieron su apoyo incondicional para poder llegar a donde estoy. Y finalmente a mi novio Julián, quien durante todo este trayecto ha estado siempre a mi lado, brindándome su apoyo y su amor, impulsándome a cumplir mis sueños.

Agradecimientos

A la CARDER principalmente a Luz Maber Aguirre y a Hugo Hincapié, que a pesar de su tan ocupado tiempo, siempre estuvieron para ayudarnos, apoyarnos y prestándonos un servicio cuando lo necesitamos.

A nuestro Director Carlos Humberto Montoya por el gran esfuerzo y dedicación para con nosotras, gracias a él pudimos culminar este trabajo.

A nuestro Evaluador Federman Castro, aprendimos mucho de él; hasta el último día estuvo apoyándonos y entregando su valioso tiempo.

Al personal del laboratorio de análisis de aguas y alimentos, que estuvieron siempre disponibles para ayudarnos y prestar el espacio en su laboratorio

A Javier, Vicky, Mancho; por estar ahí cuando necesitamos de su ayuda.

A nuestros profesores que nos ayudaron, nos enseñaron y estuvieron en todo momento en la carrera con nosotras.

A nuestras familias que siempre estuvieron con nosotras apoyándonos en todo lo propuesto durante nuestra carrera.

Y a todos nuestros compañeros que de algún modo u otro estuvieron cerca apoyándonos en todos esos momentos importantes de la universidad.

RESUMEN

Este documento describe la manera y el procedimiento utilizados a la hora de ser validados los métodos para análisis de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno en muestras de aire; estos métodos son:

El método espectrofotométrico de tetracloruromercurato/pararosanilina para análisis de dióxido de azufre y El método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera.

Estos compuestos presentes en el aire son monitoreados por medio de un equipo recolector de gases en este caso un TRIGAS marca ENERGI, el cual por medio de una bomba de succión absorbe el aire; este es pasado a una solución absorbente que por medio de burbujeo se mezcla y así poder capturar el gas a analizar en este caso SOX (solución absorbente TCM) y NOX (solución absorbente NEDA). Posteriormente son analizados en el laboratorio por el método de tetracloruromercurato/pararosanilina para análisis de dióxido de azufre y El método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera.

El laboratorio de análisis de Aguas y Alimentos de la UTP; en busca de calidad y de certificación; implemento la validación de estos métodos; basándose en el protocolo para la vigilancia y seguimiento del modulo aire del sistema de información ambiental, del IDEAM.

Es posible ahora con los procedimientos de cada método desarrollados identificar dióxido de azufre a 570.8 nm y dióxido de nitrógeno; más específicamente dióxido de nitrógeno a 541nm. En muestras de aire burbujeado.

INTRODUCCION

Los contaminantes en la atmósfera se expanden más que en la superficie de la tierra, por eso son muy peligrosos, ya que afectan la población aunque en menor medida.

Existen diferentes clasificaciones de estos contaminantes, como por ejemplo distinguirlos en:

- Contaminantes primarios: SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , Cl_2 , polvos, etc.
- Contaminantes secundarios: H_2SO_4 , HNO_3 , etc. Se producen por transformaciones y reacciones que sufren los contaminantes primarios en el seno de la atmósfera.

La abundancia de estos contaminantes en el último cuarto de siglo ha saltado la alarma por la preocupación de los problemas medioambientales como el agujero de la capa de ozono estratosférica, el smog foto químico de las ciudades, la lluvia ácida y el efecto invernadero, posible causante del cambio climático.

En este caso se ampliara la información teórica y el análisis que se lleva a cabo para los contaminantes SO_x y NO_x .

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son una familia muy interesante e importante de compuestos químicos que contaminan el aire. Los NO_x se forman y reaccionan en la atmósfera; así contribuyen en la proliferación de lluvia acida.

En el caso de los óxidos de S (SO_2 y SO_3); el más abundante es el SO_2 que se emite a la atmósfera al quemar combustibles fósiles. Se transforma en SO_3 y otros óxidos. Hay que tener en cuenta que el efecto contaminante de las fuentes naturales es mínimo, ya que la emisión de SO_2 está muy dispersada por toda la tierra. En cambio las emisiones antropogénicas están muy concentradas, por lo que son estas las que se deben reducir para frenar el problema.

Las entidades reguladoras en calidad de evitar que la contaminación con algunos compuestos siga propagándose y ocasionando estragos con el medio ambiente;

organizaron sistemas de vigilancia de calidad del aire en el Área Metropolitana Centro Occidente de Pereira (municipios de Pereira, Dosquebradas, La Virginia), las cuales son reguladas por las Corporaciones ubicadas en diferentes partes del país en nuestro caso es la CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DE RISARALDA CARDER.

En Colombia el IDEAM tiene un protocolo a seguir para todo el país y algunos procedimientos a seguir a la hora del análisis de los mismos. Por ese motivo el fin de este informe, es garantizar a la CARDER entidad reguladora en Risaralda; que el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la UTP, cumple con los parámetros propuestos del IDEAM a la hora de analizar en el laboratorio NOx y SOx en el aire.

El texto se ha dividido en 3 capítulos. En el primero se escribe sobre el marco teórico; el segundo se explica la sección experimental; el tercero los resultados y la discusión.

Al culminar se contara con los análisis respectivos de las técnicas montadas logrando así disponer de ellas para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos realizar los análisis posteriores con las técnicas validadas.

SURGIMIENTO DEL PROBLEMA

El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnología ha venido realizando análisis de los contaminantes SO_x y NO_x. Con técnicas no muy elaboradas ni estandarizadas. El laboratorio de análisis de aguas y alimentos para realizar los análisis de estas técnicas se vio con la necesidad de elaborar una estandarización y posteriormente una validación de estos métodos para cuantificar SO_x y NO_x, en muestras de aire.

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la UTP. Trabaja con procedimientos estandarizados y ensayos validados. Por lo tanto se realizo de la validación de las determinaciones espectrofotométricas de NO_x y SO_x en muestras de aire.

OBJETIVOS

Objetivo General

Validar los métodos espectrofotométricos para la determinación de NOx y SOx en muestras de aire.

Objetivos específicos

- Realizar el montaje del método espectrofotométrico de tetracloruromercurato/pararosanilina; para análisis de SOx en muestras de aire.
- Realizar el montaje del método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera; para análisis de NOx.
- Realizar la validación de las determinaciones de SOx en las muestras de aire
- Realizar la validación de las determinaciones de NOx en las muestras de aire
- Documentar la validación de los métodos analíticos propuestos anteriormente para NOx y SOx.
- Documentar los resultados de la validación en cuanto a: Precisión, linealidad, límite de detección, sensibilidad y porcentaje de recuperación; para los análisis de NOx y SOx en muestras de aire.

JUSTIFICACIÓN

Los ensayos que se practican continuamente en el laboratorio; para asegurar la confiabilidad del método que se esté utilizando; debe seguir los parámetros que servirán como criterios de confianza del mismo; estos parámetros son: exactitud, precisión, linealidad, límite de detección, sensibilidad y porcentaje de recuperación. [5]

Pero cuando el químico analista no confía en los datos obtenidos con un método, este se debe validar, si no se puede confiar en el resultado de un ensayo, entonces este tiene poco valor y daría lo mismo no realizarlo. [5]

La validación de un método permite a los químicos analistas demostrar que es "adecuado", y así tener la certeza, que al utilizar el método obtendrá resultados satisfactorios y confiables.

Por este motivo se realizara la validación de los métodos espectrofotométricos para la determinación de NOx y SOx en el aire.

1. MARCO TEORICO

1.1. Marco conceptual

El aire es una mezcla de gases que constituye la atmósfera terrestre, que permanecen alrededor de la Tierra por la acción de la fuerza de gravedad. El aire es esencial para la vida en el planeta. Entre sus propiedades físicas están:

- Es de menor peso que el agua.
- Es de menor densidad que el agua.
- Tiene Volumen indefinido.
- No existe en el vacío.
- Es incoloro, inodoro e insípido.

Componente		Concentración aproximada
Nitrógeno	(N)	78.03% en volumen
Oxígeno	(O)	20.99% en volumen
Dióxido de Carbono	(CO ₂)	0.03% en volumen
Argón	(Ar)	0.94% en volumen
Neón	(Ne)	0.00123% en volumen
Helio	(He)	0.0004% en volumen
Criptón	(Kr)	0.00005% en volumen
Xenón	(Xe)	0.000006% en volumen
Hidrógeno	(H)	0.01% en volumen
Metano	(CH ₄)	0.0002% en volumen
Óxido nitroso	(N ₂ O)	0.00005% en volumen
Vapor de Agua	(H ₂ O)	Variable
Ozono	(O ₃)	Variable
Partículas		Variable

Tabla 1.
Componentes de
aire con sus
respectivas
concentraciones.

El aire limpio y puro forma una capa de aproximadamente 500 000 millones de toneladas que rodea la Tierra.

De acuerdo con la altitud, composición, temperatura y otras características, la atmósfera que rodea a la Tierra y comprende las siguientes capas o regiones:

Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Ionosfera, Exosfera.

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Las capas más importantes para el análisis de la contaminación atmosférica son las dos capas más cercanas a la Tierra: la troposfera y la estratosfera. El aire de la troposfera es el que interviene en la respiración y está compuesto, aproximadamente, por un 78,08% de nitrógeno (N_2), un 20,94% de oxígeno (O_2), un 0,035% de dióxido de carbono (CO_2) y un 0,93% de gases inertes como el argón y el neón. En esta capa, de 7 km de altura en los polos y de 16 km en los trópicos, se encuentran las nubes y casi todo el vapor de agua. En esta capa se producen todos los fenómenos atmosféricos que originan el clima. Más arriba, aproximadamente a 25 kilómetros de altura, en la estratosfera, se encuentra la importante capa de ozono que protege a la Tierra de los rayos ultravioletas (UV).

En relación a esto, vale la pena recordar que, en términos generales, un contaminante es una sustancia que está “fuera de lugar”, y que un buen ejemplo de ello puede ser el caso del gas ozono (O_3). Cuando este gas se encuentra en el aire que se respira, es decir, bajo los 25 kilómetros de altura habituales, es un contaminante que tiene un efecto dañino para la salud, por lo que en esa circunstancia se le conoce como “ozono troposférico u ozono malo”. Sin embargo, el mismo gas, cuando está en la estratosfera, forma la capa que protege de los rayos ultravioletas del Sol a todas las formas de vida en la Tierra, por lo cual se le identifica como “ozono bueno”.

Cuando se habla de **contaminación atmosférica**, se está hablando de la presencia en el aire de materias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza, así como que puedan atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables.

El nombre de la contaminación atmosférica se aplica por lo general a las alteraciones que tienen efectos adversos en los seres vivos y los elementos materiales, y no a otras alteraciones inocuas. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

La contaminación atmosférica puede tener carácter local, cuando los efectos ligados al foco se sufren en las inmediaciones del mismo, o planetario, cuando por las características del contaminante, se ve afectado el equilibrio general del planeta y zonas alejadas a las que contienen los focos emisores. El tipo más comúnmente reconocido de contaminación del aire es la niebla tóxica (smog). La niebla tóxica generalmente se refiere a una condición producida por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de automotores y fábricas.

También para entender el inmenso daño causado por la contaminación en el aire, se debe tener en cuenta lo siguiente:

El efecto invernadero y la Lluvia acida.

