

**ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE LA PARARROSANILINA Y
ARSENITO DE SODIO PARA DETERMINAR DIÓXIDO DE AZUFRE Y
DIÓXIDO DE NITRÓGENO EN CALIDAD DEL AIRE**

MARIBEL MONROY GARCIA

OLGA LUCIA RAMÍREZ PINEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2011

**ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE LA PARARROSANILINA Y
ARSENITO DE SODIO PARA DETERMINAR DIÓXIDO DE AZUFRE Y
DIÓXIDO DE NITRÓGENO EN CALIDAD DEL AIRE**

MARIBEL MONROY GARCIA

OLGA LUCIA RAMÍREZ PINEDA

**Plan de Proyecto como requisito para optar al título de
Especialista en Química Ambiental**

Directora

LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO

Química, Msc

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2011

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1 MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	16
1.2 TIPOS DE CONTAMINANTES DEL AIRE	16
1.2.1 Óxidos de Azufre.	17
1.2.2 Óxidos de Nitrógeno	19
1.3 NORMATIVA COLOMBIANA DE CALIDAD DEL AIRE	20
1.4 SISTEMAS DE GESTIÓN DE CALIDAD DEL AIRE	24
1.5 GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN EL ÁREA METROPOLITANA DE BUCARAMANGA.....	26
1.5.1 Aspectos ambientales de calidad del aire de CDMB.....	26
1.6 ESTANDARIZACIÓN	28
1.7 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO (QUIMIOMETRÍA)	29
1.7.1 Límite de detección y de cuantificación	30
1.7.2 Coeficiente de variación.....	30
1.7.3 Exactitud	31
1.7.4 Precisión	31
1.7.5 Cartas de control.....	31
1.7.6 Incertidumbre	33
2 METODOLOGIA.....	37
2.1 Reactivos Utilizados	37
2.2 Equipos y Material de Vidrio	37
2.3 Estandarización de Parámetros	38
2.3.1 Dióxido de Azufre.....	38
2.3.2 Dióxido de Nitrógeno.....	41
2.4 TRATAMIENTO ESTADISTICO.....	43
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	45

3.1 DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE.....	45
3.1.1 Pre-estandarización del Método	45
3.1.2 Proceso de Estandarización	51
3.1.3 Conclusiones de la validación del método de la Pararosanilina para determinar Óxidos de Azufre en Calidad del Aire.	56
3.2 Determinación de Dióxido de Nitrógeno	66
3.2.1 Pre-estandarización del método	66
3.2.2 Proceso de estandarización.....	69
3.2.3 Conclusiones de la validación del método del Arsenito de Sodio para determinar Óxidos de Nitrógeno en Calidad del Aire	75
4. CONCLUSIONES	85
5. RECOMENDACIONES	87
BIBLIOGRAFIA.....	88
ANEXOS.....	90

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentraciones de NO ₂ y alteraciones que producen en el ser humano.....	20
Tabla 2. Niveles máximos permisibles para contaminantes criterio.....	23
Tabla 3. Concentración y tiempo de exposición de los contaminantes para los niveles de prevención, alerta y emergencia.....	24
Tabla 4. Normas Locales de Calidad del Aire utilizados en el cálculo del IBUCA.....	27
Tabla 5. Descripción Epidemiológica del IBUCA.....	27
Tabla 6. Cálculo de la sensibilidad y rango lineal del método.....	45
Tabla 7. Blancos e interceptos obtenidos en la curva de calibración.....	47
Tabla 8. Comportamiento del reactivo absorbente TCM según valores de pH	48
Tabla 9. Porcentaje de pureza en diferentes ensayos.....	49
Tabla 10. Barrido de la solución de PRA.....	49
Tabla 11. Cálculo del límite de detección del método.....	50
Tabla 12. Resultados finales de la Pre-estandarización.....	51
Tabla 13. Cálculo de concentraciones por duplicado.....	51
Tabla 14. Resultados Estadísticos.....	52
Tabla 15. Porcentaje de recuperación en Dióxido de azufre.....	54
Tabla 16. Conclusiones del ensayo de estandarización.....	57
Tabla 17. Resultados de la curva de calibración.....	58
Tabla 18. Resultados del método de los mínimos cuadrados.....	59
Tabla 19. Incertidumbre por calibración.....	60
Tabla 20. Incertidumbre estándar relativa.....	60
Tabla 21. Incertidumbre estándar para cada elemento del patrón Na ₂ S ₂ O ₅	61
Tabla 22. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del patrón Na ₂ S ₂ O ₅	62
Tabla 23. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentraciones.....	65

Tabla 24. Cálculo de la sensibilidad y rango lineal del método.....	66
Tabla 25. Cálculo del límite de detección del método.....	68
Tabla 26. Resultados finales de la pre-estandarización.....	69
Tabla 27. Cálculo de concentraciones por duplicado.....	70
Tabla 28. Resultados estadísticos	70
Tabla 29. Porcentaje de recuperación	73
Tabla 30. Conclusiones del ensayo de estandarización	75
Tabla 31. Resultados de la curva de calibración.....	77
Tabla 32. Resultados del método de los mínimos cuadrados.....	77
Tabla 33. Incertidumbre por calibración	78
Tabla 34. Incertidumbre estándar relativa.....	78
Tabla 35. Incertidumbre estándar para cada elemento del patrón NaNO ₂	80
Tabla 36. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del patrón NaNO ₂	80
Tabla 37. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentración.....	84

LISTADO DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Esquema sistema de gestión de la calidad del aire	25
Figura 2. Estaciones de calidad del aire de Bucaramanga	26
Figura 3. Carta de control típica.....	32
Figura 4. Límites de aviso y de control en una carta de control y su relación con la distribución de la muestra de control.....	33
Figura 5. Esquema para la distribución rectangular.....	34
Figura 6. Esquema para la distribución triangular.....	35
Figura 7. Esquema para la distribución normal.....	35
Figura 8. Diagrama de cajas para pendiente de SO ₂	47
Figura 9. Cartas de control de recuperación de SO ₂	55
Figura 10. Carta de recuperación de analito diaria	56
Figura 11. Resultado de las adiciones a muestra real	56
Figura 12. Diagrama de cajas para pendiente de NO ₂	68
Figura 13. Cartas de control de recuperación NO _x	73
Figura 14. Carta de recuperación de analito diaria	74
Figura 15. Adición a muestra real	75

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Tablas de valores estadísticos	90
ANEXO 2. Resultados de ANOVA	91
ANEXO 3. Pesos Atómicos de los elementos	92
ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS 2009	92

RESUMEN

TITULO: ESTANDARIZACION DEL METODO DE LA PARARROSANILINA Y ARSENITO DE SODIO PARA DETERMINAR DIOXIDO DE AZUFRE Y DIOXIDO DE NITROGENO EN CALIDAD DEL AIRE*

AUTORES: Maribel Monroy Garcia
Olga Lucia Ramirez Pineda **

PALABRAS CLAVES: Contaminación Atmosférica, Estandarización, Dióxido de Azufre, Dióxido de Nitrógeno.

CONTENIDO

El continuo incremento de la población a nivel mundial, asociado a la búsqueda de mejores condiciones socioeconómicas ha conducido inherentemente a un crecimiento nunca antes visto de la actividad industrial y de la explotación de recursos físicos para suplirla, particularmente de minerales, alimentos y energía en todas sus formas. Como consecuencia, el potencial impacto de los residuos y emisiones que derivan del proceso tanto en la salud como en el ambiente en general debe ser valorado, cuantificado y mitigado en su máxima expresión posible. El primer paso para satisfacer su control es medirlo mediante el uso de técnicas estandarizadas que aseguren la calidad de los datos obtenidos.

El Dióxido de Azufre y el Dióxido de Nitrógeno son parámetros utilizados para determinar la Calidad del Aire, además de estar incluidos en la resolución 610 de 2010 del Ministerio del Medio Ambiente como parámetros de referencia. Para determinar estos parámetros se utiliza el método EPA de la Pararrosanilina y el método EPA equivalente del Arsenito de Sodio, los cuales se estandarizaron en el Laboratorio Ambiental de K2 Ingeniería como parte de los requisitos para obtener la acreditación ante el IDEAM.

En la estandarización se establecieron las variables de control para cada uno de los métodos, se calculó la repetibilidad, exactitud, límites de aviso y control para patrones escogidos, y curvas de calibración que establecían valores de pendiente exactos para verificar el cumplimiento de los métodos, así como el valor del blanco reactivo y el corte de la ecuación de la recta obtenida en el caso de la estandarización del Método de la Pararrosanilina.

Finalmente los resultados arrojados en el trabajo cumplieron con los preestablecidos por el método de referencia utilizado y de igual manera encontrando valores estadísticos óptimos en términos de precisión y exactitud asegurando una buena respuesta en el análisis de muestras reales.

* Monografía de grado

** Facultad de Ciencias, Programa Especialización en Química Ambiental, Directora LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO

ABSTRACT

TITLE: STANDARDIZATION OF THE SODIUM ARSENITE AND PARAROSANILINE METHOD DETERMINING SULFUR DIOXIDE AND NITROGEN DIOXIDE IN AIR QUALITY^{*}

AUTHORS: Maribel Monroy García
Olga Lucia Ramirez Pineda^{**}

KEYWORDS: Atmospheric Contamination, Standardization, Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide.

CONTENT

The continuing growth of the population worldwide, associated with the search for better economic conditions has led to a growth inherently never before seen in industrial activity and exploitation of physical resources to meet them, particularly minerals, food and energy in all forms. As a result, the potential impact of waste and emissions from the process in both health and the environment in general should be assessed, quantified and mitigated at its best as possible. The first step in satisfying their control is measured using standard techniques to ensure the quality of the data.

Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide are parameters used to determine the air quality as well as being included in resolution 610 of 2010 of the Ministry of Environment as benchmarks. To determine these parameters using the EPA method Pararosaniline and EPA method equivalent of Sodium Arsenite, which were standardized in the K2 Engineering Environmental Laboratory as part of the requirements for accreditation to the IDEAM.

Were established to standardize the control variables for each of the methods, we calculated the repeatability, accuracy, control and warning limits for selected patterns, and calibration curves which provided accurate slope values for compliance methods, and the value of the reagent blank and the cutting of the equation of the line obtained in the case of standardizing the Pararosaniline method.

Finally the results obtained in the work met the predetermined by the reference method and similarly finding optimal statistical values in terms of precision and accuracy to ensure a good response in the analysis of real samples.

^{*} Monograph degree

^{**} Faculty of Sciences, Specialization in Environmental Chemistry, Director LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO

INTRODUCCIÓN

El ministerio del medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial bajo la resolución 610 del 2010, por la cual se modifica la resolución 601 de 2006 establece la norma de calidad del aire o nivel de inmisión para todo el territorio nacional, en la que se muestran los niveles permisibles en Óxidos de Azufre y Nitrógeno.

Dependiendo de las actividades que se desarrollen en su jurisdicción, es la autoridad ambiental competente la encargada de ordenar un sistema de monitoreo de calidad del aire que permita identificar los contaminantes y sus concentraciones, una vez establecido el diagnóstico, se generan programas de prevención y control de la contaminación atmosférica. Para ello se hace necesario contar con empresas dedicadas al monitoreo ambiental, que cumplan con las competencias requeridas.

K2 Ingeniería Ltda es una organización Santandereana dedicada hace más de diez años al monitoreo ambiental, hoy en día perfilándose en el país como una de las empresas pioneras en el tema, mostrado por el desarrollo de proyectos ambientales con el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial, Banco Mundial, Ecopetrol, Cerrejón, Carbones de la Jagua, entre otras múltiples organizaciones.

Sus monitoreos ambientales comprenden la toma de muestras para determinar Óxidos de Azufre y Nitrógeno en Calidad del Aire utilizando como referencia las Normas Internacionales EPA. Sin embargo es necesario complementar el monitoreo con el análisis de estos parámetros, con el fin de ofrecer un servicio más completo y orientar a las empresas en la búsqueda de alternativas de solución y reducción de impactos.

En Colombia es el IDEAM la autoridad competente para controlar análisis ambientales emitidos por los laboratorios, basándose en verificar el

cumplimiento de estos con la Norma ISO:IEC 17025, que establece los requisitos generales de competencia de los laboratorios de ensayo.

Actualmente K2 Ingeniería se encuentra en proceso de acreditación de los parámetros evaluados en Calidad del Aire y Fuentes Fijas, razón por la cual el objetivo de este trabajo es la estandarización de métodos para determinar dióxido de azufre y nitrógeno en Calidad del Aire, siguiendo el protocolo de estandarización de métodos analíticos del IDEAM. Se implementó un análisis estadístico de los resultados obtenidos, para garantizar el funcionamiento del método y datos finales confiables.

En la estandarización se comparan las variables estadísticas obtenidas con las expresadas por los métodos de referencia, que para este caso son el método EPA de la Pararosanilina para Dióxido de Azufre y el Método Equivalente del Arsenito de Sodio para Dióxido de Nitrógeno.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación atmosférica se define como la presencia de material indeseable en el aire, en cantidades bastante grandes como para producir efectos nocivos. Los materiales indeseables pueden dañar la salud humana, la vegetación, los bienes humanos o el ambiente global. Se puede producir por combustión de fósiles como el carbón, el gas o el petróleo en cualquiera de sus derivados, tales como la bencina o la parafina. Otras fuentes de contaminación son la emisión de partículas sólidas por las industrias; el ruido derivado del funcionamiento de máquinas y motores; las ondas electromagnéticas, etc. (1)

1.2 TIPOS DE CONTAMINANTES DEL AIRE

El aire, está formado por nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, neón, otros gases inertes y de una pequeña cantidad de hidrógeno. Otros gases, presentes en el aire, principalmente ozono, dióxido de azufre, óxido nitroso, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles, como el benceno y butadieno, junto con aerosoles y partículas en suspensión, son potencialmente tóxicos ó cancerígenos. (2)

Estos contaminantes, pueden ser considerados contaminantes primarios, si son vertidos directamente a la atmósfera, o contaminantes secundarios, si se producen en reacciones entre compuestos químicos presentes en la atmósfera, incluidas reacciones fotoquímicas, como sucede en la formación del ozono. A su vez se pueden clasificar en dos grupos: las partículas suspendidas que generan problemas respiratorios y otro grupo en forma de gas contaminante, el cual está conformado por derivados de azufre, monóxido de carbono, compuestos de nitrógeno, hidrocarburos, compuestos volátiles, policíclicos

aromáticos y aldehídos, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y sustancias malolientes, como el H₂S. (3)

En esta investigación nos enfocamos en dos tipos de contaminantes: Óxidos de Azufre y Óxidos de Nitrógeno, los cuales se encuentran incluidos como parámetros de control en la Norma de Calidad del Aire incluida en la Resolución 601 de 2006, descritos a continuación.

1.2.1 Óxidos de Azufre.

El dióxido de azufre es un gas incoloro, no inflamable y corrosivo. En la atmósfera reacciona con el vapor de agua de las nubes produciendo ácido sulfúrico y lluvias ácidas. Este fenómeno, puede dañar la vida silvestre y la vegetación, abatiendo el pH de los suelos y alterando los ecosistemas. También genera daños en los edificios, materiales y cursos de agua, de igual manera su presencia en el ambiente se asocia a problemas de salud como el asma o la bronquitis crónica. (4)

1.2.1.1 El SO₂ en la atmósfera.

El principal objetivo de los estudios sobre la presencia del **SO₂** en la atmósfera se refiere a sus efectos sobre la salud de las personas, solo o en combinación con otros contaminantes. Debido a que se encuentra en la atmósfera con toda una variedad de contaminantes gaseosos y materia particulada, y sufre interacciones químicas y físicas en las que formará sulfatos y otros productos de transformación.

Por otra parte, las emisiones de **SO₂** se originan de diversas fuentes, incluyendo la quema de combustibles que contienen azufre, las plantas de ácido sulfúrico, la fabricación de pulpa y papel, entre otras. Pero cada uno de estos procesos es único en el volumen y concentración de la emisión. Luego es difícil implementar un método de reducción que se adapte a todas las fuentes de emisión. (4)

1.2.1.2 Métodos de medida del SO₂

La medida del **SO₂** presente en la atmósfera es de gran importancia, puesto que a partir de esta información se pueden controlar dos aspectos. Primero el efecto y la dispersión causada por las diferentes fuentes industriales o vehículos. Segundo para realizar un seguimiento epidemiológico sobre los diferentes grupos de población afectados por la presencia de este contaminante en la atmósfera.

El método espectrofotométrico del Tetracloromercurato de Potasio (TCM)/Pararosanilina, tiene en cuenta periodos de muestreo de 30 a 60 min o 24 horas, en el cual la muestra es recolectada con ayuda de un burbujeador a través de una solución absorbente de TCM y de esta manera se analiza por un método analítico que permita determinar la concentración de SO₂ contenida. (5)

1.2.1.3 Aspectos epidemiológicos de la exposición al SO₂

El **SO₂** se considera un contaminante criterio, puesto que puede causar asfixia en el sistema respiratorio humano en concentraciones suficientemente altas. Es conocido como un irritante pulmonar y es especialmente problemático para los niños y los ancianos. También es peligroso para las personas que tienen asma y otras enfermedades respiratorias. A bajas concentraciones, debido a que tiene la propiedad de disolverse en agua rápidamente, genera ácido sulfúrico, el cual presenta una elevada capacidad de irritación de los ojos, mucosas y membranas. (6)

1.2.1.4 Daños sobre los materiales por deposición del SO₂ y partículas en suspensión

Los compuestos de azufre son responsables de los daños más importantes ocasionados a los materiales, causan deterioro y ensuciamiento inmediatos, reduciendo la vida útil y provocando daños estéticos plenamente valorables sobre estos. Además las partículas depositadas sobre las superficies o suspendidas en la atmósfera tienen la capacidad de adsorber y absorber **SO₂**,

y al depositarse sobre superficies de materiales susceptibles, será capaz de acelerar su degradación y/o corrosión. (7)

1.2.2 Óxidos de Nitrógeno

El nitrógeno forma diferentes compuestos, sin embargo el interés principal respecto a la contaminación del aire se centra en los dos óxidos más comunes; **NO y NO₂** debido a que son los que presentan mayor volumen de emisión. Son conocidos conjuntamente como **NO_x**. Los cuales causan visibilidad disminuida, daños a los cultivos, irritación de los ojos, mal olor y deterioro del caucho. Por otra parte las reacciones fotoquímicas de los óxidos con los hidrocarburos forman ozono, el cual es considerado como un contaminante prioritario. (8)

1.2.2.1 El NO_x en la atmósfera

Los **NO_x** pueden provenir de combustibles; cuando un combustible que contiene nitrógeno es quemado. Pero otra forma de producirse es a partir del nitrógeno del aire, el cual reacciona a temperaturas altas con los productos de combustión. La principal razón por la que son investigados es por ser uno de los precursores más importantes del smog fotoquímico. El cual se define como la combinación de humo y la niebla y se produce donde hay altas concentraciones de contaminantes en combinación con la niebla. El smog dificulta la visibilidad a través de la atmósfera y amplifica los ataques de asma. (9)

1.2.2.2 Métodos de medida del NO₂

El **NO_x** en el ambiente puede ser determinado utilizando el método colorimétrico del Arsenito de Sodio, que consiste en recolectar una muestra a través de una solución absorbente de hidróxido de sodio y arsenito de sodio, la cual es analizada posteriormente en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm. (10)

1.2.2.3 Aspectos epidemiológicos de la exposición al NOx

El NOx se considera un contaminante criterio, actúa como un fuerte irritante. Se ha observado la existencia de riesgo a la aparición de enfermedades pulmonares de carácter agudo, y una disminución clara de la función pulmonar, especialmente en niños y ancianos. (7) En la **Tabla 1** se presentan las principales alteraciones que genera a diferentes concentraciones.

Tabla 1. Concentraciones de NO2 y alteraciones que producen en el ser humano

Concentración (ppm)	Efectos
1-3	Concentración mínima detectable por el olfato
13	Irritación de nariz, garganta y ojos
25	Congestión. Enfermedades pulmonares
100 - 1000	Puede ser mortal incluso con una exposición breve

Fuente: OMS

1.3 NORMATIVA COLOMBIANA DE CALIDAD DEL AIRE

En el año de 1995 el Ministerio de Medio Ambiente estableció el decreto 948, el cual derogó el decreto 02 de 1982. Este Decreto contenía el Reglamento de Protección y Control de la Calidad del Aire. A partir de ese momento, se expidieron diferentes decretos que modificaron o derogaron del 948 de 1995. Estos fueron:

- El decreto 2107 de 1995, que modificó el 948 sobre uso de crudos pesados, quemas abiertas, emisiones vehiculares y actividades contaminantes.

- El decreto 1224 de 1996 que derogó del artículo 40 de la 948 de 1995, sobre calidad de combustibles.
- El decreto 1228 de 1997 que modificó del artículo 91 del decreto 948 de 1995 sobre certificación del cumplimiento de normas de emisión para vehículos automotores.
- El decreto 1552 del 2000 que modificó el artículo 38 del decreto 948 de 1995 y el artículo 3 del decreto 2107 de 1995, sobre emisiones de vehículos diesel.
- El decreto 979 del 2006 que modifica los artículos 7, 10, 93, 94 y 106 del decreto 948 de 1995.

A su vez se han realizado resoluciones concernientes al tema, algunas de ellas son:

- Resolución 619 de 1997 sobre factores que requieren permiso de emisión atmosférica para fuentes fijas.
- Resolución 601 de 2006 la cual establece la norma de calidad del aire o Nivel de inmisión, para todo el territorio nacional en condiciones de referencia, esta deroga parcialmente en el decreto 02 de 1982, y el objetivo de esta resolución es “establecer la norma de calidad del aire o nivel de inmisión, con el propósito de garantizar un ambiente sano y minimizar los riesgos sobre la salud humana que puedan ser causados por la concentración de contaminantes en el aire ambiente.” (11)

Posteriormente, en el año 2010 se hicieron algunas modificaciones en la resolución 601 de 2006, teniendo en cuenta la información recolectada por la Dirección de Desarrollo Sectorial Sostenible del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Las modificaciones específicamente se realizaron en los artículos 4, 5, 6, 8, 10 y el anexo 1.

En la

Tabla 2 se presentan los niveles máximos permisibles a condiciones de referencia para contaminantes criterio, los cuales se calcularon con el promedio geométrico para PST y aritmético para los demás contaminantes.

Tabla 2. Niveles máximos permisibles para contaminantes criterio

Contaminante	Nivel Máximo Permissible ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tiempos de Exposición
PST	100	Anual
	300	24 horas
PM10	50	Anual
	100	24 horas
PM2.5	25	Anual
	50	24 horas
SO ₂	80	Anual
	250	24 horas
	750	3 horas
NO ₂	100	Anual
	150	24 horas
	200	1 hora
O ₃	80	8 horas
	120	1 hora
CO	10000	8 horas
	40000	1 hora

Fuente: Resolución 610 (12)

Adicionalmente se planteo la creación del 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). Dicho protocolo contiene las especificaciones generales para la ubicación y el diseño de Sistemas de Vigilancia de la Calidad del Aire, para lo cual se tienen 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.

Por otra parte las autoridades ambientales competentes están obligadas a realizar mediciones de calidad del aire en el área de su jurisdicción e informar

cuando las concentraciones de contaminantes en el aire puedan generar problemas a la salud de la población, para que se tomen las medidas a que haya lugar. Igualmente, deberá contar con los equipos, herramientas y personal necesarios para mantener un monitoreo permanente que le permita determinar el origen de los mismos, diseñar programas de reducción de la contaminación que incluyan las medidas a que haya lugar para minimizar el riesgo sobre la salud de la población expuesta.

En la **Tabla 3** se presenta 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. (12)

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

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
SO ₂	24 horas	500	1000	1600
NO ₂	1 hora	400	800	2000
O ₃	1 hora	350	700	1000
CO	8 horas	17000	34000	46000

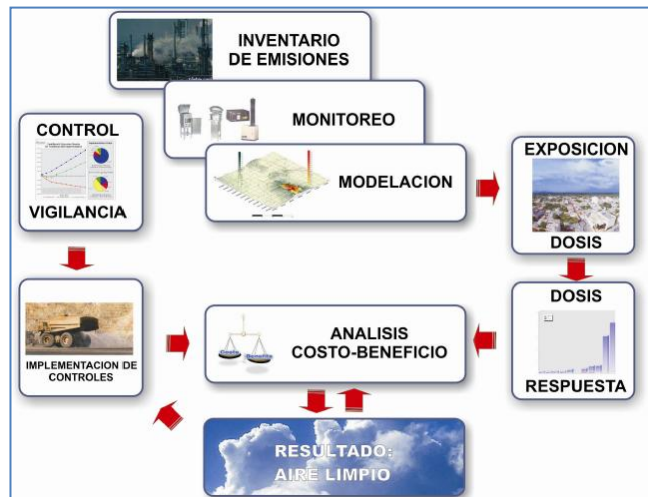
Fuente: Resolución 610 (12)

1.4 SISTEMAS DE GESTIÓN DE CALIDAD DEL AIRE

Un SGCA es un conjunto de procesos, procedimientos y aplicación de normas en la búsqueda de disminuir los impactos a nivel de calidad del aire y salud pública en un marco de mejoramiento continuo. Su aplicación involucra el estudio de la relación fuente-receptor y las implicaciones de esta relación utilizando diferentes técnicas de estudio. Estos sistemas involucran diversos

componentes relacionados con aspectos de medición, modelación, seguimiento a impactos, efectos y control; todos estos componentes finalmente redundarán en el mejoramiento continuo en la calidad del aire de la zona de estudio (Figura 1).

Figura 1. Esquema sistema de gestión de la calidad del aire



FUENTE: Manual de operaciones de calidad del aire (11)

Entre los beneficios de un Sistema de Gestión de la Calidad del Aire (SGCA) se encuentra la capacidad de poder establecer un mayor control y entendimiento de los procesos que contribuyen a las emisiones y las consecuencias de estas en la calidad del aire así como la toma de decisiones acertadas. Lo anterior permite aumentar la eficiencia de los procesos antropogénicos con una consecuente disminución en el impacto ambiental atmosférico. (11)

1.5 GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN EL ÁREA METROPOLITANA DE BUCARAMANGA

1.5.1 Aspectos ambientales de calidad del aire de CDMB

1.5.1.1 Principales fuentes

La mayor fuente de contaminación atmosférica la constituyen las fuentes móviles, pues aunque se encuentran ubicadas algunas industrias en la región, su impacto en la calidad del aire no ha sido significativo comparado con el de las fuentes móviles, esto puede deducirse al observarse los datos reportados por la estación Chimitá que monitoreaba la zona industrial hasta 2006 y que nunca reportaron niveles elevados de los contaminantes criterio. La zona con mayor contaminación atmosférica la constituye el Centro de Bucaramanga, debido al denso y lento flujo vehicular característico de esta zona.

1.5.1.2 Conformación actual de estaciones

En la **Figura 2** se presenta un esquema de la distribución de el Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire de la CDMB, el cual está conformado por cinco (5) estaciones automáticas, tres (3) manuales y cuatro (4) estaciones meteorológicas ubicadas estratégicamente en el área metropolitana de Bucaramanga con el objetivo de monitorear en tiempo real cinco (5) contaminantes criterio generados por fuentes contaminantes fijas y móviles (13).

Figura 2. Estaciones de calidad del aire de Bucaramanga



Fuente: www.cdmb.gov.co

Por otra parte, anualmente se generan informes que muestran el estado de la calidad del aire en las zonas donde se encuentran las estaciones; éstos contienen gráficas comparativas de concentración de contaminantes medidos en distintas escalas de tiempo y su respectivo análisis, donde se relacionan los posibles eventos que ocasionaron variaciones de los niveles de los mismos. Se compara con la norma local y se muestra el IBUCA en una gráfica de fácil comprensión para el público en general.

El IBUCA es un indicador que permite establecer cómo se encuentra la calidad del aire en Bucaramanga con respecto a los límites locales (ver **Tabla 4**). El comportamiento de la calidad del aire representado por el IBUCA está asociado directamente con el grado de afectación de la salud humana.

Tabla 4. Normas Locales de Calidad del Aire utilizados en el cálculo del IBUCA

Contaminantes	Periodo	Norma	Unidad
Partículas suspendidas PM ₁₀	24 horas	134	µg/ m ³
Óxidos de Azufre, SO _x	24 horas	86	ppb
Óxidos de Nitrógeno, NO ₂	1 hora	95	ppb
Monóxido de Carbono, CO	1 hora	31	ppm
Oxidante Fotoquímico O ₃	1 hora	54	ppb

FUENTE: Informe anual de calidad del aire de Bucaramanga 2010 (13)

El indicador es adimensional y posee una escala de 0 a 10 que depende del grado de contaminación del aire. Este indicador está relacionado con la afectación que tiene la contaminación del aire sobre la salud humana. A continuación se presenta la categorización de los valores del IBUCA. (**Tabla 5**)

Tabla 5. Descripción Epidemiológica del IBUCA

IBUCA	Descriptor	Calificación Epidemiológica	Color
0 – 1.25	Bueno	La calidad de aire es considerada como satisfactoria y la afectación en la contaminación	Verde

		del aire es pequeña y no evidencia ningún efecto en la salud humana	
1.26 – 2.50	Moderado	La calidad de aire es aceptable y no tienen ningún efecto sobre la población en general	Amarillo
2.51 – 7.50	Regular	Aumento de molestias en personas con padecimientos respiratorios y cardiovasculares; aparición de ligeras molestias en la población en general.	Naranja
7.51 – 10.00	Malo	Agravamiento significativo de la salud en personas con enfermedades cardiacas o respiratorias. Afectación de la población sana	Rojo
>10.00	Peligroso	Alto riesgo para la salud de la población. Aparición de efectos al nivel de daño	Violeta

FUENTE: Informe anual de calidad del aire de Bucaramanga 2010 (13)

1.6 ESTANDARIZACIÓN

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que permite ajustar el procedimiento a determinadas normas y formas. En el caso específico de los laboratorios de servicios analíticos, el término estandarización se aplica al desarrollo sistemático del método analítico, con respecto a su aplicación, especificaciones, materiales, equipos, patrones y con base en normas aprobadas internacionalmente, para determinar el grado de confianza de los resultados de acuerdo con las condiciones particulares del laboratorio. (14). Este procedimiento incluye las siguientes etapas:

a. Montaje

Establecimiento del procedimiento analítico. Etapa en la cual se definen los atributos del método a ensayar e incluye los siguientes pasos:

- Procedimiento detallado de análisis, asimilación del método.
- Verificación de equipos, reactivos y elementos de laboratorio.

b. Validación

La validación es un proceso netamente experimental que se efectúa mediante estudios de laboratorio para evaluar o determinar la conveniencia o capacidad de un esquema analítico particular, cuyas características de diseño cumplen con los requerimientos metodológicos y de resultados para la aplicación analítica propuesta. Este paso involucra el desarrollo de un protocolo, que incluye la estimación de las medidas de precisión y exactitud aplicables a cualquier método analítico, esté o no normalizado.

c. Cálculo de atributos

Se refiere a los parámetros que se derivan del proceso de validación e identifican al método. Dentro de éstos se encuentran:

- Límite de detección: mínima concentración detectable del analito que no puede cuantificarse.
- Límite de cuantificación: valor de la concentración, a partir de la cual se puede obtener un significado cuantitativo.
- Exactitud: grado de proximidad entre una medida y el valor verdadero o esperado y, está definido por la recuperación.
- Precisión: grado de proximidad entre los resultados que se efectúan repetitivamente y en forma independiente y está relacionada con el coeficiente de variación.

d. Cartas de control

Procedimiento interno que se realiza para verificar que el método cumple con los requisitos establecidos. Estas cartas permiten llevar un registro diario del procedimiento.