- **LLUVIA ACIDA:** La lluvia normalmente presenta un pH de aproximadamente 5.65 (ligeramente ácido), debido a la presencia del CO_2 atmosférico, que forma ácido carbónico, H_2CO_3 . Se considera lluvia ácida si presenta un pH de menos de 5 y puede alcanzar el pH del vinagre (pH 3). Estos valores de pH se alcanzan por la presencia de ácidos como el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , y el ácido nítrico, HNO_3 . Estos ácidos se forman a partir del dióxido de azufre, SO_2 , y el monóxido de nitrógeno que se convierten en ácidos. Los hidrocarburos y el carbón usados como fuente de

energía, en grandes cantidades, pueden también producir óxidos de azufre y nitrógeno y el dióxido de azufre emitidos por fábricas, centrales eléctricas y vehículos que queman carbón o productos derivados del petróleo. En interacción con el vapor de agua, estos gases forman ácido sulfúrico y ácidos nítricos. Finalmente, estas sustancias químicas suben a la atmósfera forman una nube y después caen a la tierra acompañando a las precipitaciones, constituyendo la lluvia ácida, la cual cae en cultivos y estos después serán consumidos por el ser humano.

CONTAMINANTES PRIMARIOS

Son los que permanecen en la atmósfera tal y como fueron emitidos por la fuente. Para fines de evaluación de la calidad del aire se consideran: óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas, como el dióxido de azufre SO_2 , que daña directamente la vegetación y es irritante para los pulmones.

CONTAMINANTES SECUNDARIOS

Son los que han estado sujetos a cambios químicos, o bien, son el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera. Entre ellos destacan oxidantes fotoquímicos y algunos radicales de corta existencia como el ozono (O_3), Son importantes contaminantes secundarios el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que se forma por la oxidación del SO_2 , el dióxido de nitrógeno NO_2 , que se forma al oxidarse el contaminante primario NO y el ozono, O_3 , que se forma a partir del oxígeno O_2 .

Ambos contaminantes, primarios y secundarios pueden depositarse en la superficie de la tierra por deposición seca o húmeda e impactar en determinados receptores, como personas, animales, ecosistemas acuáticos, bosques, cosechas y materiales. En todos los países existen unos límites impuestos a determinados contaminantes que pueden incidir sobre la salud de la población y su bienestar.

Gases contaminantes en la atmosfera:

Entre los gases contaminantes se encuentran, el ozono, metano, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, etc.

Dióxido de azufre

Las fuentes emisoras de SO_2 pueden ser naturales (producen el 55,2%), como la descomposición de la materia vegetal o el efecto de los volcanes, y antropogénicas (44,7%), como las centrales térmicas (70% de las emisiones antropogénicas), combustión de derivados del petróleo (16%), craqueo del petróleo (4%), la siderurgia (4,5 %).

Las industrias pueden emitir SO_2 directamente o emitir H_2S que se oxida a SO_2 . Los procesos en los que se emite H_2S son:

- Obtención de gas natural
- Craqueo del petróleo
- Industria del papel (menos importante)

La principal fuente de emisión de dióxido de azufre a la atmósfera es la combustión del carbón que contiene azufre. El SO_2 resultante de la combustión del azufre se oxida y forma ácido sulfúrico, H_2SO_4 un componente de la llamada lluvia ácida que es nocivo para las plantas, provocando manchas allí donde las gotitas del ácido han contactado con las hojas.

La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con el óxido de nitrógeno o el dióxido de azufre emitido por fábricas, centrales eléctricas y automotores que queman carbón o aceite. Esta combinación química de gases con el vapor de agua forma el ácido sulfúrico y los ácidos nítricos, sustancias que caen en el suelo en forma de precipitación o lluvia ácida.

El SO₂ también ataca a los materiales de construcción que suelen estar formados por minerales carbonatados, como la piedra caliza o el mármol, formando sustancias solubles en el agua y afectando a la integridad y la vida de los edificios o esculturas.

Óxidos de Nitrógeno

Llamamos óxidos de nitrógeno a un grupo de compuestos químicos gaseosos muy reactivos (también se utiliza la forma abreviada NO_x). Los más importantes son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂).

El comportamiento químico de estos compuestos es complejo. Los más estudiados desde el punto de vista de la salud son el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno. El óxido nítrico es incoloro e inodoro, pero el dióxido de nitrógeno es un gas de color marrón y de olor penetrante.

De qué forma proceden:

De forma natural. Se generan en pequeñas cantidades y se difunden por toda la atmósfera sin generar problemas para la salud humana. El óxido nítrico es el que se emite más de forma natural, pero rápidamente se transforma en dióxido de nitrógeno que es la forma predominante en la atmósfera.

Por la actividad humana. Su fuente es la combustión de combustibles fósiles como petróleo, carbón o gas natural. Por ello son característicos de áreas urbanas e industriales. De hecho, las emisiones más importantes corresponden a los vehículos (la combustión de gasoil produce 40 veces más óxidos de nitrógeno que la de gasolina) y a las centrales térmicas. También contribuyen las incineradoras, las refinerías, las fábricas de vidrio y las cementeras. Las calderas de gas natural también lo pueden generar.

Están en ambientes cerrados procedentes del aire exterior o, en mayor proporción, producidos por el humo del tabaco o por aparatos de gas domésticos.

Tienen efectos nocivos sobre la respiración y el sistema respiratorio. Se ha demostrado que exposiciones prolongadas a dióxido de nitrógeno (NO₂) pueden disminuir los niveles de la función pulmonar y aumentar el riesgo de padecer síntomas respiratorios.

1.2.MARCO LEGAL

Dentro de la legislación del ambiental para aire, en la republica de Colombia existen; una serie de decretos, resoluciones y normas. Es importante mencionar que de acuerdo al alcance del proyecto interesa conocer los valores máximos permitidos para los óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, para constatar con los límites de detección de los métodos validados y demás criterios analíticos.

En este sentido algunos artículos de la resolución 610 de Marzo 2010 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Establece:

ARTÍCULO 2°. Modificar el Artículo [4°](#) de la Resolución 601 de 2006, el cual quedará así:

“ESTE ARTICULO ES PARA TENER EN CUENTA, EN LAS TECNICAS, EL RANGO DE CONCENTRACION.”

"Artículo 4°. Niveles Máximos Permisibles para Contaminantes Criterio. En la Tabla 1 se establecen los niveles máximos permisibles a condiciones de referencia para contaminantes criterio, los cuales se calculan con el promedio geométrico para PST y promedio aritmético para los demás contaminantes.

Contaminante	Unidad	Límite máximo permisible	Tiempo de exposición
PST	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	100	Anual
		300	24 horas
PM10	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	70	Anual
		150	24 horas
SO ₂	ppm ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.031 (80)	Anual
		0.096 (250)	24 horas
		0.287 (750)	3 horas
NO ₂	ppm ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.053 (100)	Anual
		0.08 (150)	24 horas
		0.106 (200)	1 hora
O ₃	ppm ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.041 (80)	8 horas
		0.061 (120)	1 hora
CO	ppm (mg/m^3)	8.8 (10)	8 horas
		35 (40)	1 hora

TABLA 2. Niveles máximos permisibles para contaminantes criterio

Parágrafo 3°. Las autoridades ambientales competentes deben realizar las mediciones de los contaminantes criterio establecidos en el presente artículo, de acuerdo con los procedimientos, frecuencias y metodología establecidas en el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire que adoptará el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.

ARTICULO 4. Modificar el Artículo 6 de la Resolución 601 de 2006, el cual quedará así:

“Artículo 6. Procedimientos de Medición de la Calidad del Aire: El Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial adoptará a nivel nacional el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire, el cual será elaborado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) dentro de los seis (6) meses siguientes a la publicación de la presente resolución. Dicho protocolo contendrá las especificaciones generales para la ubicación y el diseño de Sistemas de Vigilancia de la Calidad del Aire, para lo cual tendrá en cuenta las condiciones meteorológicas, geográficas, actividades económicas, infraestructura de transporte, población y en general todos aquellos factores que incidan en la calidad del aire y la salud de las poblaciones; la periodicidad y condiciones para el monitoreo; los recursos necesarios para el montaje, operación y seguimiento de los sistemas de vigilancia de la calidad del aire; el índice nacional de calidad del aire y la definición de indicadores para el monitoreo de la calidad del aire, entre otras. Dicho protocolo será de obligatorio cumplimiento.

Parágrafo 5. Con base en la información generada por los Sistemas de Vigilancia de la Calidad del Aire operando de acuerdo con lo establecido en el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire, las autoridades ambientales deberán elaborar o modificar los Programas de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica que deban implementar.”

ARTÍCULO 6°. Modificar el artículo [10](#) de la Resolución 601 de 2006, el cual quedará así:

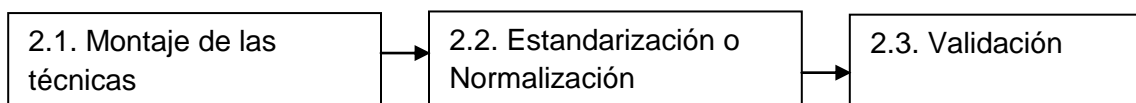
"Artículo 10. Declaración de los Niveles de Prevención, Alerta y Emergencia por Contaminación del Aire. La concentración a condiciones de referencia y el tiempo de exposición bajo los cuales se debe declarar por parte de las autoridades ambientales competentes los estados excepcionales de Prevención, Alerta y Emergencia, se establecen en la Tabla 3.

Contaminante	Tiempo de Exposición	Estados Excepcionales		
		Prevención ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Alerta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Emergencia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PST	24 horas	375	625	875
PM10	24 horas	300	400	500
SO2	24 horas	500	1.000	1.600
NO2	1 hora	400	800	2.000
O3	1 hora	350	700	1.000
CO	8 horas	17.000	34.000	46.000

TABLA 3. Concentración y tiempo de exposición de los contaminantes para los niveles de prevención, alerta y emergencia

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se encuentran los montajes realizados en el laboratorio, para cada método, posteriormente la validación de los mismos. Este capítulo se divide en tres partes; según esta descrito en el siguiente diagrama:



2.1.MONTAJE DE TECNICAS

Para cada una de las técnicas o métodos se hace el montaje necesario, primero se debe tener en cuenta el principio del método y segundo saber cuáles reactivos y equipos se deben utilizar.

2.1.1. Métodos empleados

Para cada método se hace un montaje diferente los cuales son:

2.1.1.1. Método espectrofotométrico de tetracloruromercurato /pararosanilina (SO_x)

Utilícese esta técnica solamente para analizar muestras que contengan SO₂ en aire. El dióxido de azufre es determinado mediante una solución de tetracloromercurato de sodio (TCM) (o potasio), dentro de un periodo especificado, que da como resultado la formación de un complejo de diclorosulfitomercurato.

Destrucción de cualquier ión nitrito formado en la solución de tetracloromercurato de sodio, por los óxidos de nitrógeno presentes en la muestra de aire, mediante la adición de solución de ácido sulfámico. Conversión del complejo diclorosulfitomercurato en ácido metil sulfónico pararrosanilina de intenso color violeta, mediante la adición de una solución de formaldehído y una solución acidificada de clorhidrato de pararrosanilina a la solución resultante.

Determinación de la absorbancia de la solución de muestreo a una longitud de onda de aproximadamente 550 nm, utilizando un espectrofotómetro apropiado y cálculo de la concentración másica del dióxido de azufre por medio de una curva de calibración preparada utilizando mezclas de gas para calibración. Dependiendo del equipo disponible en el laboratorio, puede ser conveniente utilizar soluciones de bisulfito de sodio para las verificaciones de rutina.

La siguiente reacción es la ocurrida para los óxidos azufre, la reacción no se encuentra balanceada a razón del cambio tan acelerado de los compuestos.

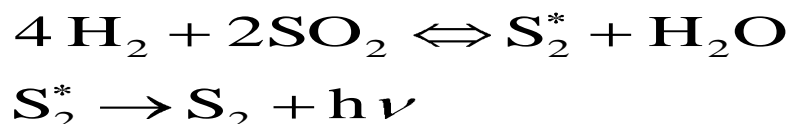


FIGURA 1. Reacción para SOx

2.1.1.2. Método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera (NOx)

Utilícese esta técnica solamente para analizar muestras que contengan NO₂ en aire (MÉTODO DE GRIESS-SALTZMAN)

El dióxido de nitrógeno es absorbido del aire por una solución acuosa de trietanolamina y el análisis posterior es realizado usando un reactivo que forme un compuesto azo-colorante. El color producido por el reactivo es medido en un espectrofotómetro a 540 nm.

Se basa en la reacción del NO_2 con ácido sulfanílico para formar un compuesto de diazonio, que reacciona con α -Naftilamina formando un compuesto azoico que absorbe a 550 nm.

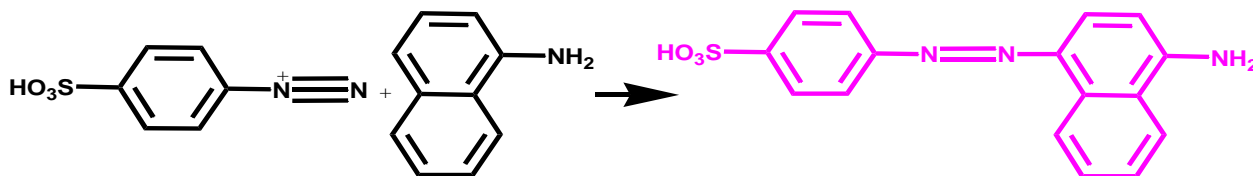


FIGURA 2. Reacción para NOx

2.1.2. Reactivos y equipos

Para cada método se utilizan diferentes reactivos y equipos esto es necesario saberlo a la hora de una estandarización

2.1.2.1. Reactivos método espectrofotométrico de tetracloruomercurato/pararrosanilina (SOx)

- Tetracloruomercurato de sodio (TCM)
- cloruro de mercurio (II) (HgCl_2)
- cloruro de sodio (NaCl)
- sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético (EDTA)
- ácido clorhídrico (HCl) 38%
- ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%
- clorhidrato de pararrosanilina ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl}$)
- formaldehído (HCHO) de 36 a 38%

- ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)
- bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
- ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%

2.1.2.2. Equipos método espectrofotométrico de tetracloruromercurato/pararosanilina (SO_x)

- Sonda de muestreo
- Burbujeador para muestreo de 24 horas
- Burbujeador para muestreos cortos
- Trampa de humedad
- Sello de las trampas
- Bomba de vacío
- Toma de admisión de aire
- Dispositivo de control de temperatura
- Depósito del tren de muestreo
- Programador de tiempo
- Filtro para material particulado.
- Botella de absorción
- Medidor de gas o regulador de flujo de aire
- Dos manómetros
- Espectrofotómetro o colorímetro
- Celdas ópticas en pares planos equilibrados
- Recipiente de polietileno de 100 mL
- Equipo para calibración de flujo.

2.1.2.3. Reactivos método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmósfera (NO_x)

- Trietanolamina

- N-butanol
- Peroxido de hidrógeno al 30%
- Sulfanilamida
- Acido fosfórico concentrado 85%
- NEDA
- Nitrito de sodio

2.1.2.4. Equipos método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera (NOx)

- Absorbedor de polipropileno
- Sonda de muestreo
- Trampa de humedad
- Filtro de membrana
- Dispositivo de control de flujo
- Patrón de medición de flujo
- Espectrofotómetro para ser usado a 541 nm, con celdas de 1 cm de espesor.
- Equipo para medición de aire
- Líneas de teflón (construidas de teflón, vidrio o acero inoxidable)
- Bomba de aire

2.2. ESTANDARIZACION O NORMALIZACION

Dentro del procedimiento de estandarización fue necesario realizar barrido espectral, cinética de reacción, entre otros; encontrando así los parámetros necesarios para el análisis de cada uno de los métodos.

2.2.1. Preparación de reactivos para cada método analizado.

2.2.1.1. PREPARACION DE REACTIVOS PARA LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACIÓN MASICA DE DIOXIDO DE AZUFRE. METODO DE TETRACLORUOMERCURATO (TCM)/PARARROSANILINA.

Durante el análisis se utilizan solamente reactivos de grado analítico reconocido y solamente agua destilada, de preferencia doblemente destilada, o agua de pureza equivalente, libre de oxidantes. Advertencia. Los reactivos se utilizan de acuerdo con las reglamentaciones de seguridad y salubridad apropiadas.

2.2.1.1.1. Tetracloromercurato de sodio (TCM), solución de absorción, $c(\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]) = 0,04 \text{ mol/L}$

Se disuelven en agua 10,9 g de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2), 4,7 g de cloruro de sodio (NaCl) y 0,07 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético (EDTA), en un recipiente volumétrico con aforo de 1000 mL. Se llena hasta la marca con agua y se mezcla bien. La solución se almacena en un recipiente con un tapón bien ajustado y es estable durante varios meses, pero se debe desechar si se forma precipitado. El pH debe estar cercano a $4,0 \pm 1$,

2.2.1.1.2. Clorhidrato de pararrosanilina (PRA), solución 0,16 g/L

2.2.1.1.2.1. Se transfieren 86 mL de ácido clorhídrico (HCl) de aproximadamente 38% (m/m) ($\rho = 1,19 \text{ g/mL}$) en un recipiente volumétrico con aforo en 1000 mL. Se llena con agua hasta la marca y se mezcla bien.

2.2.1.1.2.2. Se transfieren 205 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) de aproximadamente 85% (m/m) ($\rho = 1,69 \text{ g/mL}$) en un recipiente volumétrico con aforo en 1000 mL. Se llena con agua hasta la marca y se mezcla bien.

2.2.1.1.2.3. Se disuelven 0,2 g de clorhidrato de pararrosanilina ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl}$) cuya pureza ha sido ensayada para cada nuevo lote de PRA de acuerdo con el anexo A, en 100 mL de la solución de ácido clorhídrico preparada en el numeral 2.2.1.1.2.1.

2.2.1.1.2.4. Se miden con una pipeta 20 mL de la solución preparada en el numeral 2.2.1.1.2.3, y se llevan a un recipiente volumétrico con aforo en 250 mL. Se agregan 25 mL de la solución de ácido fosfórico preparada en el numeral 2.2.1.1.2.2. Se mezcla bien y se llena con agua hasta la marca. La solución es estable durante varios meses, si se almacena protegida de la luz. Si la solución de PRA se prepara de una solución de partida de PRA obtenida por la purificación de PRA de acuerdo con el literal 1.2, por cada 1% de diferencia entre un grado de pureza del 100% y el grado de pureza obtenido, se agregan 0,2 mL adicionales de la solución de partida de PRA antes de llenar con agua hasta la marca.

2.2.1.1.3. Formaldehído, solución de aproximadamente 2 g/L

Se miden con una pipeta 5 mL de una solución de formaldehído (HCHO) de 36 a 38% (m/m) disponible en el comercio, y se llevan a un recipiente

volumétrico con una marca de 1000 mL. Se llena con agua hasta la marca y se mezcla bien. Esta solución se prepara el mismo día en que se va a utilizar.

2.2.1.1.4. Acido sulfámico, solución de 6 g/L

Se disuelven 0,6 g de ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) en 100 mL de agua. Esta solución es estable durante algunos días, si se protege del aire.

2.2.1.1.5. Disulfito de sodio, solución de 0,012 g/L

2.2.1.1.5.1. Se disuelven 0,3 g de bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) en 500 mL de agua recién destilada que ha sido desaireada, por ejemplo, mediante ebullición y enfriamiento a temperatura ambiente. Esta solución no es estable y contiene la masa equivalente de 320 a 400 μg de dióxido de azufre por mililitro. La concentración de la masa real de dióxido de azufre presente en la solución se determina de acuerdo con lo especificado en el Anexo 1.1.

2.2.1.1.5.2. Inmediatamente después de la determinación de la concentración másica real de dióxido de azufre presente en la solución, como se especifica en el numeral (2.2.1.1.5.1), se miden con una pipeta 2,0 mL de esta solución y se llevan a un recipiente volumétrico con aforo en 100 mL. Se llena hasta la marca con solución de absorción (2.2.1.1.1) y se mezcla bien. Esta solución es estable durante 30 días si se almacena aproximadamente a 5°C , o por un día, dependiendo de la temperatura ambiente a la que se almacena.

2.2.1.2. PREPARACION DE REACTIVOS PARA EL METODO COLORIMETRICO PARA ANALISIS DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA.

Los reactivos químicos usados deben ser grado analítico. El agua debe estar libre de nitritos.

2.2.1.2.1. Líquido absorbedor

Añada 15 g de trietanolamina aproximadamente a 500 mL de agua destilada; luego adicione 3 mL de N-butanol. Mezcle bien y diluya hasta 1 L con agua destilada. El N-butanol actúa como un surfactante. Si se presenta formación de mucha espuma durante el muestreo, se debe disminuir la cantidad de N-butanol. El reactivo es estable por dos meses si se mantiene en una botella oscura y bajo refrigeración.

2.2.1.2.2. Peróxido de hidrógeno

Diluya 0,2 mL de peróxido de hidrógeno al 30% hasta 250 mL con agua destilada. Precaución: El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte y puede causar daño en la piel y en la ropa.

2.2.1.2.3. Solución de sulfanilamida

Disuelva 10 g de sulfanilamida en 400 mL de agua destilada, luego adicione 25 mL de ácido fosfórico concentrado (85%) y complete hasta 500 mL. Esta solución es estable por varios meses si se almacena en un frasco oscuro y hasta por 1 año si se mantiene refrigerada.

2.2.1.2.4. N-(1 NAFTIL) – Etilendiamina

Dihidrocloruros (NEDA) Disuelva 0,1 g de NEDA en 100 mL de agua destilada. La solución es estable por 1 mes si se mantiene en una botella oscura y bajo refrigeración

2.2.1.2.5. Solución Stock de nitrito

Disuelva 0,135 g de nitrito de sodio en agua destilada y complete hasta 1 L. El nitrito de sodio debe ser de pureza conocida o analizada antes del uso. La solución contiene 90 µg de nitrito/mL, lo cual corresponde a 100 µg de NO₂ (gas)/mL. La solución debe ser preparada una vez al mes

2.2.2. ENSAYOS PREVIOS.

Para cada método se realizaron unos ensayos previos para verificar antes de la estandarización de los mismos. Estos son: pH (verificar a que pH era más estable); barrido espectral (para verificar la longitud de onda de cada método.) y cinética de la reacción (verificar en que tiempo es estable el color para ser medido.)

2.2.2.1. DETERMINACION DE LA CONCENTRACIÓN MASICA DE DIOXIDO DE AZUFRE. METODO DE TETRACLORUOMERCURATO (TCM)/PARARROSANILINA.