1.7 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO (QUIMIOMETRÍA)

Una vez obtenidos los datos, es necesario realizar un tratamiento estadístico que permita obtener información de cada método, para lo cual se tienen en cuenta ciertos parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico. Junto con los esquemas de ensayo de suficiencia (intercalibración), este estudio estadístico, es una prueba que permite al laboratorio ofrecer resultados analíticos de calidad y con un alto grado de confianza.

1.7.1 Límite de detección y de cuantificación

Se define a partir de la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación. (14)

- Límite de detección del método (LDM): Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 95% de ser diferente del blanco.

$$LDM = y_{bl} + 3 * s$$

- Límite de cuantificación (LQM): Concentración mínima de analito que se puede cuantificar con precisión y exactitud, de manera confiable y reproducible. Se considera como un límite inferior para medidas cuantitativas precisas, opuesto a la detección cualitativa.

$$LQM = y_{bl} + 10 * s$$

Donde:

s = desviación estándar de los blancos

y_{bl} = concentración hallada de blanco

1.7.2 Coeficiente de variación

El coeficiente de variación es útil para comparar dispersiones a escalas distintas pues es una medida invariante ante cambios de escala. Por ellos es importante que todos los valores sean positivos y su media por tanto un valor positivo. Se calcula como

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} * 100\%$$

$s = \text{desviación estándar}$ $\bar{X} = \text{promedio}$

Para el análisis de la muestra se considera que una estimación con un coeficiente de variación:

- Hasta del 7%, es precisa;
- Entre el 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable.
- Entre el 15% y 20% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución.
- Mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos (14).

1.7.3 Exactitud

Es el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real o aceptado; normalmente se expresa en términos de error. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por (14):

$$\%E = \frac{X_p - X_T * 100\%}{X_T}$$

$X_p = \text{valor promedio obtenido}$ $X_T = \text{valor teórico}$

1.7.4 Precisión

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Se expresa en términos de la desviación estándar. Otra forma de expresar la precisión es la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (CV). (14)

1.7.5 Cartas de control

Se puede definir una carta de control como: un método gráfico para evaluar si un proceso está o no en un estado de control estadístico, es decir cuando sólo

actúan causas comunes o aleatorias, inherentes a cualquier proceso, que pueden reflejar la existencia o no de tendencias dependientes del tiempo. Como lo muestra la **Figura 3** y la **Figura 4**, la carta consiste en una línea central (en este caso el promedio de los datos obtenidos) y cuatro pares de líneas límites espaciadas por encima y por debajo de la línea central. Un par se denomina límite de aviso superior (*L.A.S*) y límite de aviso inferior (*L.A.I*); y el otro par, límite de control superior (*L.C.S*) y límite de control inferior (*L.C.I*), se determinan de la siguiente forma. De igual manera, indican el funcionamiento, satisfactorio o no, de un proceso determinado. (15)

$$L.A.S = X_{prom} + 2 * s \quad ; \quad 95\% \text{ confianza}$$

$$L.A.I = X_{prom} - 2 * s \quad ; \quad 95\% \text{ confianza}$$

$$L.C.S = X_{prom} + 3 * s \quad ; \quad 99.7\% \text{ confianza}$$

$$L.C.I = X_{prom} - 3 * s \quad ; \quad 99.7\% \text{ confianza}$$

Figura 3. Carta de control típica

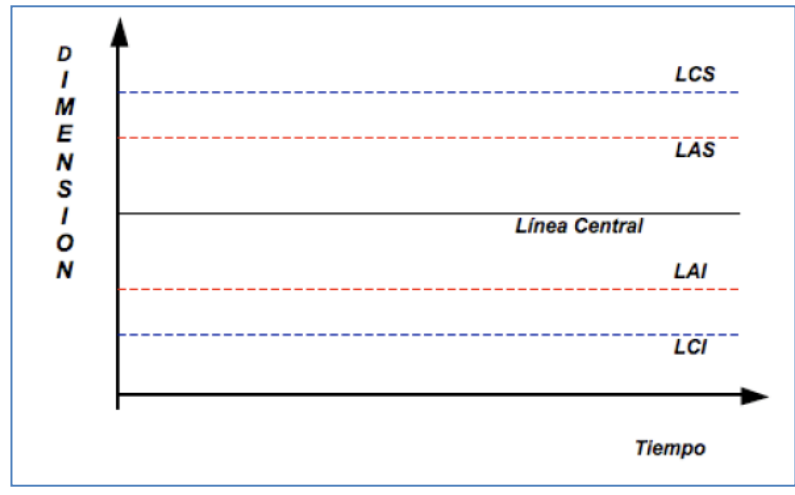
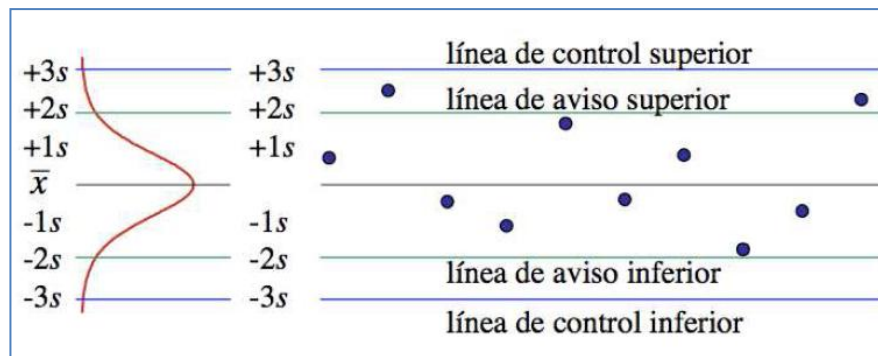


Figura 4. Límites de aviso y de control en una carta de control y su relación con la distribución de la muestra de control



1.7.6 Incertidumbre

La incertidumbre de un resultado es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, teniendo en cuenta todas las fuentes de error.

Para estimar la incertidumbre de todo un proceso, se necesita tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla separadamente para obtener su contribución. Cada una de las contribuciones separadas a la incertidumbre, se refieren como componentes de incertidumbre. Cuando se expresan como una desviación estándar se conocen como incertidumbre estándar.

Se encuentran las de TIPO A, que se obtienen utilizando la desviación estándar de las observaciones obtenidas en el curso de la medición y; las TIPO B que se obtienen por métodos distintos a los estadísticos, tales como certificados, resolución del equipo, tolerancia, entre otras.

En los cálculos usados para evaluar los componentes de la incertidumbre TIPO B, se tiene que estos no se basan en un estudio estadístico de los datos. Por lo que se emplea una técnica ampliamente usada, la cual consiste en estimar el caso del peor efecto, a, para la fuente en estudio de: la experiencia, el juicio científico o los datos suficientes.

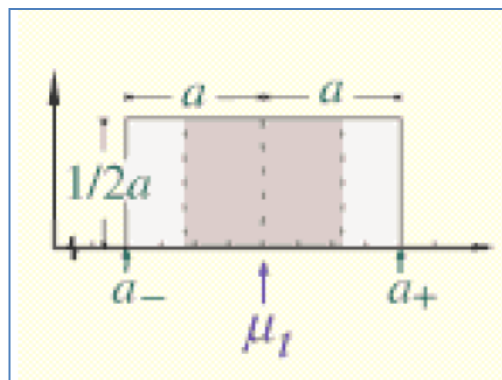
Una desviación estándar, asumiendo que el efecto tiene dos lados, puede entonces computarse basándose en una distribución rectangular, triangular o

normal de los posibles efectos. La aproximación consiste en considerar que cualquier error, para la situación en estudio, es una descripción aleatoria de una distribución estadística conocida. La desviación estándar se calcula de características conocidas o asumidas de la distribución. Las distribuciones que pueden considerarse son:

- Rectangular
- Triangular
- Normal

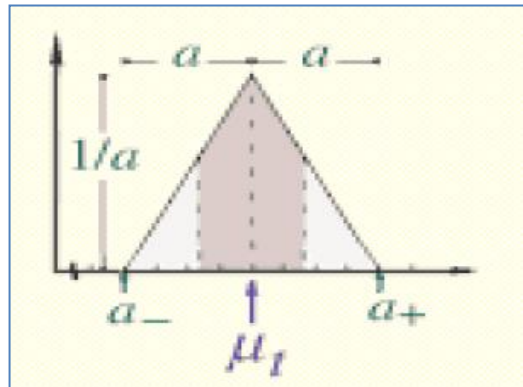
La distribución rectangular lleva a una de las más conservadoras estimaciones de la incertidumbre, ya que da la desviación estándar más grande. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución son conocidos. También abarca la suposición que todos los efectos en el valor reportado, entre $-a$ y $+a$, son igualmente probables para la fuente de incertidumbre en estudio.

Figura 5. Esquema para la distribución rectangular



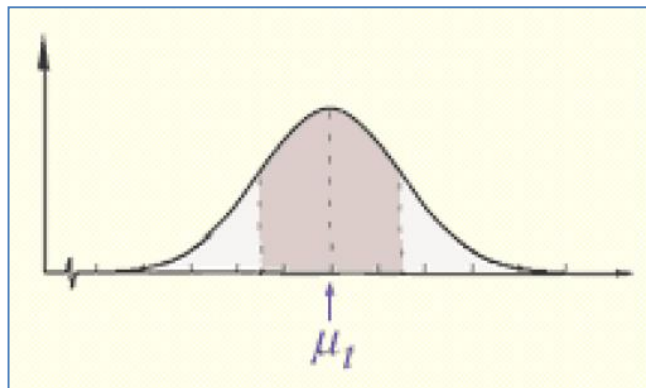
La distribución triangular conlleva a una estimación de la incertidumbre menos conservadora, ya que da una desviación estándar más pequeña que la distribución rectangular. El cálculo para la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución son conocidos y que el modo de la distribución triangular ocurre en cero, es decir que hay un valor único que es más probable que los valores de los límites.

Figura 6. Esquema para la distribución triangular



La distribución normal conlleva a la estimación menos conservadora de la incertidumbre, ya que da la desviación estándar más pequeña. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, abarcan un 99.7% de la distribución (16).

Figura 7. Esquema para la distribución normal



Para una medición total, la incertidumbre total, denominada incertidumbre estándar combinada, se obtiene sacando la raíz cuadrada de cada uno de los componentes de incertidumbre, utilizando la ley de propagación de incertidumbres, así como se describe a continuación;

Incetidumbre combinada

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_{B \text{ EXACTITUD}}^2 + u_{B \text{ RESOLUCIÓN}}^2 + \dots}$$

La incertidumbre expandida (U) debería ser usada para la mayoría de propósitos en química analítica. Esta incertidumbre provee un intervalo dentro del cual se cree que el verdadero valor de la cantidad medida está ubicado, con un nivel de confianza más alto. U se obtiene de acuerdo con,

$$U = u_c * k$$

Donde k es un factor de cobertura, que es igual a 2 para un nivel de confianza del 95% aproximadamente. (15) (16).

2 METODOLOGIA.

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

- Solución de almidón indicador
- Yodo
- Ácido Fosfórico
- Yoduro de Potasio
- Ácido Clorhídrico
- Tiosulfato de Sodio 0.1N
- Sulfito de Sodio
- Pararosanilina
- Cloruro de Sodio
- Cloruro de Mercurio
- EDTA
- Ácido Sulfámico
- Agua destilada Grado ASTM (Tipo II)
- Hidróxido de Sodio
- Arsenito de Sodio
- Peróxido de Hidrogeno 30%
- Sulfanilamida pf 165-167 °C
- NEDA N-(1-Naftil) Etilendiamina Diclorhidrato.
- Nitrito de sodio

2.2 EQUIPOS Y MATERIAL DE VIDRIO

- Espectrofotómetro Genesys UV-VIS 190-1000 nm
- Balanza Analítica Pionner 0,01g
- Cabina de Extracción de Vapores
- Placa de Agitación
- Baño María

- Pipetas Aforadas clase A de 1, 2, 5, 10, 15, 25 ml
- Balones Aforados clase A de 25, 50, 100 y 1000 ml
- Celdas de cuarzo de 1 cm de paso
- Vidrio reloj

2.3 ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS

2.3.1 Dióxido de Azufre

Se llevó a cabo siguiendo un método colorimétrico, de acuerdo con el procedimiento establecido en la EPA “Análisis para determinación de SO₂, Método EPA e-CFR Título 40, Parte 50, Apéndice A: Pararosanilina”. Los reactivos utilizados fueron:

- Solución Absorbente: se pesaron 10,87g de cloruro de mercurio, 0,07 g de la sal disodica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y 4,7g de cloruro de sodio. Se disolvieron en agua y se aforó hasta 1000 ml.
- Solución Indicadora de Almidón: se pesaron 0,4g de almidón y 0,002 g de yoduro de mercurio, adicionándolos en agua destilada hasta formar una pasta. Se agregó 200 ml de agua destilada caliente que se aclaró la pasta.
- Solución Yodato de Potasio: se pesó 1,5g de Yodato de Potasio grado estándar primario, previamente secado a 180 °C por más de tres horas y enfriado en un desecador. Se diluyó en un balón de 500 ml con agua.
- Ácido Clorhídrico 1 N: Lentamente y con suave agitación se adicionaron 86 ml de ácido clorhídrico concentrado a 500 ml de agua destilada y se diluyó a 1000 ml.
- Solución madre de Tiosulfato de Sodio 0.1N: se disolvieron 25g de tiosulfato de sodio en frasco volumétrico de 1000 ml con agua destilada

y se agregó a la solución 0.1g de carbonato de sodio y deje reposar por un día. Esta solución se estandarizó por un método yodométrico utilizando yoduro y yodato de potasio.

- Solución Stock (madre) de Yodo 0.1N: En un Erlenmeyer se disolvieron 3,175 g de Yodo, se adicionaron 10g de yoduro de potasio y 25 ml de agua destilada hasta obtener la disolución. Completar el aforo de un balón volumétrico de 250 ml.
- Solución Estándar de Sulfito: se disolvieron 2g de disulfito de sodio en 500 ml de agua destilada.

Para determinar la concentración real de la solución se agregó yodo y se retituló con una solución estándar de tiosulfato de sodio, realizando el análisis por duplicado, de la siguiente manera:

1. Se midió 50 ml de la solución de yodo 0.1 N en dos frascos A y B, al primero se adicionaron 25 ml de agua destilada y al B 25 ml de estándar de sulfito. El análisis se realizó por duplicado
2. Se taparon los frascos durante 5 minutos.
3. Se tituló con tiosulfato de sodio 0.1 N hasta obtener un color amarillo pálido.
4. Se adicionaron 5 ml de la solución de almidón hasta la desaparición del color azul.

La Concentración se calculó de la siguiente manera:

$$\mu g \frac{SO_2}{ml} = \frac{A - B * N * 32.000}{25}$$

Siendo:

A= Volumen de tiosulfato gastado en el blanco, ml

B= Volumen de tiosulfato gastado para la muestra.

N= Normalidad de la solución tituladora

32.000 = peso microequivalente de SO₂, µg

25= Volumen de la solución estándar de sulfito

El procedimiento de estandarización se debe realizar cada vez que se lea una nueva curva de calibración.