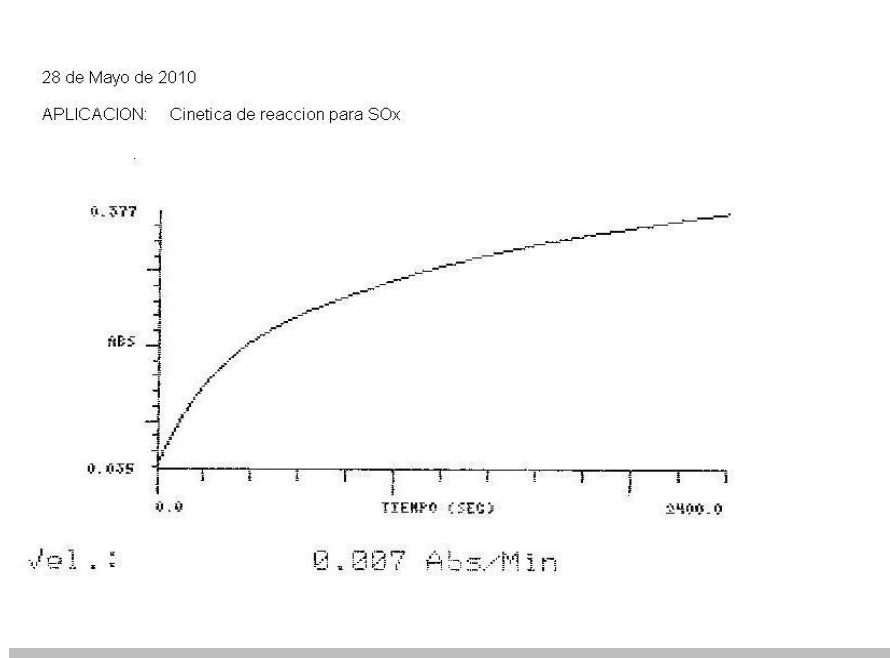
Los ensayos realizados fueron:

- a. En la adición de reactivos, el protocolo sugiere un orden, por lo tanto en los ensayos se preparo un patrón el cual cumplía con el mismo orden, de la siguiente manera.

- Disulfito- TCM : 3 ml
- Solución absorbente (TCM): 7 ml
- Acido Sulfamico (0,6%): 1 ml
- Formaldehido (0,2%): 2 ml
- Pararosanilina: 5 ml
- Agua destilada recién hervida y a T° ambiente: Hasta aforar a 25 ml

b. Para medir el desarrollo del color; se utilizo el patrón preparado en (a.) el cual tiene una concentración de dióxido de azufre de 0.33 mg/L. Se realizaron ensayos midiendo el tiempo con cronometro y en el Espectrofotómetro SPECTRONIC Genesys 5 que se encuentra en el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad Tecnológica de Pereira.

De la primera se concluyo que el desarrollo del color aumenta con el tiempo; y al realizar la cinética en el equipo se confirma ya que nos arroja la siguiente grafica



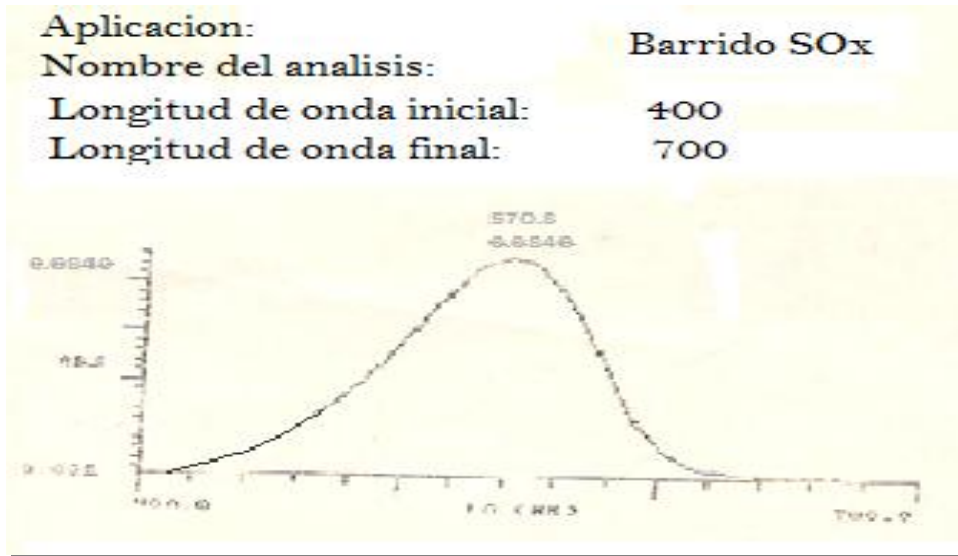
Grafica 1. Cinética SOx

TABLA No. 4 DE APLICACIÓN DE CINÉTICA CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE SO₂ DE 0.33 mg/L VS. TIEMPO

APLICACIÓN	CINETICA SIMPLE
FECHA	27 mayo 2010
NOMBRE DEL ANALISIS	Absorbancia de dióxido de azufre de 0.33 mg/L VS. TIEMPO
ARCHIVO DE DATOS	DEFAULT
LONGITUD DE ONDA ESTANDARIZADA	570.8 nm
TIEMPO ESTANDARIZADO	30 min
PH DE LA SOLUCION	Acido

De esta grafica se puede concluir que el tiempo más estable es a los 30 min. A este tiempo el color Rosado oscuro. Tiende a aumentar muy poco.

- Para encontrar la longitud de onda se realizo con el patrón preparado en (a.) un barrido en el espectrofotómetro SPECTRONIC Genesys 5 para determinar que la longitud de onda adecuada para este método era = 570.8 nm



Grafica 2. Barrido SOx

TABLA No. 5 DE APLICACIÓN DE BARRIDO ESPECTRAL DE DIÓXIDO DE AZUFRE SOX DE 0.33 mg/L VS. TIEMPO ESTANDARIZADA

APLICACIÓN	BARRIDO ESPECTRAL
FECHA	ABRIL 2009
NOMBRE DEL ANALISIS	Absorbancia de dióxido de azufre de 0.33 mg/L VS. Longitud de onda.
ARCHIVO DE DATOS	DEFAULT
LONGITUD DE ONDA ESTANDARIZADA	570.8 nm
TIEMPO ESTANDARIZADO	30 min
PH DE LA SOLUCION	ACIDO

A partir del barrido espectral que se observa en la grafica se concluye que la longitud de onda apropiada es 570,8nm.

- Al patrón preparado en (a.) se le midió el pH en un pH-metro Fisher scientific a temperatura ambiente; y su respectiva absorbancia en el espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20. Ubicado en el laboratorio Q-127 de la escuela de Química de la UTP. Se realizaron varias mediciones a diferente pH (ácido, neutro y básico); para así medir absorbancias y mirar como varían con el tiempo y verifica qué efectos puede tener el pH a la hora de medición.

El dato arrojado por el equipo fue un pH ácido; después a este se le cambió el pH a neutro y básico con Hidróxido de Sodio concentrado.

TABLA 6. RELACION OBTENIDA DEL CAMBIO DE PH DE LA SOLUCION PATRON DE CONCENTRACION 0.33 mg/L a una longitud de onda de 570.8

	pH	ABSORBANCIA (nm)	TIEMPO DE ESTANDARIZACION (min)
ACIDO	1.70	0.512	30 min
NEUTRO	7.00	1.740	30 min
BASICO	12.3	0.224	30 min

Al cambiar el pH no se siguió desarrollando el color, ya que a los tres minutos después de la primera lectura se volvió a medir y el resultado fue:

- para el pH ácido a los tres minutos siguió aumentando como se pudo observar en la cinética el resultado fue:

pH ácido= 1,70

Absorbancia= 0.566

- para el pH neutro el color era mucho más oscuro que el ácido a los tres minutos empezó a disminuir el color hasta ser casi translucido.

pH neutro= 7,00

Absorbancia= 1,321

- para el pH básico el color a los tres minutos permanece casi estable en el tiempo pero de igual manera tiende a ser mucho menor la absorbancia que en el pH ácido.

pH básico= 12,3

Absorbancia= 0,217

- se puede concluir que el pH ácido es el más estable además la mezcla de los reactivos da un pH ácido.

- La unión de los datos en los análisis previos es:

ANÁLISIS PREVIO SO _x	
pH	Acido
Longitud de onda	570.8 nm
tiempo de estabilidad	30 min.

Tabla 7. Resultados del análisis previo.

2.2.2.2. METODO COLORIMETRICO PARA ANALISIS DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA.

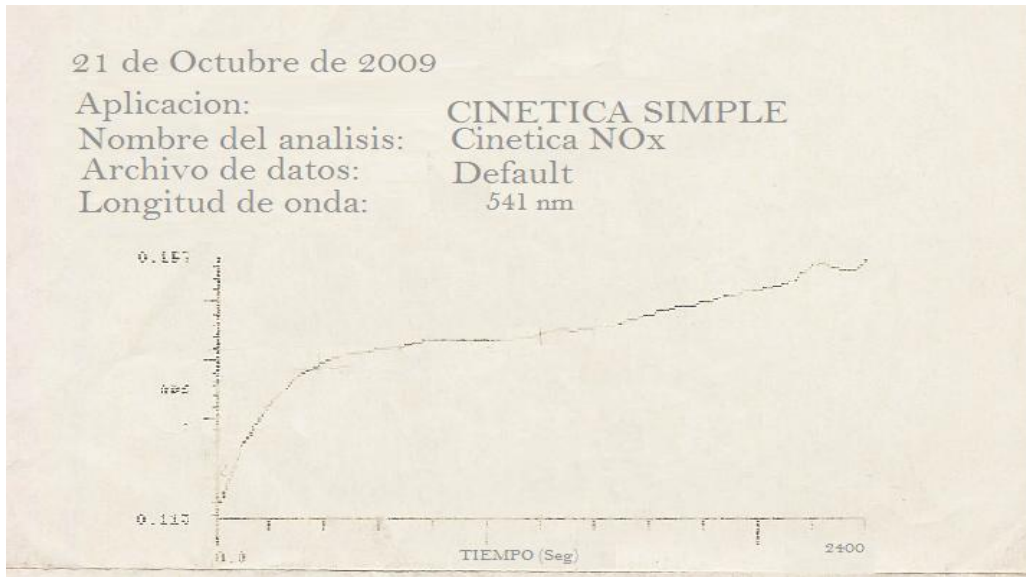
Los ensayos realizados fueron.

a. En la adición de reactivos, el protocolo sugiere un orden, por lo tanto en los ensayos se preparo un patrón el cual cumplía con el mismo orden, de la siguiente manera.

- Solución Stock de nitrito : 3 ml
- Solución absorbente: 7 ml
- Peróxido de hidrogeno: 1 ml
- Solución de sulfanilamida: 10 ml
- N-(1naftil)-Etilendiamina Dihidrocloruros (NEDA): 1 ml
- Agua destilada: Hasta aforar a 25 ml

b. Para medir el desarrollo del color; se utilizo el patrón preparado en (a.) el cual tiene una concentración de dióxido de azufre de 0.22 mg/L. Se realizaron ensayos midiendo el tiempo con cronometro y en el Espectrofotómetro SPECTRONIC Genesys 5. que se encuentra en el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad Tecnológica de Pereira.