- Solución Acido Sulfámico: se disolvieron 0,3 g de ácido Sulfámico en 50 ml de agua desionizada.
- Solución de Formaldehido (0,2%): se diluyeron 2,5 ml de formaldehido en 500 ml de agua desionizada.
- Solución de Acido Fosfórico 3M: se midieron 205 ml de ácido fosfórico al 85% y se diluyeron a 1000 ml con agua.
- Preparación de la Solución de Trabajo de PRA: En un balón de 250 ml, se agregaron 20 ml de solución patrón de PRA purificada mas 0,2 ml de la solución patrón por cada unidad de porcentaje de pureza por debajo del 100%. Se adicionaron 25 ml de H₃PO₄ (ácido fosfórico 3M) y se aforó con agua hasta la marca.

2.3.1.1 Preparación de la Curva de Calibración de SO₂

A partir de la concentración encontrada de la solución de trabajo de sulfito, se prepararon estándares de 0, 3.2, 6.4, 9.6, 12.8 y 16 µg SO₂ /10 ml en balones aforados Tipo A de 25 ml. Se tomó una alícuota de 10 ml de cada uno de ellos y se adicionaron los siguientes reactivos de manera secuencial:

- 1 ml de solución de ácido Sulfámico. Dejar en reposo 10 minutos
- 1 ml de solución de Formaldehido

- 1 ml de Solución de Pararrosanilina purificada y dejar en reposo por 30 minutos.

Se Aforó con agua desionizada hasta la marca, agitando homogéneamente para el desarrollo del color. Se midió inmediatamente a 548 nm en el espectrofotómetro usando agua desionizada como referencia y una celda de 1cm de paso.

Se elaboró una curva de calibración graficando A_{nm} Vs $\mu\text{g SO}_2 / 10 \text{ mL}$ y con esta finalmente se obtuvo la ecuación de la recta que permitió determinar las concentraciones de las muestras preparadas para la estandarización de la siguiente manera:

$$A = C * B_1 + B_0$$

Donde:

A= Absorbancia del estándar utilizado en la curva

C= Concentración del estándar de calibración

B_1 =Pendiente

B_0 = Intercepto

2.3.1.2 Muestras Analizadas en la Estandarización de SO_2

Se prepararon estándares por duplicado de 3.2, 9.6, y 16 $\mu\text{g SO}_2 / 10 \text{ ml}$, muestras reales y muestras reales fortificadas con 0.8 y 1.28 $\mu\text{g SO}_2 / 10 \text{ ml}$ para un total de 12 muestras diarias y 84 muestras en el periodo de estandarización. Este grupo se analizó de la misma manera que los estándares de la curva de calibración, es decir tomando un alícuota de 10 ml y adicionando ácido sulfámico, formaldehído y solución de PRA para el desarrollo del color.

2.3.2 Dióxido de Nitrógeno

Se llevó a cabo siguiendo un método colorimétrico, de acuerdo con al procedimiento EPA Designated Equivalent Method No EQN-1277-026: Arsenito

de Sodio. En este la concentración de nitrito en la solución es medida por medio de un método colorimétrico en el espectrofotómetro, a través de la reacción del agente absorbente con peróxido de hidrogeno, sulfanilamida y una solución de NEDA. Los reactivos utilizados fueron:

- Solución Absorbente: se disolvieron 4.0 g de hidróxido de sodio en agua desionizada y se adicionó 1.0 g de Arsenito de Sodio. La solución se homogenizó y aforó a un volumen de 1000 ml.
- Solución de Sulfanilamida: se disolvieron 20 g de Sulfanilamida en 700 ml de agua destilada más 50 ml de ácido fosfórico y se diluyó a 1000 ml con agua. Esta solución se mantuvo estable por un mes bajo refrigeración.
- Solución de NEDA: se pesaron 0,5 g de NEDA y se adicionaron a 500 ml de agua. Esta solución se mantuvo alejada de la luz para su preservación.
- Solución de Peróxido de Hidrogeno: Se disolvieron 0,2 ml de Peróxido de hidrogeno al 30% en 250 ml de agua destilada.

2.3.2.1 Preparación de la Curva de Calibración de NO₂

Solución Patrón de Nitrito (500 ug NO₂/ml): se disolvió una cantidad cuidadosamente dosificada (con una precisión de 0,1 mg) de nitrito de sodio en agua destilada y se aforó a 1000ml, de tal forma que la solución tuviera una concentración de 500 ug NO₂/ml. La cantidad a pesar de NaNO₂ como sigue:

$$G=0,725/A$$

Donde:

G=Cantidad de NaNO₂ en gramos.

0,7=Factor de conversión Gravimétrico.

A=Porcentaje de Pureza.

Esta solución se puede almacenar por 6 meses bajo refrigeración. A partir de la solución de 500 ug NO₂/ml se prepararon estándares de 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ug NO₂/ml. Posteriormente se tomó una alícuota de 10 ml de cada uno de ellos y se adicionaron los siguientes reactivos:

- 1 ml de solución de Peróxido
- 10 ml de solución de Sulfanilamida
- 1,4 ml de NEDA

Se espero un tiempo de 10 minutos para que ocurriera la reacción y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540nm. Se realizó una gráfica de A_{nm} Vs ug NO₂/ml para obtener la ecuación de la recta:

$$A = C * B_1 + B_0$$

2.3.2.2 Muestras Analizadas en la Estandarización de NO₂

Se prepararon estándares por duplicado de 0.1, 0.5, y 1.5 µg NO₂ /ml, muestras reales y muestras reales fortificadas con 0.23 y 0,94 µg NO₂ /ml para un total de 12 muestras diarias y 84 muestras en el periodo de estandarización. Este grupo se analizó de la misma manera que los estándares de la curva de calibración (ver ítem 2.3.2.1)

2.4 TRATAMIENTO ESTADISTICO

Una vez obtenidos los resultados del proceso de estandarización de los métodos para determinar Dióxido de Nitrógeno y Dióxido de Azufre en Calidad del Aire, se calcularon variables estadísticas que permitieran evidenciar el cumplimiento de los métodos de referencia contra los métodos estandarizados. Se incluyó lo siguiente:

- Sensibilidad del Método
- Límite de detección del método

- Intervalo lineal del método
- Incertidumbre del Método
- Cartas de Control para muestras adicionadas con concentración
- Coeficiente de Variación, Precisión, Exactitud para Estándares Control, muestras adicionadas, y concentraciones obtenidas referentes a la curva de calibración de cada método.
- Análisis de Varianza ANOVA a las pendientes de las curvas obtenidas durante el periodo de estandarización.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE

3.1.1 Pre-estandarización del Método

Para determinar la sensibilidad del método se corrieron siete curvas de calibración (1 diaria), utilizando estándares de: 0, 3.2, 6.4, 9.6, 12.8 y 16 $\mu\text{g SO}_2/10$ ml presentados en la **Tabla 6**. Se determinó el coeficiente de correlación y la pendiente por el método de los mínimos cuadrados y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6. Cálculo de la sensibilidad y rango lineal del método

Día de lectura	Pendiente de la curva	Correlación	Interceptos
DIA 1	0,0287	0,9997	0,1567
DIA 2	0,0283	0,9997	0,1362
DIA 3	0,0311	0,9982	0,1502
DIA 4	0,0325	0,9984	0,1495
DIA 5	0,030	0,9993	0,1498
DIA 6	0,031	0,9975	0,1417
DIA 7	0,029	0,9992	0,1173
Promedio	0,0301	0,9989	0,1431
Desviación Estándar	0,0015	0,0008	0,0131
Coeficiente de Variación	5,0752	0,0839	9,1872

De lo anterior se dedujo una sensibilidad representada por el promedio de la pendiente del método de **0,0301**, indicando el cumplimiento de este parámetro

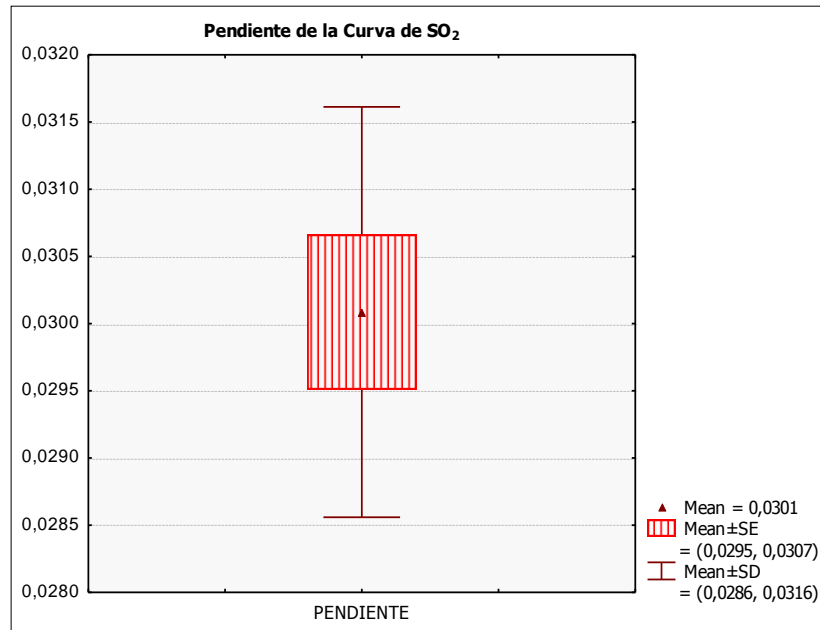
con el método de referencia que establece un intervalo de pendiente de **0,030±0,002** unidades de absorbancia.

Por otra parte se estableció el rango lineal del método entre 3.2 y 16 µg SO₂/10 ml dado que el coeficiente de correlación para este fue de 0,9989 indicando alto índice de linealidad debido a su cercanía a **1.0**, es decir el método en este rango suministra resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito. Los resultados se consideraron estadísticamente confiables debido a que el coeficiente de variación en todos los casos no excedió el 10%.

3.1.1.1 Normalidad y Significancia de la Pendiente Obtenida para SO₂ (ANOVA)

Debido a que la pendiente de la curva es un valor referencia en la confiabilidad del método para determinar SO₂ en Calidad del Aire, se evaluaron los datos obtenidos por medio del análisis de varianza ANOVA para verificar si diferían significativamente mediante el factor de probabilidad p. Se obtuvo un valor de significancia $p > 0,20$ lo que indicó que las pendientes obtenidas en la curvas diarias de SO₂ no presentaban diferencias significativas. A continuación se muestra un diagrama de cajas que ilustra el rango de trabajo de la pendiente de la curva estandarizada.

Figura 8. Diagrama de cajas para pendiente de SO₂



3.1.1.2 Control del Intercepto con el Blanco Reactivo

El control del blanco de reactivos se llevó a cabo con el fin de cumplir la condición del Método EPA de Referencia “Pararrosanilina” después de realizar cada curva de calibración. Dicha condición implica el intercepto en la ecuación de la recta obtenida individualmente. Los resultados se muestran en la **Tabla 7**

$$\text{Absorbancia del Blanco Reactivo} = \text{Intercepto de Regresión} \pm 0,03$$

Tabla 7. Blancos e interceptos obtenidos en la curva de calibración

Día de Lectura	Absorbancia del Blanco	Interceptos
DIA 1	0,157	0,1567
DIA 2	0,137	0,1362
DIA 3	0,148	0,1502
DIA 4	0,144	0,1495
DIA 5	0,150	0,1498
DIA 6	0,136	0,1417
DIA 7	0,122	0,1173

3.1.1.3 Control del Reactivo de Absorción

En la determinación de dióxido de azufre es necesaria la solución TCM (Tetracloromercurato) que permita su absorción a través del procedimiento de monitoreo. Por tanto se realizó control diario a la solución absorbente con la que se prepararon los patrones de calibración, las muestras reales y las muestras adicionadas, que permitiera verificar en ellas un pH entre 3-5 según lo establecido por el método de referencia. (Tabla 8)

De los resultados obtenidos se dedujo que la solución TCM utilizada se conservó por un periodo de 32 días después de preparada, mostrado por el rango presentado en el pH; aunque se podría demostrar por un tiempo mayor ya que el método EPA recomienda su utilización por seis meses siempre y cuando permanezca refrigerada y protegida de la luz.

Tabla 8. Comportamiento del reactivo absorbente TCM según valores de pH

Día de lectura	pH Solución
DIA 1	3,93
DIA 2	3,92
DIA 3	4,05
DIA 4	3,90
DIA 5	3,94
DIA 6	3,92
DIA 7	4,01

3.1.1.4 Purificación de la Solución de PRA

La purificación de la solución de Pararrosanilina se efectuó por extracción con N-Butanol y ácido clorhídrico, a cuatro soluciones preparadas durante el periodo de prevalidación y validación. Posteriormente se calculó el porcentaje de pureza teniendo en cuenta la absorbancia obtenida después de ser leídas a una longitud de onda de 540 nm en el espectrofotómetro.

Tabla 9. Porcentaje de pureza en diferentes ensayos

Día de lectura	Absorbancia	%
15/12/2010	0,301	64,11
09/01/2011	0,371	79,02
01/01/2011	0,398	84,77
08/02/2011	0,432	92,02
23/03/2011	0,425	90,53

La **Tabla 9** muestra un porcentaje bajo de 64% y uno alto de 92,02%. Esto es atribuido a la diferencia de lavados entre los días 15 de diciembre y 09 de enero en los que se realizaron tres lavados con butanol con porciones de 1:1 con respecto al ácido clorhídrico en que se disuelve la Pararosanilina. Para las tres últimas fechas se realizaron el doble de lavados obteniendo purezas superiores al 84%. Además para verificar el comportamiento del color del PRA, se realizó un barrido espectrofotométrico desde 450 a 560 nm (ver **Tabla 10**) para la solución purificada en Febrero 08/2011 mostrando el mayor pico de absorción a 540 nm apropiado según la referencia EPA utilizada para la estandarización.

Tabla 10. Barrido de la solución de PRA

λ (nm)	Absorbancia
560	0,170
550	0,275
548	0,290
545	0,315
540	0,327
530	0,298
450	0,087

3.1.1.5 Cálculo del Límite de detección del método

El límite de detección del método se determinó a partir de análisis de 7 blancos por duplicado y se estimó de la siguiente manera:

$$LDM_E = Blanco + 3,00 * Dest$$

Se prepararon estándares de 0,7 y 0,8 $\mu\text{g SO}_2/10 \text{ ml}$, debido a que el método Original de la EPA referencia un límite 0,75 $\mu\text{g SO}_2/10 \text{ ml}$. Se midieron durante siete días y a cada uno se determinó la desviación estándar y el coeficiente de variación dando como resultado lo siguiente: (**Tabla 11**).

Según los resultados obtenidos, se observa que el coeficiente de variación fue menor para el estándar de 0,8 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$, de igual manera el porcentaje de error con respecto al valor teórico del estándar preparado; pero el límite de detección es más grande en comparación con el del estándar de 0,7 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ que arroja un valor de 0,77 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ más cercano al valor obtenido por la EPA.

$$CV = \frac{Dest}{Prom} * 100 \qquad \%E = \frac{V_{Teorico} - V_{experimental}}{V_{teorico}}$$

Tabla 11. Cálculo del límite de detección del método

Estándar 0,7 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	Absorbanci a	[] SO_2/ml	Estándar 0,8 $\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$	Absorbanci a	[] $\text{SO}_2/10\text{ml}$
M1	0,174	0,603	M1	0,179	0,777
M2	0,155	0,664	M2	0,159	0,806
M3	0,172	0,701	M3	0,177	0,862
M4	0,172	0,692	M4	0,175	0,785
M5	0,169	0,640	M5	0,173	0,773

M6	0,162	0,663	M6	0,166	0,794
M7	0,138	0,706	M7	0,141	0,809
PROMEDIO		0,667	PROMEDIO		0,801
DESV.EST		0,037	DESV.EST		0,030
CV		5,54	CV		3,76
%E		3,3	%E		0,1
LDM		0,77	LDM		0,87

A continuación se presentan los resultados finales para la Pre- estandarización.
(Tabla 12)

Tabla 12. Resultados finales de la Pre-estandarización

Parámetro	Resultado
Sensibilidad (S)	0,0301
Linealidad	0,9989
Rango lineal	3.2 a 16 $\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$
Límite de detección (LDM)	0,77 $\mu\text{g SO}_2/ 10\text{ml}$

3.1.2 Proceso de Estandarización

3.1.2.1 Parte experimental o de mediciones

En esta parte del proceso se realizó un análisis diario por duplicado de un grupo de estándares y muestras durante un periodo de 7 días mostrando los resultados en las siguientes tablas: (Tabla 13 y Tabla 14)

Tabla 13. Cálculo de concentraciones por duplicado

Día	Patrón 3.2	Patrón 9.6	Patrón 16	Muestr a real	Muestra. real + 0,8	Muestra real + 1,28	Blanc o
DIA 1	3,181	9,732	15,794	0,220	0,882	1,404	0,010
	3,111	9,523	15,899	0,185	0,986	1,439	0,010
DIA 2	3,244	9,604	15,894	0,205	0,947	1,477	-0,007

	3,173	9,675	15,823	0,240	0,912	1,406	-0,007
DIA 3	3,209	9,511	15,846	0,219	0,926	1,215	-0,071
	3,273	9,736	15,781	0,219	0,894	1,280	-0,071
DIA 4	3,185	9,554	15,954	0,200	0,938	1,369	-0,138
	3,123	9,492	16,015	0,200	0,908	1,369	-0,138
DIA 5	3,207	9,640	15,973	0,240	0,940	1,673	0,007
	3,107	9,540	16,107	0,240	0,940	1,540	0,007
DIA 6	3,245	9,552	15,925	0,239	0,827	1,252	-0,154
	3,212	9,683	16,186	0,206	0,925	1,350	-0,154
DIA 7	3,232	9,648	16,201	0,263	0,945	1,389	0,195
	3,164	9,614	16,133	0,195	0,911	1,355	0,195
PROM	3,190	9,608	15,967	0,219	0,924	1,370	-0,023

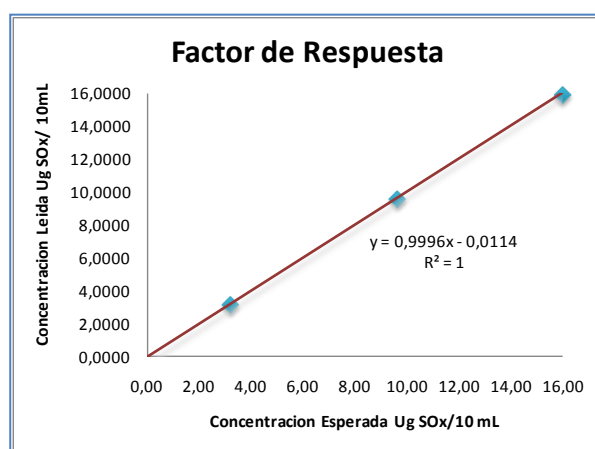
Tabla 14. Resultados Estadísticos

DIA	Patrón 3.2	Patrón 9.6	Patrón 16	Muestra Real	Muestra Real + 0,8	Muestra Real + 1,28	Blanco
DIA 1	3,146	9,627	15,847	0,202	0,934	1,422	0,010
DIA 2	3,208	9,640	15,859	0,223	0,929	1,442	-0,007
DIA 3	3,241	9,624	15,814	0,219	0,910	1,248	-0,071
DIA 4	3,154	9,523	15,985	0,200	0,923	1,369	-0,138
DIA 5	3,157	9,590	16,040	0,240	0,940	1,607	0,007
DIA 6	3,229	9,618	16,056	0,222	0,876	1,301	-0,154
DIA 7	3,198	9,631	16,167	0,229	0,928	1,372	0,195
PROMEDIO	3,190	9,608	15,967	0,219	0,924	1,370	-0,023
DESVIACION ESTANDAR	0,04	0,04	0,13	0,01	0,02	0,12	0,1171
COEFICIENTE DE VARIACION	1,20	0,42	0,82	6,47	2,34	8,40	-518,02

LIMITE DE CONFIANZA 95%	0,04	0,04	0,12	0,01	0,02	0,11	0,11
INEXACTITUD	0,30	0,08	0,21				
%EXACTITUD	99,70	99,92	99,79				
MINIMO	3,15	9,52	15,81	0,20	0,88	1,25	-0,15
MAXIMO	3,24	9,64	16,17	0,24	0,94	1,61	0,19
TMAXIMO	1,32	0,79	1,53	1,47	0,74	2,06	1,85
TMINIMO	1,15	2,09	1,17	1,35	2,23	1,06	1,12

Factor de Respuesta

$\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$ Esperada	$\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$ Leída
0,00	-0,023
3,20	3,190
9,60	9,608
16,00	15,967



- Promedio de lecturas

Se calculó el factor de respuesta del método de la Pararrosanilina teniendo en cuenta los promedios de las concentraciones en el rango lineal determinados, en proporción al valor real o aceptado a medir, dando como resultado un factor de respuesta de 1. Lo anterior indica que hay una buena respuesta entre la concentración real esperada y la concentración leída.

- Precisión, Repetibilidad y Límite de Confianza

En la **Tabla 14** se observa una buena repetibilidad del método de análisis y de recuperación de las muestras, dado que en ninguno de los casos se tuvo que rechazar algún dato, teniendo en cuenta el T de tablas para aceptación y rechazo de datos. **Anexo 1.**

De igual manera el Coeficiente de Variación para todos los casos, no sobrepasa el 10% indicando así una precisión adecuada tanto para los

estándares como para la recuperación de las muestras. Por otra parte se concluye que el tiempo no influye en la concentración del patrón, dado que se utilizó la misma solución durante los 7 días reportados y no se observó alguna alteración en las condiciones que exige el método como pendiente y correlación de la curva de calibración. La precisión de los resultados en función del límite de confianza, que es el intervalo en el cual se encuentra el 95% de los datos obtenidos para cada serie de análisis repetidos varía entre 0,04 y 0,12 $\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$ incluyendo estándares, muestras y muestras adicionadas.

- Exactitud

Se calculó la exactitud para cada estándar en términos del porcentaje de error relativo dando resultados menores al 1%, indicando así que el valor experimental preparado por el laboratorio es muy próximo al valor real o aceptado.

- Porcentaje de Recuperación

Se calculó el porcentaje de recuperación para las muestras adicionadas mostradas en la **Tabla 15**, reportando la recuperación para estándares y la recuperación para muestras reales.

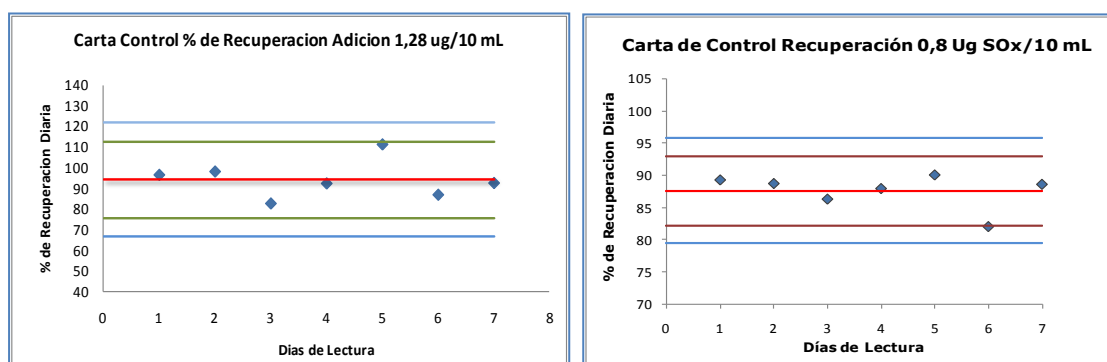
Tabla 15. Porcentaje de recuperación en Dióxido de azufre

DIA	%R diaria-0,8	%R diaria-1,28	%R diaria estándar 3,2	%R diaria estándar 9,6	%R diaria estándar 16
DIA 1	89,33	96,19	98,00	100,17	98,98
DIA 2	88,77	97,80	100,49	100,49	99,16
DIA 3	86,35	82,27	103,50	100,98	99,28
DIA 4	87,99	92,00	102,88	100,64	100,77
DIA 5	90,10	111,00	98,44	99,83	100,21

DIA 6	82,08	86,52	105,70	101,78	101,31
DIA 7	88,64	92,23	93,86	98,30	99,83
RECUP. PROM	87,608	94,002	100,408	100,314	99,933
DESVEST.	1,30	6,97	2,51	0,34	0,82

En el caso de las muestra reales se observa una recuperación aproximada de 87% para la adición de una concentración baja a una muestra real y 94% para una adición alta, indicando una recuperación satisfactoria de analito en muestras reales.

Figura 9. Cartas de control de recuperación de SO₂



Las cartas de control presentadas, muestran límites de aviso y límites de control para las muestras reales adicionadas en función del porcentaje de la siguiente manera:

- **Adición 0,8 µg SO₂/10ml**

Límite de Aviso $87,61 \pm 5,40 \%$

Límite de Control $87,61 \pm 8,1 \%$

Límite de Aviso = Prom $\pm 2 \cdot$ Desvest

Límite de Control = Prom $\pm 3 \cdot$ Desvest

- **Adición 1,28 µg SO₂/10ml**

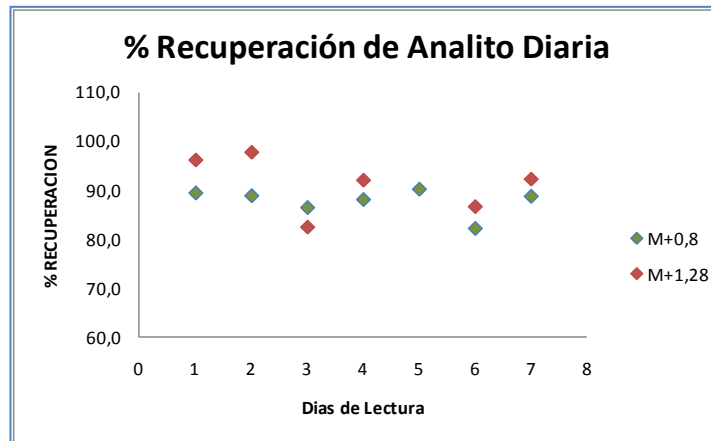
Límite de Aviso $94,0 \pm 18,4\%$

Límite de Control $94,0 \pm 27,6\%$

Para la recuperación de estándares se muestran porcentajes mayores al 99% en todos los casos, dando como resultado una recuperación satisfactoria del

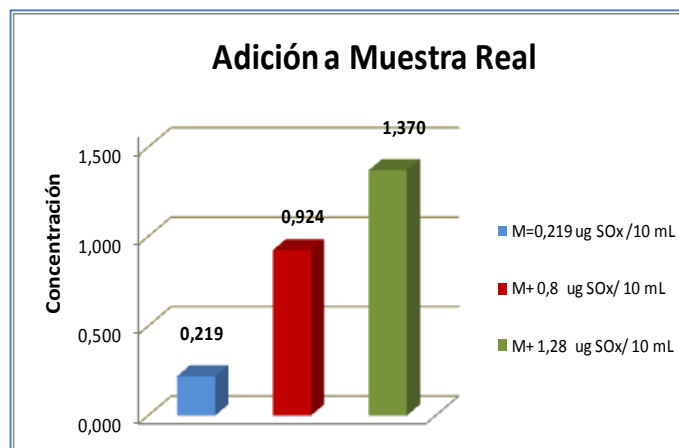
analito presente en la muestra; esto indica que se puede determinar con una buena confiabilidad el analito presente en una muestra para los rangos analizados.

Figura 10. Carta de recuperación de analito diaria



La **Figura 11** muestra la variación entre la muestra real sin adición y la muestra real adicionada con concentraciones baja y alta respectivamente, reportando los valores promedios obtenidos en cada una de ellas.

Figura 11. Resultado de las adiciones a muestra real



3.1.3 Conclusiones de la validación del método de la Pararrosanilina para determinar Óxidos de Azufre en Calidad del Aire.

Tabla 16. Conclusiones del ensayo de estandarización

$\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$	Estándar Bajo	Estándar Medio	Estándar Alto	Muestra Real	Muestra Real +0,8	Muestra Real +1,28
Valor Teórico	3.2	9.6	16	-	-	-
Promedio Exp.	3.19	9.61	15.97	0,22	0.92	1.37
LC 95%	0.04	0.04	0.12	0.01	0.02	0.11
CV %	1,20	0,42	0,82	6,47	2,34	8,40
Error Relativo%	0,30	0,08	0,21			
Recuperación %	100,408	100,314	99,933		88,64	92,23
LDM	0,77 $\text{SO}_2/10\text{ml}$					
Sensibilidad	0,031					
Intervalo Lineal	0 a 16 $\mu\text{g SO}_2/10\text{ml}$					

3.1.3.1 Fuentes de incertidumbre

Las principales fuentes de incertidumbre en el proceso para determinar Óxidos de Azufre en Calidad del Aire por el Método de la Pararrosanilina son:

- Curva de Calibración.

Preparación del reactivo patrón: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Meta bisulfito de Sodio)

- Peso de Reactivo
- Pureza del Reactivo
- Peso Formula
- Dilución del Reactivo
- Concentración del Reactivo
- Volúmenes de la Alícuota
 - Calibración
 - Temperatura

- Repetibilidad

3.1.3.1.1 Incertidumbre debida a la Curva de Calibración

La cantidad del SO₂ en ug/10 ml se calculó usando una curva de calibración realizada manualmente. Para este propósito se prepararon estándares de calibración con las siguientes concentraciones: 3,2, 6,4, 9,6, 12,8 y 16 ug/10ml de SO₂. Estas soluciones se obtienen a partir de un patrón de 1,6 ug/ ml de SO₂. El procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados usado, asume que las incertidumbres de los valores de la abscisa son considerados más pequeños que las incertidumbres de los valores de la ordenada. Por lo tanto el procedimiento para la estimación de la incertidumbre de la concentración (Co), solo refleja la incertidumbre en la absorbancia y no la incertidumbre de los estándares de calibración, ni las correlaciones inevitables inducidas por las sucesivas diluciones de la misma solución. En este caso sin embargo la incertidumbre de los estándares de calibración es lo suficientemente pequeña como para no ser tomada en cuenta.