De la primera se concluyo que el desarrollo del color aumenta con el tiempo; y al realizar la cinética en el equipo se confirma, ya que nos arroja la siguiente grafica



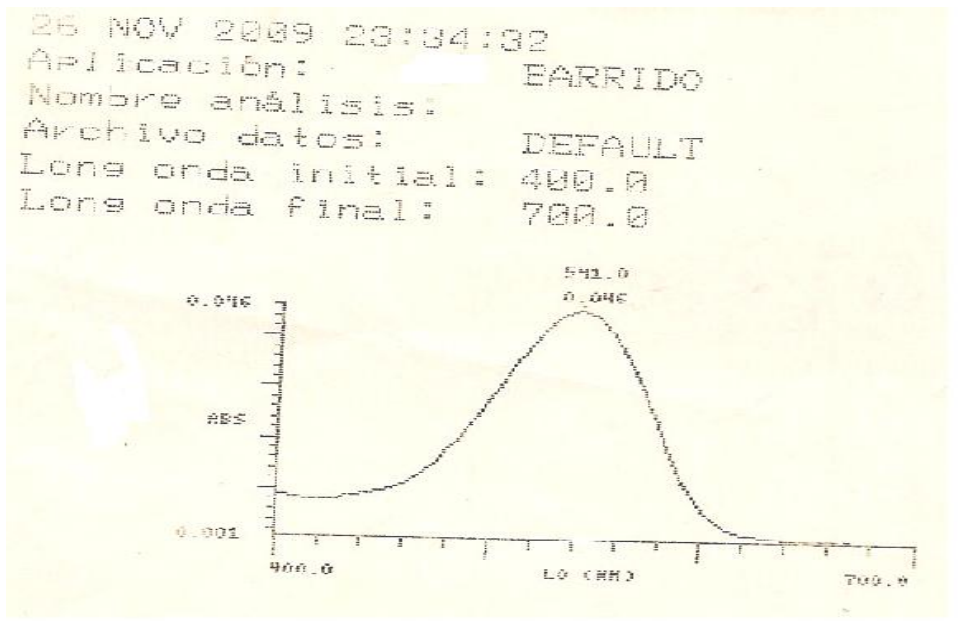
Grafica 3. Cinética NOx

TABLA No. 8 DE APLICACIÓN DE CINETICA METODO COLORIMETRICO PARA ANALISIS DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA. 0.216 mg/L VS. TIEMPO

APLICACIÓN	CINETICA SIMPLE
FECHA	Octubre 2009
NOMBRE DEL ANALISIS	Absorbancia de dióxido de Nitrógeno de 0.22 mg/L VS. TIEMPO
ARCHIVO DE DATOS	DEFAULT
LONGITUD DE ONDA ESTANDARIZADA	541. nm
TIEMPO ESTANDARIZADO	10 min
PH DE LA SOLUCION	ACIDO

De la anterior grafica anterior se puede concluir que el tiempo más estable es a los 10 min. En este tiempo el color Rosado no varía demasiado.

- Para encontrar la longitud de onda se realizo con el patrón preparado en (a.) un barrido en el espectrofotómetro SPECTRONIC Genesys 5 para determinar la longitud de onda adecuada.



Grafica 4. Barrido NOx

TABLA No. 9 DE APLICACIÓN DE BARRIDO ESPECTRAL METODO COLORIMETRICO PARA ANALISIS DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA. 0.216 mg/L VS. TIEMPO

APLICACIÓN	CINETICA SIMPLE
FECHA	26 de noviembre 09
NOMBRE DEL ANALISIS	Absorbancia de dióxido de Nitrógeno de 0.22 mg/L VS. Longitud de onda

ARCHIVO DE DATOS	DEFAULT
LONGITUD DE ONDA ESTANDARIZADA	541 nm
TIEMPO ESTANDARIZADO	10 min
PH DE LA SOLUCION	ACIDO

A partir del barrido espectral de la grafica anterior podemos concluir que la longitud de onda apropiada en este método es de 541nm.

- Al patrón preparado en (a.) se le midió el pH en un pH-metro FISHER SCIENTIFIC a temperatura ambiente; y su respectiva absorbancia en el espectrofotómetro Thermo Spectronic genesys 20. Que se encuentra ubicado en el laboratorio Q-127 de la Escuela de Química en la UTP. Se realizaron varias mediciones a diferente pH (acido, neutro y básico); para así medir absorbancias y mirar como varían con el tiempo.

El dato arrojado por el equipo fue un pH acido; después a este se le cambio el pH a neutro y básico con Hidróxido de Sodio concentrado.

TABLA 10 DE LA RELACION OBTENIDA DEL CAMBIO DE PH DE LA SOLUCION PATRON DE 0.22 mg/L

	pH	ABSORVANCIA (nm)	TIEMPO DE ESTANDARIZACION (min)
ACIDO	1.80	0.044	10 min
NEUTRO	7.07	0.008	10 min
BASICO	10.9	0.018	10 min

A los tres minutos después de la primera lectura se volvió a medir el pH y el resultado fue:

- para el pH ácido a los tres minutos siguió aumentando un poco como se pudo observar en la cinética el resultado fue:

pH ácido= 1,80 Absorbancia= 0.048

- para el pH neutro el color a los tres minutos no cambiaba; por lo tanto la absorbancia dio igual.

pH neutro= 7,07 Absorbancia= 0,008

- para el pH básico el color a los tres minutos tiende a aumentar muy poco como lo dice el cambio de absorbancia.

pH básico= 10,9 Absorbancia= 0,022

- se puede concluir que el pH ácido es el más estable además la mezcla de los reactivos da un pH ácido.
- La unión de los datos en los análisis previos es:

ANALISIS PREVIO	
pH	Acido
Longitud de onda	541nm
tiempo de estabilidad	10 min.

Tabla 11. Conclusión análisis previo para NOx

2.2.2. Muestras de aire con los contaminantes

2.2.2.1. **Contaminante SO_x**: Para tomar la muestra se hace burbujear el contaminante Dióxido de Azufre en el tren de muestreo que contiene el equipo que se muestra en el numeral 2.2.2.3. (foto 1, 2 y 3.). Para hacer esta recolección del gas se utilizó la solución absorbente la cual se preparó como se describe en el numeral 2.2.1.1.1. esta solución es adicionada en el tubo izquierdo del tren de muestreo (foto 2). Se deja por 24 horas para que el equipo absorba aire de los alrededores y se burbujee en dicha solución el contaminante dióxido de azufre.

2.2.2.2. **Contaminante NO_x**: Para tomar la muestra se hace burbujear el contaminante Dióxido de Nitrógeno en el tren de muestreo que contiene el equipo que se muestra en el numeral 2.2.2.3. (foto 1, 2 y 3.). Para hacer esta recolección del gas se utilizó la solución absorbente la cual se preparó como se describe en el numeral 2.2.1.2.1. esta solución es adicionada en el tubo del centro en el tren de muestreo (foto 2). Se deja por 24 horas para que el equipo absorba aire de los alrededores y se burbujee en dicha solución el contaminante dióxido de nitrógeno.

2.2.2.3. **Burbujeo de muestras**



Foto 1. Equipo burbujeador de las muestras de SO_x y NO_x.

El equipo se encuentra ubicado en las instalaciones de la CARDER; Tiene un tubo el cual en el extremo superior tiene un absorbedor, con este se toma aire de los alrededores haciéndolos burbujear en el tren de muestreo que se encuentra dentro.



Foto 2 Tren de muestreo y Equipo en el interior



Foto 3. Funcionamiento del equipo.

Cuando se abre el equipo se puede observar el tren de muestreo; se dispone de reloj (Este es porque el burbujeo de cada muestra se realiza cada 24 horas); de un manómetro en mmHg (para mantener una presión adecuada para la recolección del gas foto 3.); también hay una fuente de energía de 110 V (foto 3.) y una pila para tener un medio frío cuando es necesario (foto 2.) en este caso para el burbujeo de dióxido de azufre.

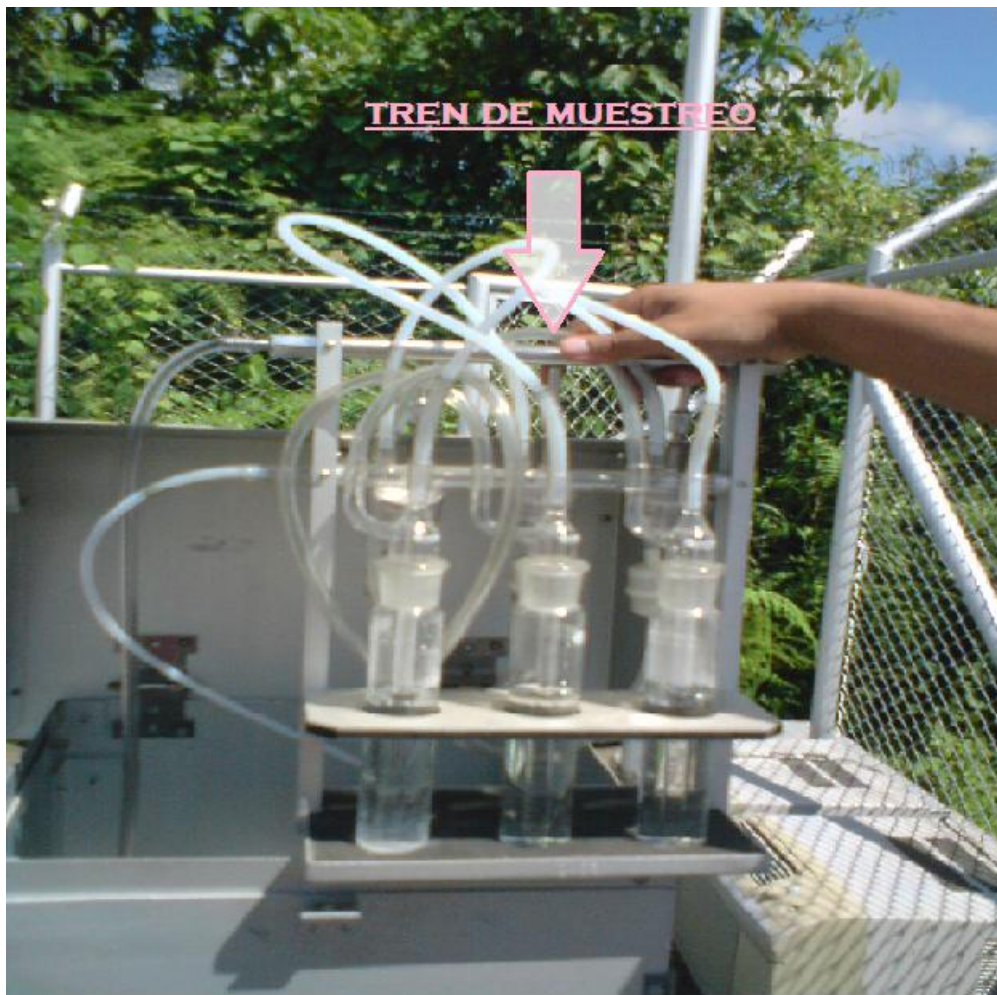


Foto 4. Tren de muestreo.

El tren de muestreo. En estos tubos de vidrio se adicionan las diferentes soluciones absorbentes (TCM para azufre y NEDA para nitrógeno) en la parte izquierda azufre y la del medio nitrógeno. El otro depósito se inactiva para el muestreo dependiendo del contaminante a recoger y a través de las mangueras que tiene en la parte superior entra el aire el cual se hace burbujear en el fondo del mismo. Cuando se va a recoger SO_x el respectivo tubo se mete en la pila con hielo que se mostro en la foto 2. Ya que se hace más fácil recoger la muestra de este contaminante.



Foto 5. Frascos ámbar donde se adicionaban las muestras burbujeadas.

Después de sacar la solución absorbente con el contaminante burbujeado; se deben pasar las muestras a frascos color ámbar y deben permanecer en refrigeración hasta el respectivo análisis realizado en el laboratorio; los frascos deben estar muy bien tapados y limpios para evitar contaminaciones y que se escape el contaminante por algún orificio.

Es preferible que el análisis se realice casi inmediatamente después de la recolección del gas.

2.3. VALIDACION.

Validación es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica de los métodos. Por ese motivo se espera a partir del siguiente numeral validar los dos métodos (2.3.1.1. – 2.3.1.2.) Según el protocolo de validación del IDEAM. (2)

2.3.2. Curvas de Calibración

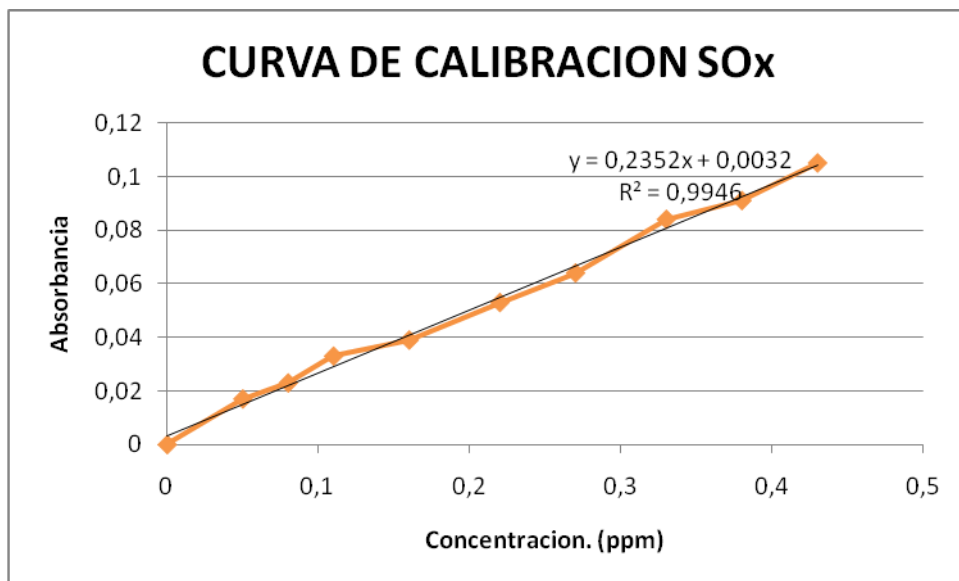
2.3.2.1. DETERMINACION DE LA CONCENTRACIÓN MASICA DE DIOXIDO DE AZUFRE. METODO DE TETRACLORUROMERCURATO (TCM)/PARARROSANILINA.

- Tabla obtenida de los datos teóricos para la determinación de SO_x

Concentraciones mg/L	Absorbancias	Tiempos
0,05	0,017	30 min
0,08	0,023	30 min
0,11	0,033	30 min
0,16	0,039	30 min
0,22	0,053	30 min
0,27	0,064	30 min
0,33	0,084	30 min
0,38	0,091	30 min
0,43	0,105	30 min

Tabla 12. Datos del método para la determinación de SO_x, para realizar la curva de calibración.

- Curva de calibración de la determinación másica de dióxido de azufre; método de tetracloromercurato/pararrosanilina



Grafica 5. Curva de calibración para el método de pararrosanilina para determinación de SO_x.

De acuerdo a la grafica 5. El rango lineal se encuentra entre 0,05 mg/L y 0,43 mg/L.

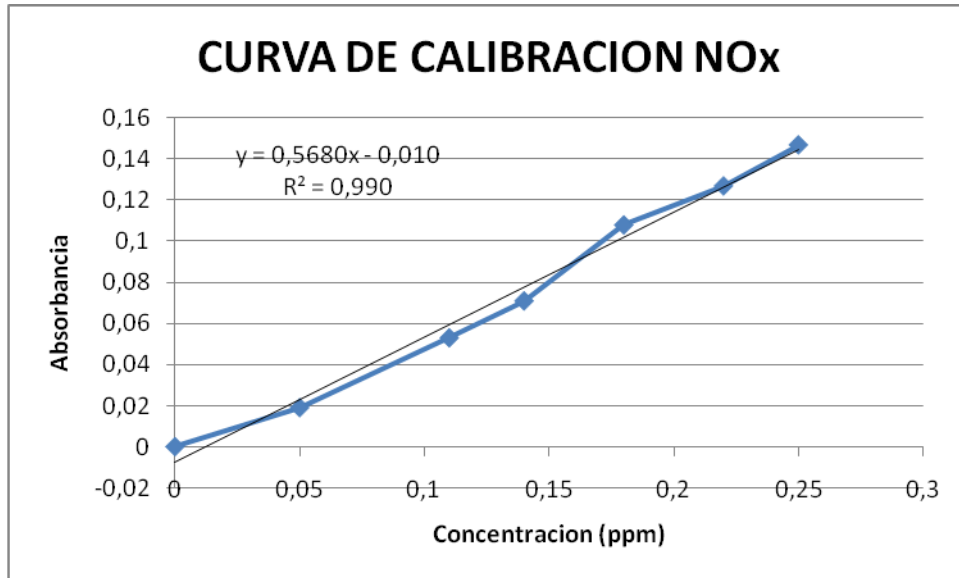
2.3.2.2. METODO COLORIMETRICO PARA ANALISIS DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA

- Tabla obtenida de los datos teóricos para la determinación de NO_x

Concentraciones mg/L	Absorbancias	TIEMPOS
0,05	0,019	10 min
0,11	0,053	10 min
0,14	0,071	10 min
0,18	0,108	10 min
0,22	0,127	10 min
0,25	0,147	10 min

Tabla 13. Datos obtenidos para la realización de la curva de calibración para la determinación de NO_x.

- Curva de calibración para el método colorimétrico para análisis de Dióxido de Nitrógeno en la atmosfera.



Grafica 6. Curva de calibración para el Método de NOx.

De acuerdo a la grafica 6. El rango lineal se encuentra entre 0,05 mg/L y 0,25 mg/L.

2.3.3. Parte experimental o mediciones (prevalidación)

Para realizar los cálculos se emplearon las siguientes formulas

- Porcentaje de error.

$$\%error = \frac{|V_{curva} - V_{diario}|}{V_{curva}} \times 100\%$$

Donde,

V curva: Valor de la concentración del patrón sacado de la curva o preparado para la curva.

V diario: Valor de la concentración del análisis realizado diariamente en los días de la estandarización.

- Desviación Estándar

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}$$

- Coeficiente de variación

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

Donde:

S= la desviación estándar.

\bar{X} = Promedio de las concentraciones

- Linealidad

$$Y = mX + b$$

- Sensibilidad

Como $Y = mX + b$

La sensibilidad es la pendiente (m)

- Precisión.

Limite de detección: $LD = Y_b + 3S_b$

Limite de cuantificación: $LC = Y_b + 5S_b$

Donde:

Y_b = Intercepto de la curva.

$$S_b = \frac{S}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2}}$$

- % de Recuperación.
- Precisión.

2.3.2.1. Parte experimental para el método de análisis de SOx

Datos obtenidos a partir de la curva de calibración para SOx

- Linealidad.

$$Y = 0,2352X + 0,0032$$

	Mediciones
Limite detección (LD)	0,024 ppm
Limite de cuantificación (LC)	0,038 ppm
Intervalo lineal método	(0,050 – 0,252) ppm
Desviación Estándar	0,004
Coefficiente de correlación	0,995
Sensibilidad	0,235

Tabla 14. Resultados del análisis estadístico previo SOx

2.3.2.2. Parte experimental para el método de análisis de NOx

Datos obtenidos a partir de la curva de calibración para NOx

- Linealidad.

$$Y = 0,5680X - 0,010$$

	Mediciones
limite detección (LD)	0,098 ppm
limite de cuantificación (LC)	0,170 ppm
Intervalo lineal método	(0,50 - 0,25) ppm
Desviación Estándar	0,008
Coeficiente de correlación	0,990
Sensibilidad	0,568

Tabla 15. Resultados del análisis estadístico previo NOx.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para cada montaje se realizaron 8 lotes diarios; por duplicado cada uno. Para verificar repetibilidad de cada uno y seguridad de tener una mayor exactitud.

Primero cada día para cada uno de los métodos se leía la respectiva muestra real, a esta se le hacía una adición y se preparaban los demás patrones a leer; así se juntaban los lotes 16 y estos patrones correspondían a:

Blanco: No contiene muestra real y por lo tanto no contiene el analito de interés, pero debe contener todos los reactivos respectivos del análisis.

Estándar bajo: Contiene el analito de interés, se encuentra dentro del límite de detección de la curva pero de concentración muy baja.

Estándar medio: Contiene el analito de interés, se encuentra dentro del límite de detección de la curva tiene una concentración más o menos por el 50% del rango de la curva.

Estándar alto: Contiene el analito de interés, se encuentra dentro del límite de detección de la curva tiene una concentración más o menos por el 90% del rango de la curva.

Muestra 1: Muestra natural para ver efectos de la matriz real, concentración <50% del rango de la curva.

Muestra 2: Muestra natural para ver efectos de la matriz real, concentración >>M1

M1 + 30% de M1: M1 adicionada con un nivel bajo, máximo el 30% de M1.

M1 + 50% de M1: M1 adicionada con un nivel alto, mínimo el 50% de M1.

3.2. Resultados obtenidos en el laboratorio para la determinación de la concentración másica de dióxido de azufre. Método de tetracloruromercurato (tcm)/pararosanilina.

- En el laboratorio se hizo el análisis respectivo de las muestras reales obteniendo los datos de las muestras de aire burbujeadas de las que se disponía, para así hacer la estandarización por siete días; pero al hacerlo el dato arrojado era demasiado bajo en concentración y absorbancia a la hora de hacer la estandarización; estos datos fueron los siguientes.

Muestras reales	Absorbancias	Concentraciones mg/L
DIA 1		
muestra real 1	0,027	0,1998
DIA 2		
muestra real 2	0,000	0,0000
DIA 3		
muestra real 3	0,000	0,0000
DIA 4		
muestra real 4	0,000	0,0000
DIA 5		
muestra real 5	0,000	0,0000
DIA 6		
muestra real 6	0,002	0,0792
DIA 7		
muestra real 7	0,013	0,1323

Tabla 16. Absorbancias vs concentraciones; de las muestras reales cada día de la estandarización

- A cada muestra real descrita anteriormente se le hizo una adición respectiva para que fuera detectada en el equipo según la curva (Grafica 5).

Después se realizó durante siete días la estandarización del método para SO_x según el protocolo para Estandarizar del IDEAM (1).