Los 6 estándares de calibración se midieron 7 veces cada uno, dando como resultado las absorbancias mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 17. Resultados de la curva de calibración

Absorbancias obtenidas en las curvas de calibración diarias								
Concentración	A-día 1	A-día 2	A-día 3	A-día 4	A-día 5	A-día 6	A-día 7	Prom
0	0,157	0,137	0,148	0,144	0,15	0,136	0,122	0,142
3,2	0,247	0,224	0,257	0,258	0,242	0,234	0,205	0,238
6,4	0,339	0,317	0,342	0,357	0,347	0,356	0,303	0,337
9,6	0,434	0,411	0,444	0,462	0,434	0,435	0,399	0,431
12,8	0,528	0,502	0,56	0,578	0,54	0,53	0,499	0,534
16	0,612	0,586	0,642	0,66	0,626	0,628	0,583	0,620
8,0	Promedio							

Tabla 18. Resultados del método de los mínimos cuadrados

Resultados del método de mínimos cuadrados			
	Interceptos	Pendiente de la curva	Coefficiente de Correlación
Promedio	0,1431	0,0301	0,9989
Desviación Estándar	0,0131	0,0015	0,0008
Coefficiente de Variación	9,1872	5,0752	0,0839

Para realizar el cálculo de la incertidumbre se tuvo en cuenta la siguiente ecuación:

$$\mu_{Co} = \frac{S}{B1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{prom})^2}{Sxx}} = \text{Incertidumbre de la Curva de Calibracion}$$

$$S = \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{(\alpha_j - \alpha_{prom})^2}{n - 2}} = \text{Desviacion Estandar Residual}$$

$$Sxx = \sum_{j=1}^n \gamma_j - \gamma_{prom}^2$$

Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas en la curva de calibración.

$$Sxx = 3451,90$$

$$S = 0,0197$$

$$\mu_{Co} = \frac{0,0197}{0,031} \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{1}{35} + \frac{(C_0 - 8,0)^2}{3451,90}}$$

Por tanto, la incertidumbre estándar para los rangos de la curva de calibración Alta (16 ug/10ml) Media (9,6 ug/ml) y Baja (3,2 ug/10 ml) son:

Tabla 19. Incertidumbre por calibración

Concentración (ug/ml)	3,2 ug/10 ml	9,6 ug/10ml	16 ug/10ml
u(Co) ug/ml	0,113	0,264	0,276

$$IER = \frac{u(C_0)}{C_0}$$

La incertidumbre estándar relativa por calibración está dada por:

Tabla 20. Incertidumbre estándar relativa

Estándar	3,2 ug/10 ml	9,6 ug/10ml	16 ug/10ml
Concentración Promedio Leída ug/ml	3,190	9,608	15,967
IER	0,035	0,027	0,017

3.1.3.1.2 Incertidumbre debida al Reactivo Patrón.

Pesada del reactivo Patrón. (Masa del reactivo): La literatura identifica tres fuentes para la pesada.

- Repetibilidad
- Resolución de la Escala de la balanza
- Incertidumbre en función de calibración de la escala

El certificado de calibración de la balanza tiene en cuenta estas tres contribuciones, por lo que la incertidumbre asociada a la masa se estima con el certificado de calibración de la siguiente manera:

UCERT	7,59E-05
Potencia	1,44E-09
$\mu^{(60)}$ (bal)	5,37E-05

$$bal = 2 * \left(\frac{U_{cert}}{2}\right)^2$$

Esta se tuvo en cuenta dos veces, debido a que se considera la tara y el pesaje definitivo. La incertidumbre estándar relativa por pesar el reactivo está dada por:

$$IER_{pesada} = \frac{\mu_{balanza}}{masa\ Reactivo} = \frac{5,37e^{-5}mg}{1190\ mg} = 4,51e^{-8}$$

Pureza del Reactivo

Este tipo de contribución se obtuvo a partir de la información de pureza indicada en el certificado del proveedor (etiqueta del reactivo). Se determinó mediante distribución rectangular debido a que se cumple en un rango por medio de:

$$\mu_{Pureza\ React.} = \frac{0,02}{3} = 0,0115 \qquad IER_{Pureza\ React.} = \frac{0,0115}{0,97} = 0,0119$$

Peso Formula del Reactivo

Esta contribución se obtuvo a partir de los pesos atómicos de los elementos reportados en la (IUPAC-Anexo 2), que intervengan en el peso formula del reactivo.

Tabla 21. Incertidumbre estándar para cada elemento del patrón Na₂S₂O₅

Elemento	Peso Atómico	Incertidumbre Establecida	Incertidumbre Estándar
Na	22,98976928	± 0,0002	0,00012
S	32,065	± 0,0005	0,00029
O	15,9994	± 0,0003	0,00017

$$\mu_{elemento} = \frac{u_{PA}}{3}$$

Tabla 22. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del patrón $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Elemento	Molécula	Resultado	Incertidumbre Estándar
Na	2*22,98976928	45,97953856	0,00012
S	2*32,065	64,13	0,00029
O	5*15,9994	79,997	0,00017

Por tanto la masa molar del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ es: **190,1065386**. Debido a que esta expresión es una suma de valores independientes, la incertidumbre estándar es la suma de los cuadrados de las contribuciones:

$$\mu = \sqrt{(0,00012^2 + 0,00029^2 + 0,00017^2)}$$

$$\mu_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = 3,57 e^{-4}$$

Entonces la Incertidumbre estándar relativa para el Meta bisulfito de sodio es:

$$IER_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = \frac{3,57 e^{-4}}{190,1065386} = 1,88 e^{-6}$$

Dilución del Reactivo

El volumen tiene tres fuentes de incertidumbre mayores: calibración, Repetibilidad, y efecto de la temperatura.

- ✓ Incertidumbre del material volumétrico utilizado para aforar la solución del Reactivo (Balón Tipo A). El fabricante asegura un volumen para el balón de $500 \pm 0,25$ ml. Se asume esta distribución triangular para calcular la incertidumbre estándar.

$$\mu = \frac{0,25 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0,102 \text{ ml}$$

- ✓ Temperatura: Efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material volumétrico de aforo con la temperatura del laboratorio. Temperatura que el fabricante da como 20°C , mientras que

la temperatura del laboratorio 20°C ±2. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de la temperatura y el coeficiente de expansión del volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el del balón, por tal razón se considera el primero. El coeficiente de expansión del agua de dilución es:

$$\pm (500 * 2.1e^{-4} * 2) = \pm \mathbf{0,21 \text{ ml}}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo que la distribución es rectangular para la variación de la temperatura es:

$$\frac{0,21 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = \mathbf{0,121 \text{ ml}}$$

Repetibilidad: La incertidumbre no se estimó debido a que la masa no podía ser estimada en la balanza adquirida por el laboratorio, ya que la masa a pesar sobrepasa el valor máximo de la balanza.

$$\mu = \sqrt{0,102^2 + 0,121^2} = \mathbf{0,158 \text{ ml}}$$

$$IER = \frac{\mu_V}{V} = \frac{0,158 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} = \mathbf{0,00032}$$

La incertidumbre combinada debida a la preparación del reactivo y la incertidumbre estándar relativa para la preparación del reactivo están dadas por:

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \sqrt{IER_{(\text{masa reac})}^2 + IER_{PF}^2 + IER_{P(\text{reactivo})}^2 + IER_{(V)}^2} * C \text{ reactivo}$$

$$\frac{\mu_{\text{Prep.React.}}}{C_{\text{Reactivo}}} = IER_{(\text{Prepar.Reactivo})}$$

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \sqrt{(4,51e^{-8})^2 + (1,19e^{-2})^2 + (1,88e^{-6})^2 + (3,2e^{-4})^2} * C_{\text{React.}}$$

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \frac{0,0119 * C_{\text{React}}}{C_{\text{React}}}$$

$$IER_{\text{Prep. Reactivo}} = 0,01194$$

Volumen de la Muestra

Calibración: Ahora se estima la incertidumbre asociada al componente volumétrico usado para tomar la alícuota del blanco con una pipeta de 10 ml, la cual tiene las mismas influencias con diferentes valores.

Pipeta 10 ml \pm 0,03

$$\frac{0,03}{\sqrt{6}} = 0,0122 \text{ ml}$$

Temperatura

Se asume una distribución triangular y temperatura de calibración a 20°C con un coeficiente de expansión del agua de $2,1 \cdot 10^{-4}$.

$$\pm(10 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) = \pm 8,4 \cdot 10^{-3}$$

Por la temperatura tanto la incertidumbre estándar se da como:

$$\frac{\pm 8,4 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$$

Por Repetibilidad:

W muestra	Vol (ml)
9.8999	9.8999
9,8990	9,8990
9,9123	9,9123
9,9003	9,9003
9,9012	9,9012

9,9021	9,9021
9,8991	9,8991
Desv.est	0,00468

Se estimó pesando 7 volúmenes de agua medidos al aforo de la pipeta de trabajo, que estima la Repetibilidad. Mostrados en la tabla anterior. De lo anterior se obtuvo una desviación estándar 0,00468 que se toma directamente como una incertidumbre estándar. Las tres contribuciones se combinan para dar una incertidumbre estándar del volumen:

$$\mu_{vol} = \sqrt{(1,22e^{-2})^2 + (7,04e^{-3})^2 + (4,70e^{-3})^2} = 0,0148$$

$$IER = \frac{\mu_{VOL}}{VOL} = \frac{0,0148 \text{ ml}}{10 \text{ mL}} = 1,48e^{-3}$$

Finalmente el cálculo de la incertidumbre combinada para la determinación de NOx en calidad del aire es:

$$\frac{u_{NO2}}{C_{NO2}} = \sqrt{IER_{C0} + IER_{prep} + IER_{Vol}}$$

$$\frac{u_{NO2}}{C_{NO2}} = \sqrt{(IER_{C0})^2 + 0,0119^2 + 1,48e^{-3^2}}$$

De acuerdo con esto se tiene que la incertidumbre combinada (μ_{NO_2}), la incertidumbre estándar relativa (IER_{NO_2}) y la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 95% para cada rango es:

Tabla 23. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentraciones

Concentración en $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$	3.2	9.6	16	Unidades
Concentración	3.19	9.61	15.97	$\mu\text{g}/10\text{ml}$

Promedio Leída				
u_{NO_2}	$0,036 \cdot Co$	$0,029 \cdot Co$	$0,021 \cdot Co$	$\mu g/10ml$
IER_{NO_2}	0,115	0,278	0,335	$\mu g/10ml$
K	2	2	2	$\mu g/10ml$
U_{NO_2}	0,23	0,56	0,67	$\mu g/10ml$

Se reporta de la Siguiete manera (Ejemplo):

$$3,19 \pm 0,23 \mu g/10mL \text{ de } SO_2$$

“La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, el cual da un nivel de confianza aproximado del 95%.”

3.2 DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO

3.2.1 Pre-estandarización del método

Para determinar la sensibilidad del método se corrieron siete curvas de calibración (1 diaria), utilizando patrones de: 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 $\mu g NO_2/ml$. Además se determinó el coeficiente de correlación y la pendiente por el método de los mínimos cuadrados y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 24. Cálculo de la sensibilidad y rango lineal del método

Día de lectura	Pendiente de la curva	Correlación
DIA 1	0,4608	0,9999
DIA 2	0,4678	0,9999
DIA 3	0,4652	0,9997
DIA 4	0,4629	1,0000

DIA 5	0,4611	1,0000
DIA 6	0,4605	0,9999
DIA 7	0,4672	1,0000
PROMEDIO	0,4636	0,9999
DESVIACION ESTANDAR	0,0031	0,0001
COEFICIENTE DE VARIACION	0,6667	0,0107

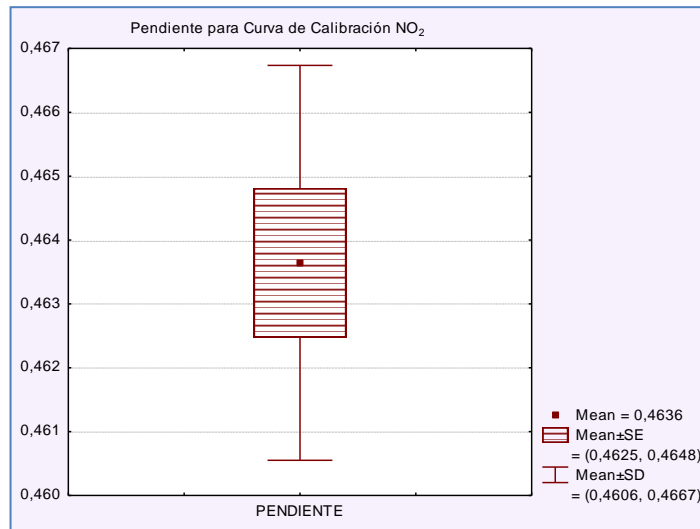
De lo anterior se concluyó una sensibilidad representada por el promedio de la pendiente del método de **0,4636**, indicando el cumplimiento de este parámetro con el método de referencia “Arsenito de Sodio” que establece un intervalo de pendiente de **0,48±0,02** unidades de absorbancia. Por otra parte se estableció el rango lineal del método entre 0,1 y 2,0 µg NO₂/ml dado que el coeficiente de correlación para este fue de 0,9999 indicando alto índice de linealidad debido a su cercanía a **1**, es decir el método en este rango proporciona resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito.

3.2.1.1 Normalidad y Significancia de la Pendiente Obtenida para NO₂ (ANOVA)

En la determinación de NO₂ se debe obtener una pendiente con rango entre 0.46-0.50 para que el método pueda ser estandarizado contra el Método EPA Equivalente del Arsenito de Sodio, razón por la cual se corrió un análisis de Varianza ANOVA, que permitiera asegurar que los datos obtenidos en las curvas realizadas en el proceso de pre-estandarización no presentaban diferencias significativas, que alteraran el dato de sensibilidad del método que se va a reportar. En este caso al igual que en la determinación de SO₂, el valor de significancia p fue superior a 0.05, corroborando un buen resultado de las pendientes obtenidas.

El diagrama de cajas mostrado en la **Figura 12** se muestra el rango de pendiente con la desviación estándar obtenida durante el análisis.

Figura 12. Diagrama de cajas para pendiente de NO₂



3.2.1.2 Cálculo del Límite de detección del método

El límite de detección del método se determinó a partir de análisis de 7 blancos por duplicado y se estimó de la siguiente manera:

$$LDM_E = \text{Blanco} + 3,00 * Dest$$

El resultado arrojó un límite de detección estimado de 0,018 µg NO₂/ml, motivo por el cual se prepararon estándares próximos al LDM_E de 0,02 µg NO₂/ml y 0,03 µg NO₂/ml, los cuales se midieron durante diez días, donde a cada uno se determinó el coeficiente de variación dando como resultado lo siguiente:

Tabla 25. Cálculo del límite de detección del método

Estándar 0,02 µg no ₂ /ml	Absorbancia	µg no ₂ /ml	Estándar 0,03 µg no ₂ /ml	Absorbancia	µg no ₂ /ml
M1	0,017	0,025	M1	0,019	0,030
M2	0,019	0,030	M2	0,018	0,027

M3	0,019	0,030	M3	0,018	0,027
M4	0,02	0,032	M4	0,018	0,027
M5	0,017	0,025	M5	0,02	0,032
M6	0,016	0,023	M6	0,02	0,032
M7	0,018	0,027	M7	0,019	0,030
M8	0,018	0,027	M8	0,02	0,032
M9	0,017	0,025	M9	0,018	0,027
M10	0,018	0,027	M10	0,019	0,030
PROMEDIO		0,027	PROMEDIO		0,029
DESV.EST		0,002	DESV.EST		0,002
CV		8,93	CV		6,08
%E		36,46	%E		2,24
			LDM		0,034

Como se puede observar en la **Tabla 25** el coeficiente de variación fue menor para el estándar de 0,03 µg NO₂/ml, de igual manera el porcentaje de error con respecto al Valor Teórico del estándar preparado.

$$CV = \frac{Dest}{Prom} * 100 \qquad \%E = \frac{VTeorico - Vexperimental}{Vteorico}$$

Tabla 26. Resultados finales de la pre-estandarización

Parámetro	Resultado
Sensibilidad (s)	0,4636
Linealidad	0,9999
Rango lineal	0,1 a 2 µg NO ₂ /ml
Límite de detección (ldm)	0,034 µg NO ₂ /ml

3.2.2 Proceso de estandarización

3.2.2.1 Parte experimental o de mediciones

En esta parte del proceso se realizó un análisis diario por duplicado de un grupo de estándares y muestras durante un periodo de siete días mostrando los resultados en la **Tabla 27** y **Tabla 28**.

Tabla 27. Cálculo de concentraciones por duplicado

DIA	Patrón 0,1 µg/ml	Patrón 0,5 µg/ml	Patrón 1,5 µg/ml	Muestra Real	M. Real + 0,23 µg/ml	M. Real + 0,94 µg/ml	Blanc o
DIA 1	0,095	0,503	1,508	0,499	0,720	1,441	0,011
	0,095	0,510	1,519	0,495	0,727	1,430	0,013
DIA 2	0,098	0,498	1,511	0,489	0,695	1,430	0,008
	0,100	0,500	1,496	0,487	0,686	1,441	0,010
DIA 3	0,091	0,506	1,510	0,480	0,691	1,428	0,011
	0,091	0,506	1,505	0,478	0,686	1,430	0,009
DIA 4	0,097	0,504	1,502	0,517	0,702	1,441	0,013
	0,102	0,510	1,502	0,508	0,694	1,443	0,015
DIA 5	0,100	0,508	1,499	0,519	0,692	1,436	0,011
	0,100	0,503	1,494	0,519	0,688	1,423	0,007
DIA 6	0,107	0,504	1,510	0,544	0,711	1,436	0,014
	0,105	0,504	1,503	0,535	0,706	1,430	0,012
DIA 7	0,107	0,499	1,507	0,518	0,689	1,426	0,007
	0,107	0,501	1,507	0,527	0,689	1,421	0,009
PROM.	0,0998	0,504	1,5053	0,499	0,720	1,441	0,0107

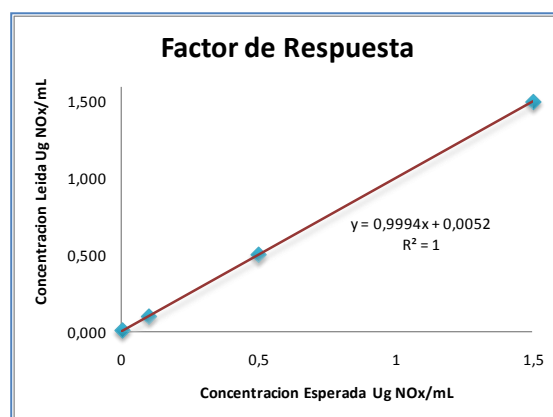
Tabla 28. Resultados estadísticos

DIA	Patrón 0,1 µg/ml	Patrón 0,5 µg/ml	Patrón 1,5 µg/ml	Muestra Real	M. Real + 0,23 µg/ml	M. Real + 0,94 µg/ml	Blanco
DIA 1	0,095	0,507	1,514	0,497	0,724	1,436	0,012
DIA 2	0,099	0,499	1,504	0,488	0,690	1,435	0,009
DIA 3	0,091	0,506	1,508	0,484	0,689	1,429	0,010
DIA 4	0,100	0,507	1,502	0,512	0,698	1,442	0,014
DIA 5	0,100	0,506	1,497	0,519	0,690	1,429	0,009
DIA 6	0,106	0,504	1,507	0,539	0,709	1,433	0,013

DIA 7	0,107	0,500	1,507	0,522	0,689	1,424	0,008
PROMEDIO	0,0998	0,5040	1,5053	0,509	0,7001	1,4355	0,0107
DESVIACION ESTANDAR	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,0023
COEFICIENTE DE VARIACION	5,66	0,64	0,35	3,94	1,90	0,41	21,67
LIMITE DE CONFIANZA 95%	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
INEXACTITUD	0,23	0,81	0,35				
%EXACTITUD	99,77	99,19	99,65				
MINIMO	0,09	0,50	1,50	0,48	0,69	1,42	0,01
MAXIMO	0,11	0,51	1,51	0,54	0,72	1,44	0,01
TMAXIMO	1,32	0,86	1,58	1,52	1,77	1,13	1,54
TMINIMO	1,57	1,58	1,61	1,25	0,87	2,01	1,29

Factor de Respuesta

Ug NO ₂ /ml Esperada	Ug NO ₂ /ml Leída
0	0,011
0,1	0,100
0,5	0,504
1,5	1,505



- Promedio de lecturas

Se calculó el factor de respuesta del método teniendo en cuenta los promedios de las concentraciones en el rango lineal determinado, en proporción al valor real o aceptado a medir, dando como resultado un factor de respuesta de 1. Lo anterior indica que hay una buena respuesta entre la concentración real esperada y la concentración leída.

- Precisión, Repetibilidad y Límite de Confianza

De igual manera que en la determinación de SO₂, en las tablas se observa una buena repetibilidad del método de análisis y de recuperación de las muestras; el valor de T obtenido estuvo entre los límites permitidos según el T de Tablas Anexo 1.

El Coeficiente de Variación en todos los casos, no sobrepasa el 6% mostrando datos precisos para estándares como para la recuperación de las muestras.

Por otra parte se concluye que el tiempo no influye en la concentración del patrón, dado que se utilizó la misma solución durante los 7 días reportados y no se observó alguna alteración en las condiciones que exige el método como pendiente y correlación de la curva de calibración.

La precisión de los resultados en función del límite de confianza, que es el intervalo en el cual se encuentra el 95% de los datos obtenidos para cada serie de análisis repetidos varía entre 0,00 y 0,02 ug NO₂/ml incluyendo estándares, muestras y muestras adicionadas.

- Exactitud

Se calculó la exactitud para cada estándar en términos del porcentaje de error relativo dando resultados menores al 1%, indicando así que el valor experimental preparado por el laboratorio es muy próximo al valor real o aceptado.

Porcentaje de Recuperación

Se calculó el porcentaje de recuperación para las muestras adicionadas mostradas en la

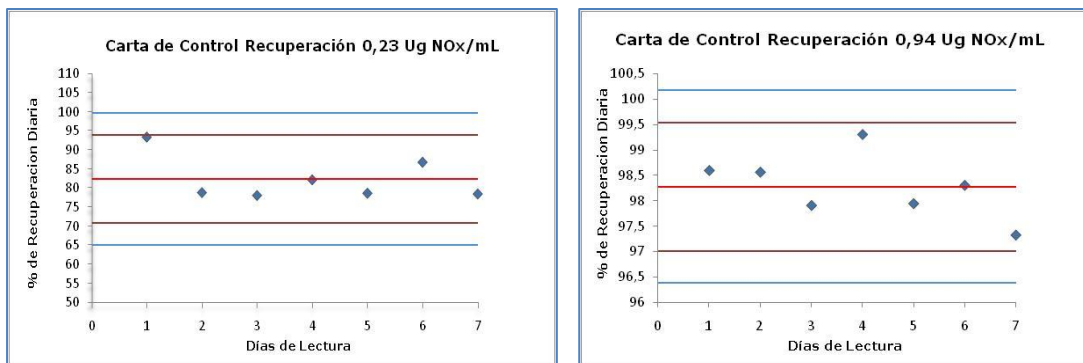
Tabla 29, reportando la recuperación para estándares y la recuperación para muestras reales.

Tabla 29. Porcentaje de recuperación

Día	%r diaria- 0,23 µg/ml	%r diaria- 0,94 µg/ml	%r diaria estándar 0,1 µg/ml	%r diaria estándar 0,5 µg/ml	%r diaria estándar 1,5 µg/ml
DIA 1	93,48	98,60	87,83	98,42	99,55
DIA 2	78,92	98,56	90,36	98,93	99,72
DIA 3	78,16	97,91	89,77	98,81	99,68
DIA 4	82,28	99,31	85,51	97,96	99,40
DIA 5	78,75	97,94	90,88	99,03	99,76
DIA 6	86,88	98,30	87,17	98,29	99,51
DIA 7	78,56	97,32	92,06	99,27	99,84
RECUP. PROM	82,43	98,28	89,08	98,67	99,64
DESVEST.	7,08	0,57	2,19	0,44	0,15

En el caso de las muestra reales se observa una recuperación aproximada del 90% indicando que el método determina matrices fortificadas con concentraciones altas y bajas. En la **Figura 13** se observan las cartas control para adiciones de 0,23 y 0,94 µg de NO₂/ml. En ellas se exponen los límites de aviso señalados en color azul y los límites de control en color vinotinto calculados tomando los valores de desviación estándar correspondientes.

Figura 13. Cartas de control de recuperación NOx



- **Adición 0,94 ug NOx/ml**

Limite de Aviso 98,30 ± 1,26 %

Limite de Control 98,30 ± 1,90 %

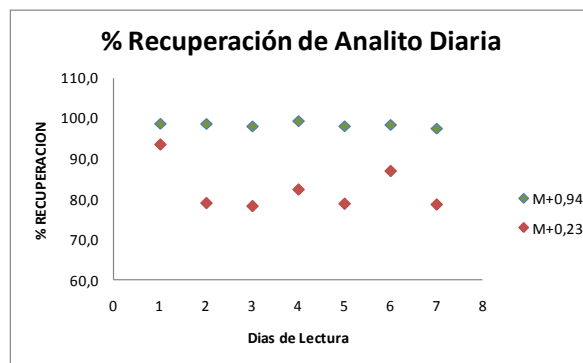
- **Adición 0,23 ug NOx/ml**

Limite de Aviso $82,43 \pm 11,6 \%$

Limite de Control $90,24 \pm 11,6 \%$

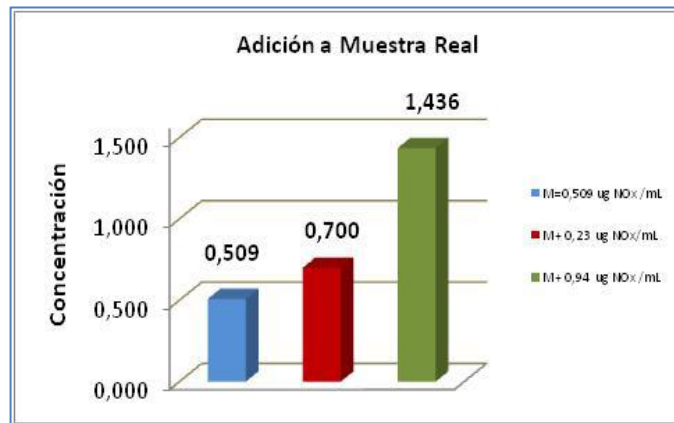
Para la recuperación de estándares se muestran porcentajes mayores al 98% en las concentraciones de 0,5 y 1,0 ug NO₂/ml, y 89% para el estándar de menor concentración, además se observa que esta última muestra una mayor desviación estándar; pero independientemente de esto se tiene que una recuperación del 90% es satisfactoria, por lo que se concluye que el método empleado determina concentraciones pequeñas adicionadas a la muestra y con mejor respuesta para concentraciones superiores.

Figura 14. Carta de recuperación de analito diaria



La **Figura 15** muestra la variación entre la muestra real sin adición y la muestra real adicionada con concentraciones baja y alta respectivamente, reportando los valores promedios obtenidos en cada una de ellas.

Figura 15. Adición a muestra real



3.2.3 Conclusiones de la validación del método del Arsenito de Sodio para determinar Óxidos de Nitrógeno en Calidad del Aire

Tabla 30. Conclusiones del ensayo de estandarización

$\mu\text{g NO}_x/\text{ml}$	Estándar Bajo	Estándar Medio	Estándar Alto	Muestra Real	Muestra Real +0,23	Muestra Real +0,94
Valor Teórico	0,100	0,500	1,500			
Promedio	0,099	0,504	1,505	0,509	0,700	1,436
LC 95%	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01
CV %	5,66	0,64	0,35	3,94	1,90	0,41
Error Relativo%	0,23	0,81	0,35			
Recuperación %	99,77	99,19	99,65		98,30	82,43
LDM	0,034					
Sensibilidad	0,463					
Intervalo Lineal	0,1 a 2,0 $\mu\text{g NO}_x/\text{ml}$					

3.2.3.1 FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Las principales fuentes de incertidumbre en el proceso para determinar Óxidos de Nitrógeno en Calidad del Aire por el Método del Arsenito de Sodio son:

- Curva de Calibración.

Preparación del reactivo patrón: NaNO₂: (Nitrito de Sodio)

- Peso de Reactivo
 - Pureza del Reactivo
 - Peso Formula
 - Dilución del Reactivo
 - Concentración del Reactivo
-
- Volúmenes de la Alícuota
 - Calibración
 - Temperatura
 - Repetibilidad

3.2.3.1.1 Incertidumbre debida a la Curva de Calibración

La cantidad del NO₂ en ug/ml se calculó con una curva de calibración realizada manualmente. Para este propósito se prepararon estándares de calibración con las siguientes concentraciones: 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ug/ml de NO₂. Estas soluciones se obtienen a partir de un patrón de 10 ug/ml de NO₂. El procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados usado, asume que las incertidumbres de los valores de la abscisa son considerados más pequeños que las incertidumbres de los valores de la ordenada. Por lo tanto el procedimiento para la estimación de la incertidumbre de la concentración (Co), solo refleja la incertidumbre en la absorbancia y no la incertidumbre de los estándares de calibración, ni las correlaciones inevitables inducidas por las sucesivas diluciones de la misma solución. En este caso sin embargo la incertidumbre de los estándares de calibración es lo suficientemente pequeña como para no ser tomada en cuenta.

Los 6 estándares de calibración se midieron 7 veces cada uno, dando como resultado las absorbancias mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 31. Resultados de la curva de calibración

Absorbancias obtenidas en las curvas de calibración diarias								
Concentración	A-día 1	A-día 2	A-día 3	A-día 4	A-día 5	A-día 6	A-día 7	Prom
0	0,005	0,003	0,001	0,004	0,004	0,001	0,003	0,003
0,1	0,045	0,052	0,049	0,048	0,052	0,048	0,048	0,049
0,2	0,092	0,097	0,098	0,095	0,098	0,096	0,095	0,096
0,5	0,233	0,237	0,241	0,236	0,24	0,234	0,235	0,237
1	0,456	0,472	0,481	0,464	0,466	0,454	0,469	0,466
1,5	0,696	0,711	0,708	0,698	0,697	0,697	0,703	0,701
2	0,9226	0,936	0,927	0,929	0,9281	0,9227	0,9363	0,929
0,76	Promedio							

Tabla 32. Resultados del método de los mínimos cuadrados

Resultados del método de mínimos cuadrados			
	Interceptos	Pendiente de la curva	Coefficiente de Correlación
Promedio	0,0033	0,4636	0,9999
Desviación Estándar	0,0020	0,0031	0,0001
Coefficiente de Variación	0,5924	0,0067	0,0001

Para realizar el cálculo de la incertidumbre se tiene en cuenta la siguiente ecuación:

$$\mu_{Co} = \frac{S}{B1} \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{prom})^2}{S_{xx}} \right] = \text{Incertidumbre de la Curva de Calibración}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\alpha_j - \alpha_{prom})^2}{n - 2}} = \text{Desviación Estándar Residual}$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (Y_j - Y_{\text{prom}})^2$$

Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas en la curva de calibración.

$$S_{xx} = 9,954$$

$$S = 0,00465$$

$$\mu_{C_0} = \frac{0,0046}{0,4636} \left(\frac{1}{7} + \frac{1}{42} + \frac{(C_0 - 0,76)^2}{9,954} \right)$$

Por tanto, la incertidumbre estándar para los rangos de la curva de calibración Alta (1,5 ug/ml) Media (0,5 ug/ml) y Baja (0,1 ug/ml) son:

Tabla 33. Incertidumbre por calibración

Concentración (ug/ml)	0,1 ug/ml	0,5 ug/ml	1,5 ug/ml
u(C ₀) ug/ml	0,0045	0,0041	0,0046

$$IER = \frac{u(C_0)}{C_0}$$

La incertidumbre estándar relativa por calibración está dada por:

Tabla 34. Incertidumbre estándar relativa

Estándar	0,1 ug/ml	0,5 ug/ml	1,5 ug/ml
Concentración Promedio Leída ug/ml	0,0998	0,5040	1,5053
IER	0,0450	0,0038	0,0015

3.2.3.1.2 Incertidumbre debida al Reactivo Patrón.

Pesada del reactivo Patrón. (Masa del reactivo): La literatura identifica tres fuentes para la pesada.