Obteniendo los siguientes resultados:

	Absorbancias	Concentración. mg/L		Absorbancias	Concentración. mg/L
DIA 1			DIA 5		
Blanco	0,000	0,00	Blanco	0,017	0,16
Estándar bajo	0,009	0,11	Estándar bajo	0,03	0,21
Estándar medio	0,033	0,23	Estándar medio	0,052	0,34
Estándar alto	0,075	0,43	Estándar alto	0,089	0,50
M1<50%	0,008	0,11	M1<50%	0,032	0,22
M2<<M1	0,000	0,05	M2<<M1	0,019	0,16
M1 + 30% de M1	0,019	0,16	M1 + 30% de M1	0,052	0,32
M1 + 50% de M1	0,038	0,25	M1 + 50% de M1	0,062	0,37
DIA 2			DIA 6		
Blanco	0,000	0,00	Blanco	0,017	0,16
Estándar bajo	0,000	0,00	Estándar bajo	0,028	0,20
Estándar medio	0,010	0,12	Estándar medio	0,052	0,34
Estándar alto	0,047	0,30	Estándar alto	0,086	0,48
M1<50%	0,002	0,08	M1<50%	0,038	0,25
M2<<M1	0,000	0,04	M2<<M1	0,021	0,17
M1 + 30% de M1	0,009	0,11	M1 + 30% de M1	0,054	0,33
M1 + 50% de M1	0,019	0,16	M1 + 50% de M1	0,066	0,39

	Absorbancias	Concentración. mg/L		Absorbancias	Concentración. mg/L
DIA 3			DIA 7		
Blanco	0,000	0,00	Blanco	0,019	0,16
Estándar bajo	0,000	0,00	Estándar bajo	0,031	0,22
Estándar medio	0,025	0,19	Estándar medio	0,045	0,29
Estándar alto	0,081	0,46	Estándar alto	0,072	0,42
M1<50%	0,031	0,22	M1<50%	0,043	0,27
M2<<M1	0,014	0,14	M2<<M1	0,035	0,24
M1 + 30% de M1	0,035	0,28	M1 + 30% de M1	0,067	0,39
M1 + 50% de M1	0,043	0,27	M1 + 50% de M1	0,078	0,45
DIA 4					
Blanco	0,016	0,15			
Estándar bajo	0,031	0,22			
Estándar medio	0,057	0,34			
Estándar alto	0,095	0,53			
M1<50%	0,043	0,27			
M2<<M1	0,031	0,22			
M1 + 30% de M1	0,051	0,32			
M1 + 50% de M1	0,062	0,37			

Tabla 17. Concentraciones y absorbancias; para cada día de estandarización para SOx.

3.3. Resultados obtenidos en el laboratorio para el método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera.

- En el laboratorio primero se tomaron los datos reales de las muestras de aire burbujeadas de las que se disponía, pero al hacerlo el dato arrojado era demasiado bajo en concentración y absorbancia a la hora de hacer la estandarización; estos datos fueron los siguientes.

Muestras reales	Absorbancias	Concentraciones mg/L
DIA 1		
muestra real 1	0,021	0,596500
DIA 2		
muestra real 2	0,007	0,0386245
DIA 3		
muestra real 3	0,021	0,059650
DIA 4		
muestra real 4	0,026	0,067159
DIA 5		
muestra real 5	0,005	0,035621
DIA 6		
muestra real 6	0,004	0,034119
DIA 7		
muestra real 7	0,022	0,061151

Tabla 18. Muestras reales utilizadas cada día de la estandarización con sus respectivas absorbancias y concentraciones.

- Los datos anteriores se utilizaron para las muestras (M2<<M1) y a la que sería la muestra real se les hizo adiciones. Los resultados obtenidos fueron:

	Absorbancias	Concentración mg/L		Absorbancias	Concentración mg/L
DIA 1			DIA 5		
Blanco	0,000	0,0	Blanco	0,000	0,00
Estándar bajo	0,035	0,08	Estandar bajo	0,004	0,04
Estándar medio	0,109	0,19	Estandar medio	0,051	0,10
Estandar alto	0,215	0,35	Estandar alto	0,142	0,24
M1<50%	0,094	0,17	M1<50%	0,03	0,07
M2<<M1	0,021	0,06	M2<<M1	0,005	0,04
M1 + 30% de M1	0,137	0,23	M1 + 30% de M1	0,167	0,28
M1 + 50% de M1	0,182	0,30	M1 + 50% de M1	0,19	0,31
DIA 2			DIA 6		
Blanco	0,000	0,00	Blanco	0	0,00
Estandar bajo	0,022	0,06	Estandar bajo	0,012	0,05
Estandar medio	0,083	0,15	Estandar medio	0,076	0,14
Estandar alto	0,192	0,32	Estandar alto	0,212	0,35
M1<50%	0,035	0,08	M1<50%	0,029	0,07
M2<<M1	0,007	0,04	M2<<M1	0,004	0,04
M1 + 30% de M1	0,137	0,23	M1 + 30% de M1	0,142	0,24
M1 + 50% de M1	0,236	0,38	M1 + 50% de M1	0,177	0,29
DIA 3			DIA 7		
Blanco	0,000	0,00	Blanco	0,000	0,00
Estandar bajo	0,023	0,06	Estandar bajo	0,022	0,06
Estandar medio	0,082	0,15	Estandar medio	0,082	0,15
Estandar alto	0,214	0,35	Estandar alto	0,208	0,34

	Absorbancias	Concentración mg/L		Absorbancias	Concentración mg/L
M1<50%	0,061	0,12	M1<50%	0,045	0,10
M2<<M1	0,021	0,06	M2<<M1	0,022	0,06
M1 + 30% de M1	0,162	0,27	M1 + 30% de M1	0,115	0,20
M1 + 50% de M1	0,205	0,34	M1 + 50% de M1	0,309	0,49
DIA 4					
Blanco	0	0,00			
Estandar bajo	0,023	0,06			
Estandar medio	0,082	0,15			
Estandar alto	0,214	0,35			
M1<50%	0,062	0,12			
M2<<M1	0,026	0,07			
M1 + 30% de M1	0,161	0,27			
M1 + 50% de M1	0,206	0,34			

Tabla 19. Concentraciones y absorbancias; para cada día de estandarización para NOx.

3.3 Cálculos obtenidos para el Método de tetracloruromercurato (tcm)/pararosanilina.

3.3.1 Se promediaron los datos obtenidos para cada día y así poder hacer los cálculos correspondientes a la validación. La tabla correspondiente a estos datos es.

	Absorbancia	Concentración mg/L
Blanco	0,004	0,09
Estándar bajo	0,016	0,13
Estándar medio	0,039	0,27
Estándar alto	0,078	0,44
M1<50%	0,031	0,20
M2<<M1	0,015	0,14
M1 + 30% de M1	0,041	0,27
M1 + 50% de M1	0,053	0,32

Tabla 20. Promedios para realizar cálculos, del método de SOx.

3.3.2 Los resultados para cada uno de los estándares a partir de las ecuaciones explicadas anteriormente. El porcentaje de recuperación solo se calcula para las adiciones. Y el % de error para los patrones que se pudieron comparar con la curva.

Resultados finales para el método de SOx.

	Mediciones
Desviación Estándar	0,004
Coefficiente de variación	1,5%
% de recuperación	104,3 %
Limite detección (LD)	0,024 ppm
Limite de cuantificación (LC)	0,038 ppm
Intervalo lineal método	(0,050 – 0,252) ppm
% de error	7.3 %
Coefficiente de correlación	0,995
Sensibilidad	0,235

Tabla 21. Datos finales del método de SOX.

Como conclusión final se puede decir que el método empleado para los análisis de SO_x, tiene buena precisión por la concordancia al repetir los análisis de la validación; esto se ve evidenciado en el límite de detección del método fue apropiado para los datos de la curva; además el coeficiente de variación de la misma está indicando que no hay tanta dispersión en los datos obtenidos para la validación. La curva tiene un coeficiente de correlación muy cercano a 1. Por lo tanto el método es preciso.

3.4 Cálculos para el Método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmosfera

3.4.1 Se promediaron los datos obtenidos para cada día y así poder hacer los cálculos correspondientes a la validación. La tabla correspondiente a estos datos son.

	Absorbancia	Concentración mg/L
Blanco	0,000	0,00
Estándar bajo	0,020	0,06
Estándar medio	0,080	0,15
Estándar alto	0,200	0,33
M1<50%	0,051	0,10
M2<<M1	0,015	0,13
M1 + 30% de M1	0,146	0,25
M1 + 50% de M1	0,215	0,35

Tabla 22. Promedios para realizar cálculos, del método de NO_x.

3.5.2. Los resultados para cada uno de los estándares a partir de las ecuaciones explicadas anteriormente. El porcentaje de recuperación solo se calcula para las

adiciones. Y el % de error para los patrones que se pudieron comparar con la curva.

Resultados finales para el método de NOx.

	Mediciones
Desviación Estándar	0,008
Coeficiente de variación	5,8%
limite detección (LD)	0,098 ppm
limite de cuantificación (LC)	0,170 ppm
% de recuperación	97,80 %
Intervalo lineal método	(0,50 - 0,25) ppm
% de error	3,07 %
Coeficiente de correlación	0,990
Sensibilidad	0,568

Tabla 23. Datos finales para NOx.

Como conclusión final se puede decir que el método empleado para los análisis de NOx, tiene buena precisión por la concordancia al repetir los análisis de la validación; esto se ve evidenciado en el límite de detección del método por que este fue apropiado para los datos de la curva; además el coeficiente de variación de la misma está indicando que no hay tanta dispersión en los datos obtenidos para la validación. La curva tiene un coeficiente de correlación muy cercano a 1. Por lo tanto el método es preciso.

CONCLUSIONES

- Se realizó el respectivo montaje para el método espectrofotométrico de tetracloruomercurato/pararosanilina; para análisis de SO_x en muestras de aire; dentro de este la realización de los documentos para el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica, del procedimiento a llevar en el laboratorio a la hora de hacer los análisis para SO_x.
- Se realizó el respectivo montaje del método colorimétrico para análisis de dióxido de nitrógeno en la atmósfera; para análisis de NO_x; dentro de este la realización de los documentos para el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica, del procedimiento a llevar en el laboratorio a la hora de hacer los análisis para NO_x.
- Se realizaron los ensayos previos a la estandarización de los métodos con el fin de encontrar los parámetros necesarios para llevar a cabo las curvas de calibración dentro de los cuales están: pH, Cinética de reacción, Barrido espectral, Conservación de reactivos; para cada método.
- Se llevó a cabo una estandarización por siete días consecutivos haciendo las mediciones de los estándares por duplicado; Este se hizo siguiendo el protocolo de estandarización del IDEAM (2).
- Al realizar las curvas de calibración para la determinación de SO_x y NO_x; se puede concluir que las gráficas tienen una buena linealidad; ya que tienen un coeficiente de correlación de 0,995 y 0,990 respectivamente.

- Se realizaron los cálculos necesarios, según el protocolo de IDEAM (2), para llevar a cabo la validación de los métodos; encontrando así, que los métodos son precisos, ya que al mirar los datos estadísticos que se realizaron se encontró que los métodos para SO_x y NO_x tienen diferentes puntos a su favor indicando la confiabilidad de los mismos.
- Los contaminantes presentes en esta ciudad no se encuentran en tan alta concentración; según los datos de las muestras reales para cada día la mayoría de los datos arrojados por el equipo son por debajo del límite de detección de la curva para SO_x, pero para NO_x son un poco más variables, este contaminante si se encuentra en mayores proporciones.
- el límite de detección de la curva es: 0,024 mg/L para SO_x en 24 horas y 0,098 mg/L para NO_x para una hora; y comparando con la resolución 0,096 mg/L para SO_x en 24 horas y 0,106mg/L en una hora para NO_x.

RECOMENDACIONES

- Tener en cuenta las recomendaciones hechas con el cuidado de soluciones y reactivos en los anexos pertenecientes a los procedimientos del laboratorio para determinación de SO_x y NO_x. (1.3 y 1.4 respectivamente)
- La solución coloreadora para la determinación de SO_x es muy poco estable; a pesar de mantenerla en unas buenas condiciones. El color tiende a aumentar con el tiempo esto se puede observar; en la tabla donde se anotaron concentraciones y absorbancias en los diferentes días. La solución será preparada mínimo 1 cada 8 o 15 días.
- La solución coloreadora para la determinación de NO_x tiene que permanecer en refrigeración y en frasco ámbar ya que la solución en temperatura ambiente empieza a absorber color.
- Siempre que se vaya a hacer el análisis para SO_x; se debe hervir el agua destilada que se va a utilizar y después climatizarla para poder leer las muestras; esto es con el fin de que el agua no suministre oxígeno a las muestras reales al reaccionar con los demás componentes.

BIBLIOGRAFIA

- (1). INSTITUTO DE HIDROLOGIA, METEOROLOGIA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM), BOGOTA D.C, COLOMBIA, protocolo para la vigilancia y seguimiento del modulo aire del sistema de información ambiental, septiembre 20 de 2005.
- (2). IDEAM, BOGOTA D.C, COLOMBIA, protocolo de estandarización de métodos analíticos, noviembre de 1999.
- (3). ANALISIS INSTRUMENTAL, Calibración y Límite de Detección en Técnicas Instrumentales. Disponible en:
<http://www.qi.fcen.uba.ar/materias/ai/calibracion1.pdf>. (Consultado el 17 ABRIL de 2010.)
- (4). NORMA TECNICA COLOMBIANA, Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación, agosto de 2008.
- (5). *INSTITUTO NACIONAL DE SALUD, SUBDIRECCIÓN RED NACIONAL DE LABORATORIOS, BOGOTA D.C, COLOMBIA. Octavo curso- taller de validación de métodos analíticos, septiembre 05 – 09 de 2005*
- (6). MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, BOGOTÁ, D. C. COLOMBIA. La Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión, para todo el territorio nacional en condiciones de referencia. Resolución 0610 24 marzo de 2010.
- (9). IDEAM, BOGOTA D.C, COLOMBIA, Monitoreo de lluvia acida, disponible en:
<http://www.ideam.gov.co/sectores/Lluvia/LLuviaAcidaMonitoreo.html> (consultado 21 de julio de 2009)

ANEXOS

1. Determinación de la concentración másica del dióxido de azufre presente en la solución de bisulfito de sodio para verificación de rutina

1.1. Reactivos

1.1.1. Yodo, solución de partida, $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$

Se pesan 12,7 g de yodo (I_2) en un vaso de precipitado de 250 mL, se agregan 40 g de yoduro de potasio (KI) y 25 mL de agua. Se agita hasta disolución total y se transfiere la solución cuantitativamente a un recipiente volumétrico con una marca de 1000 mL. Se llena con agua hasta la marca

1.1.2. Yodo, solución, $c(I_2) = 0,005 \text{ mol/L}$.

Se diluyen 50 mL de solución de partida de yodo (véase el literal anterior) a 500 mL de agua.

1.1.2.1. Indicador de almidón, solución de 2 g/L

Se trituran 0,4 g de almidón soluble y 0,002 g de preservativo yoduro de mercurio (II) (HgI_2), con un poco de agua y se agrega la pasta lentamente a 200 mL de agua hirviendo. Se continúa la ebullición hasta que la solución esté clara, fría y se transfiere a un recipiente de vidrio con tapón.

1.1.2.2. Yodato de potasio (KIO_3), 3,0 g/L, solución

Se secan algunos gramos de yoduro de potasio durante la noche, a 180°C . Se pesan alrededor de 1,5 g con aproximación de 0,1 mg en un recipiente volumétrico con una marca de 500 mL y se diluye hasta la marca con agua.

1.1.2.3. Acido clorhídrico, 44 g/L

Se diluyen 100 mL de ácido clorhídrico concentrado ($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$) a 1 litro.

1.1.2.4. Tiosulfato de sodio, solución volumétrica de partida,
 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/L}$

Se disuelven 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado en 1 litro de agua destilada recién hervida y se agrega 0,1 g de carbonato de sodio a la solución. Se deja reposar la solución durante 1 día antes de estandarizar, como sigue: Se miden con una pipeta 25 mL de la solución de yodato de potasio (véase el literal 1.1.4) y se llevan a un recipiente con 500 mL de yodo. Se agrega 1 g de yoduro de potasio (KI) y 10 mL de ácido clorhídrico. Se coloca el tapón al recipiente. Después de 5 min, se titula con solución de tiosulfato de sodio hasta obtener un color amarillo pálido. Se agregan 2 mL de indicador de almidón (véase el literal 1.1.3) y se titula hasta que el color azul desaparece.

La concentración de la cantidad de sustancia C1, expresada en moles por litro, de la solución de tiosulfato de sodio, se calcula utilizando la ecuación:

$$C1 = m2 \times 10 \times / V \times 35,67 = 100 \times m / 35,67 \times V$$

Donde,

$m2$ = masa en g, del yoduro de potasio en la porción de solución de 25 mL

$V2$ = volumen en mL, de solución de tiosulfato de sodio utilizado para la titulación

35,67 = masa molecular relativa de $(\text{KIO}_3)/6$

1.1.2.5. Tiosulfato de sodio, solución volumétrica estándar,
 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ mol/L}$

Se diluyen 50,0 mL de la solución de partida de tiosulfato de sodio en 500 g/mL de agua y se mezcla. La solución no es estable y se deberá preparar el mismo día de su uso.

1.1.3. Procedimiento Para preparar un blanco, se introducen 25 mL de agua en un erlenmeyer de 500 mL y luego se miden con una pipeta 50 mL de la solución de yodo (véase el literal 1.1.1.2) y se llevan al recipiente. Se

miden con una pipeta 25 mL de solución de bisulfito de sodio y se llevan a un segundo erlenmeyer y luego se miden con una pipeta 50 mL de solución de yodo (véase el literal 1.1.1.2) y se llevan al recipiente. Se colocan tapones a los erlenmeyers y se deja que reaccionen durante 5 min. Se titula el contenido de cada recipiente con solución de tiosulfato de sodio (véase el literal 1.1.7), uno tras otro, hasta obtener un color amarillo pálido. Luego se agregan 5 mL de indicador de almidón (véase el literal 1.1.3) y se continúa la titulación hasta que el color azul desaparezca.

1.1.4. Expresión de los resultados La concentración másica de dióxido de azufre, $\rho(\text{SO}_2)$, expresada en microgramos por mililitro en la solución de bisulfito de sodio, se calcula utilizando la ecuación:

$$\rho(\text{SO}_2) = (V_4 - V_5) 32,02 \times C_2 / V_6$$

Donde,

V_4 = volumen en mL, de la solución de tiosulfato de sodio utilizado para la titulación del blanco

V_5 = volumen en mL, de la solución de tiosulfato de sodio usada para la titulación de la muestra

V_6 = volumen en mL, de la solución de bisulfito de sodio utilizada

C_2 = concentración en mol/L, de tiosulfato de sodio en la solución de tiosulfato de sodio (véase el literal 7.1.1.7) 32,02 = masa molecular relativa de $(\text{SO}_2)/2$

La concentración de dióxido de azufre en la solución de bisulfito de sodio se encuentra dividiendo el resultado por 50.

1.2. Ensayo de pureza y métodos de purificación del hidrocloreto de pararosanilina (PRA)

1.2.1. Ensayo de pureza del PRA

Se llevan a cabo los dos ensayos siguientes para verificar la pureza del hidrocloreto de pararosanilina (PRA). Si uno de los ensayos es negativo, se rechaza el lote de PRA o se purifica mediante el procedimiento descrito en el literal 1.2.1.

1.2.1.1. Verificación del valor del blanco

Se prepara un reactivo con la solución de pararosanilina como se describió en el numeral 6.3. La absorbancia del reactivo blanco no deberá ser superior a 0,17.

1.2.1.2. Verificación de la pureza

Se diluye 1 mL de solución de pararosanilina hasta 100 mL con agua destilada. Se transfieren 5 mL de esta solución a un recipiente volumétrico con aforo en 50 mL y se agregan 5 mL de una solución reguladora de acetato ácido/sodio acético de 0,1 mol/L. Se llena con agua hasta la marca y se mezcla. Se deja que el compuesto de absorción se forme durante 1 h. La solución, que tiene una absorción máxima de 540 nm, deberá tener una absorbancia mínima de 0,45 a esta longitud de Onda cuando se mide en una celda de 1 cm.

Para calcular la pureza del PRA, expresado como un porcentaje por masa, se utiliza la absorbancia a 540 nm por medio de la fórmula:

$$A \times K / m_1$$

Donde,

A = absorbancia de la solución

m₁ = masa en mg, del tinte en 50 mL de la solución PRA

K = 21300, cuando se utiliza un espectrofotómetro con una amplitud de banda menor de 10 nm

La pureza del reactivo deberá ser como mínimo del 95%.

1.2.2. Purificación del PRA

En un embudo de separación de 250 mL se equilibran 100 mL de 1-butanol y ácido clorhídrico 1 mol/L. Se pesa 0,1 g de hidrocloreuro de pararrosanilina (PRA) en un vaso de precipitado. Se agregan 50 mL de ácido saturado con butanol y se deja reposar durante varios minutos. Se agregan 50 mL de HCl saturado con 1- butanol a un embudo de separación de 125 mL.

Se transfiere la solución ácida que contiene el PRA al embudo y se extrae. Cualquier impureza violeta se transferirá a la fase orgánica. Se transfiere la fase interior (acuosa) a otro embudo de separación y se agrega una porción de 20 mL de HCl saturado con 1-butanol. Usualmente esto es suficiente para retirar casi todas las impurezas violeta que contribuyen al blanco reactivo. Si la impureza violeta continúa apareciendo en la fase 1-butanol después de cinco extracciones, se descarta el lote del tinte. Después de la extracción final, se filtra la fase acuosa a través de un tapón de algodón en un recipiente volumétrico con una marca de 50 ml y se llena hasta la marca con ácido clorhídrico [c (HCl) = 1 mol/L]. Esta solución purificada será de un rojo amarillento y sirve como solución madre de PRA.

Nota. Algunos lotes de 1-butanol contienen oxidantes que crean una demanda de dióxido de azufre. Se verifican agitando 20 mL de 1-butanol con 5 mL de solución de yoduro de potasio 15% (m/m). Si aparece un color amarillo en la fase de alcohol, se redestila el 1-butanol a partir del óxido de plata.

GLOSARIO

CONCENTRACION MASICA: En aire las ppm son en ml/m³ pero así mismo para realizar los análisis en el laboratorio se necesita que la relación de la concentración sea en ppm (mg/L). Por lo tanto se utilizan conversiones para determinar la concentración en (mg/L), una manera es con la ecuación de estado para gases en condiciones ambientales.

PM10: (Material Particulado Menor a 10 Micras): Material particulado con un diámetro aerodinámico menor o igual a 10 micrómetros nominales.

PROMEDIO ARITMETICO: Es la sumatoria de todos los datos a promediar, dividido por el número total de datos.

PROMEDIO GEOMETRICO: Es la raíz enésima del producto de todos los datos a promediar. Para su cálculo se debe utilizar la siguiente ecuación:

$$G = \sqrt[n]{X1 * X2 * X3Xn}$$

Donde:

G: Promedio Geométrico

X1 * X2 * X3*.....*Xn: Datos a promediar

PST: (**Partículas Suspendidas Totales**): Material particulado que incluye tanto a la fracción inhalable como a las mayores de 10 micras, que no se sedimentan en periodos cortos sino que permanecen suspendidas en el aire debido a su tamaño y densidad.

TRIGAS: Tren de muestreo.