- Repetibilidad
- Resolución de la Escala de la balanza
- Incertidumbre en función de calibración de la escala

El certificado de calibración de la balanza tiene en cuenta estas tres contribuciones, por lo que la incertidumbre asociada a la masa se estima con el certificado de calibración de la siguiente manera:

$$u_{bal} = 2 * \left(\frac{U_{cert}}{2}\right)^2$$

UCERT	7,59E-05
Potencia	1,44E-09
$\mu(bal)$	5,37E-05

Esta es tomada en cuenta dos veces, debido a que se tiene en cuenta la tara y el pesaje definitivo. Finalmente la incertidumbre estándar relativa por pesar el reactivo está dada por:

$$IER_{pesada} = \frac{\mu_{Balanza}}{masa\ Reactivo} = \frac{5,37e^{-5}mg}{773,2\ mg} = 6,94e^{-5}$$

Pureza del Reactivo

Se determina mediante distribución rectangular debido a que se cumple en un rango por medio de:

$$\mu_{Pureza\ React.} = \frac{0,02}{3} = 0,0115 \qquad IER_{Pureza\ React.} = \frac{0,0115}{0,97} = 0,0119$$

Peso Formula del Reactivo

Esta contribución es obtenida a partir de los pesos atómicos de los elementos reportados en la (IUPAC-Anexo 2), que intervengan en el peso formula del reactivo.

Tabla 35. Incertidumbre estándar para cada elemento del patrón NaNO_2

Elemento	Peso Atómico	Incertidumbre Establecida	Incertidumbre Estándar
Na	22,98976928	$\pm 0,0002$	0,00012
N	14,0067	$\pm 0,0002$	0,00012
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017

$$\mu_{\text{elemento}} = \frac{u_{PA}}{3}$$

Tabla 36. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del patrón NaNO_2

Elemento	Molécula	Resultado	Incertidumbre Estándar
Na	1*22,98976928	22,98976928	0,00012
N	1*14,0067	14,0067	0,00012
O	2*15,9994	31,9988	0,00017

Por tanto la masa molar del NaNO_2 es: **68,99526928**. Debido a que esta expresión es una suma de valores independientes, la incertidumbre estándar es la suma de los cuadrados de las contribuciones:

$$\mu = \sqrt{(0,00012^2 + 0,00012^2 + 0,00017^2)}$$

$$\mu_{\text{NaNO}_2} = 2,40 e^{-4}$$

Entonces la Incertidumbre estándar relativa para el Nitrito de Sodio es:

$$IER_{\text{NaNO}_2} = \frac{2,40 e^{-4}}{68,99526} = 3,48 e^{-6}$$

Dilución del Reactivo

El volumen tiene tres fuentes de incertidumbre mayores: calibración, Repetibilidad, y efecto de la temperatura.

- ✓ Incertidumbre del material volumétrico utilizado para aforar la solución del Reactivo (Balón Tipo A). El fabricante asegura un volumen para el balón de $1000 \pm 0,4$ ml. Se asume esta distribución triangular para calcular la incertidumbre estándar.

$$\mu = \frac{0,4 \text{ ml}}{6} = 0,1632 \text{ ml}$$

- ✓ Temperatura: Efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material volumétrico de aforo con la temperatura del laboratorio. Temperatura que el fabricante da como 20°C , mientras que la temperatura del laboratorio $20^{\circ}\text{C} \pm 2$. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de la temperatura y el coeficiente de expansión del volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el del balón, por tal razón se considera el primero. El coeficiente de expansión del agua de dilución es:

$$\pm (1000 * 2.1 \text{e}^{-4} * 2) = \pm 0,42 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo que la distribución es rectangular para la variación de la temperatura es:

$$\frac{0,42 \text{ ml}}{3} = 0,242 \text{ ml}$$

Repetibilidad: La incertidumbre no se estimó debido a que la masa no podía ser estimada en la balanza adquirida por el laboratorio, ya que la masa a pesar sobrepasa el valor máximo de la balanza.

$$\mu = \sqrt{0,1632^2 + 0,242^2} = 0,292 \text{ ml}$$

$$IER = \frac{\mu_V}{V} = \frac{0,292 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,000292$$

La incertidumbre combinada debida a la preparación del reactivo y la incertidumbre estándar relativa para la preparación del reactivo están dadas por:

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \sqrt{IER_{(\text{masa reac})}^2 + IER_{PF}^2 + IER_{P(\text{reactivo})}^2 + IER_{(V)}^2} * C_{\text{reactivo}}$$

$$\frac{\mu_{\text{Prep.React.}}}{C_{\text{Reactivo}}} = IER_{(\text{Prepar.Reactivo})}$$

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \sqrt{(6,94e^{-5})^2 + (1,19e^{-2})^2 + (3,48e^{-6})^2 + (2,92e^{-4})^2} * C_{\text{React.}}$$

$$\mu_{\text{Prep.Reactivo}} = \frac{0,0119 * C_{\text{React.}}}{C_{\text{React.}}}$$

$$IER_{\text{Prep. Reactivo}} = 0,01190$$

Volumen de la Muestra

Calibración: Ahora se estima la incertidumbre asociada al componente volumétrico usado para tomar la alícuota del blanco con una pipeta de 10 ml, la cual tiene las mismas influencias con diferentes valores.

- Pipeta 10 ml \pm 0,03

$$\frac{0,03}{6} = 0,0122 \text{ ml}$$

Temperatura

Se asume una distribución triangular y temperatura de calibración a 20°C con un coeficiente de expansión del agua de $2,1 \times 10^{-4}$.

$$\pm (10 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 8,4 \times 10^{-3}$$

Por la temperatura tanto la incertidumbre estándar se da como:

$$\frac{\pm 8,4 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 7,04 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Por Repetibilidad:

W muestra	Vol (ml)
9.8999	9.8999
9,8990	9,8990
9,9123	9,9123
9,9003	9,9003
9,9012	9,9012
9,9021	9,9021
9,8991	9,8991
Desv.est	0,00468

Se estimó pesando 7 volúmenes de agua medidos al aforo de la pipeta de trabajo, que estima la Repetibilidad. Mostrados en la tabla anterior. De lo anterior se obtuvo una desviación estándar 0,00468 que se toma directamente como una incertidumbre estándar. Las tres contribuciones se combinan para dar una incertidumbre estándar del volumen:

$$\mu_{vol} = \sqrt{(1,22 \times 10^{-2})^2 + (7,04 \times 10^{-3})^2 + (4,70 \times 10^{-3})^2} = 0,0148$$

$$IER = \frac{\mu_{VOL}}{VOL} = \frac{0,0148 \text{ ml}}{10 \text{ mL}} = 1,48 \times 10^{-3}$$

Finalmente el cálculo de la incertidumbre combinada para la determinación de NOx en calidad del aire es:

$$\frac{u_{NO2}}{C_{NO2}} = \sqrt{IER_{C0} + IER_{prep} + IER_{Vol}}$$

$$\frac{u_{NO2}}{C_{NO2}} = \sqrt{(IER_{C0})^2 + 0,01190^2 + (1,48e^{-3})^2}$$

De acuerdo con esto se tiene que la incertidumbre combinada (μNO_2), la incertidumbre estándar relativa (IER_{NO_2}) y la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 95% para cada rango es:

Tabla 37. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentración

Concentración en ug/mL	0,1	0,5	1,5	Unidades
Concentración Promedio Leída	0,099	0,504	1,505	ug/ml
u_{NO_2}	0,012*Co	0,012*Co	0,025*Co	ug/ml
IER_{NO_2}	0,0012	0,0061	0,037	ug/ml
K	2	2	2	ug/ml
U_{NO_2}	0,0024	0,012	0,075	ug/ml

Se reporta de la Siguiete manera:

$$0,5 \pm 0,012 \text{ ug/ml de NO}_2$$

La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, el cual da un nivel de confianza aproximado del 95%.

4. CONCLUSIONES

En el análisis de SO_2 y NO_2 se obtuvo un rango de pendiente que cumple satisfactoriamente con los Métodos EPA de referencia "Pararrosanilina y Arsenito de Sodio", además de presentar una correlación mayor a 0,998 en las curvas de calibración obtenidas durante el periodo de estandarización.

Se comprueba que los métodos son efectivos en la determinación de los parámetros de estudio SO_2 y NO_2 en muestras reales de la atmósfera, debido a que se obtuvieron porcentajes de recuperación superiores al 84% en los dos casos.

El método de la Pararrosanilina requiere un control riguroso de variables como temperatura, tiempo de reacción, pureza y almacenamiento de los reactivos. De lo contrario se observan cambios que no permiten el ingreso de las variables estadísticas como pendiente e intercepto en el rango establecido por la referencia EPA.

Aunque existen métodos automáticos para la determinación de los contaminantes de estudio, se aprecia que en cuanto a costos los métodos tienen una viabilidad económica amplia.

El método para determinar Dióxido de Nitrógeno es bastante estable, indicándolo así la precisión obtenida en las pendientes y por ende en las absorbancias de los estándares y muestras fortificadas. Además se corrobora por la utilización del mismo patrón en los días de estandarización de este método.

Las cartas control son eficaces para realizar un control a las desviaciones que pueda presentar el método a lo largo de los análisis, en cuanto a reactivos y momento de realizar una nueva curva de calibración.

La estandarización de métodos analíticos requiere amplio conocimiento del parámetro a determinar así como de la naturaleza de las muestras a analizar, de esta manera se pueden escoger los rangos de trabajo óptimos para las matrices muestreadas. Es el caso de la contaminación atmosférica que presenta concentraciones muy pequeñas de los contaminantes pero de alta importancia al momento de reportar los resultados.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda utilizar el reactivo de Pararrosanilina con porcentaje de pureza superior al 80%, ya que bajo estas condiciones se obtiene una curva de calibración con pendiente y concentración más óptima.

Al inicio de cada trabajo son necesarios los elementos de protección personal, así como trabajar en instalaciones adecuadas, que permitan la extracción de vapores tóxicos y almacenamiento adecuado de los reactivos y muestras.

Disponer adecuadamente los residuos generados en los análisis, como es el mercurio utilizado en la preparación de la solución absorbente del método "Pararrosanilina", el cual se puede recuperar precipitándolo con carbonato de sodio y reposando en una cabina de extracción por un periodo de 24 horas. Posteriormente entregar el residuo a quien dé el uso adecuado, de esta manera mitigando la contaminación por parte del laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

1. **Altwicker, Elmar R. ... [et al.]**. *Environmental Engineers Handbook*. s.l. : CRC Press, 1997. pág. 222. Vol. Second Edition, Chapter 5.
2. **Godish, Thad**. *Air Quality*. s.l. : CRC Press, 1997. pág. 22. Vol. Third Edition, Chapter 1.
3. **Inche, Jorge L**. *Gestión de la calidad del aire: causas, efectos y soluciones*. Lima : Instituto de Investigación de Ingeniería Industrial-UNMSM, 2004. pág. 118.
4. **E. Roberts Alley & Associates, Inc**. *Manual de control de la calidad del aire*. Mexico : McGRAW-HILL, 2000. Vol. 2.
5. **U.S. Environmental Protection Agency**. *Pararosaniline Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere*. 1975. Vol. 40.
6. **Baukal Jr, Charles E** . *Industrial combustion pollution and control*. Tulsa, Oklahoma : CRC Press, 2003. pp. 379-402. Vol. chapter 8.
7. **Wark Kenneth, Warner Cecil**. *Contaminación del aire. Origen y control*. sexta. Mexico : Limusa, 1998.
8. **Nevers, Noel de**. *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. Mexico : McGRAW-HILL, 1997.
9. **Baukal Jr, Charles E**. *Industrial Combustion Pollution and Control*. Tulsa, Oklahoma : CRC Press, 2003. Chapter 6.
10. **U.S. Environmental Protection Agency**. *Sodium Arsenite Method for the determination of nitrogen in the atmosphere*. North Carolina : s.n., 1977.
11. **Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial**. *Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire*. Bogotá : s.n., 2007. pág. 135.
12. **Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial**. *Resolución número 610 del 24 de marzo de 2010*. Bogotá : s.n., 2010. pág. 8.

13. **Corporación de Defensa de la Meseta de Bucaramanga.** *Informe anual de calidad del aire de Bucaramanga 2010.* Bucaramanga : s.n., 2010. pág. 75.
14. **Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM.** *Protocolo - Estandarización de métodos analíticos.* Bogota : s.n., 1999.
15. **Miller, J.** *Estadística y quimiometría para química analítica.* 4 edición. Madrid : Pearson Education S.A, 2002.
16. **Eurachem/citac.** *Quantifying uncertainty in analytical measurement.* 2 edición. 2000.
17. **Godish, Thad.** *Air quality.* s.l. : CRC Press, 1997. Vol. Third Edition, Chapter 5.
18. —. *Air quality.* s.l. : CRC Press, 1997. Vol. Third Edition, Chapter 2.
19. **Baukal Jr, Charles E .** *Industrial combustion pollution and control.* Tulsa, Oklahoma : CRC Press, 2003. págs. 379-402.
20. **Achermann, Ursula and Rapp Regula.** *Air Pollution and Health.* Basel : Institute for Social and Preventive Medicine, University of Basel,, 1999.
21. **Amaya, Manuel I, Gomez Nancy.** *Recopilación y análisis de la información de calidad del aire del área metropolitana de Bucaramanga.* Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2009.
22. **ISO.** *Norma Internacional ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.* 2005.

ANEXOS

ANEXO 1. TABLAS DE VALORES ESTADÍSTICOS

7. ANEXO. TABLAS DE VALORES ESTADÍSTICOS

Tabla 1. Valores críticos T para rechazo de datos

n	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	14	2,37	25	2,66
4	1,46	15	2,41	26	2,67
5	1,67	16	2,44	27	2,69
6	1,82	17	2,47	28	2,71
7	1,94	18	2,50	29	2,72
8	2,03	19	2,53	30	2,74
9	2,11	20	2,56	40	2,87
10	2,18	21	2,58	50	2,96
11	2,24	22	2,6	60	3,03
12	2,29	23	2,62	100	3,21
13	2,33	24	2,64		

Tabla 2. Valores de la distribución t para calcular LC 95 %

gl	95%	gl	95%	gl	95%	gl	95%
1	12,71	11	2,20	21	2,08	50	2,01
2	4,30	12	2,18	22	2,07	∞	1,96
3	3,18	13	2,16	23	2,07		
4	2,78	14	2,14	24	2,06		
5	2,57	15	2,13	25	2,06		
6	2,45	16	2,12	26	2,06		
7	2,36	17	2,11	27	2,05		
8	2,31	18	2,10	28	2,05		
9	2,26	19	2,09	29	2,05		
10	2,23	20	2,09	30	2,04		

Tabla 3. Valores de la distribución t (99%) para calcular LDM

gl	99%	gl	99%	gl	99%	gl	99%
1	31,82	11	2,72	21	2,52	40	2,42
2	6,96	12	2,68	22	2,51	50	2,40
3	4,54	13	2,65	23	2,50	60	2,39
4	3,75	14	2,62	24	2,49	70	2,38
5	3,36	15	2,60	25	2,48	80	2,37
6	3,14	16	2,58	26	2,48	90	2,37
7	3,00	17	2,57	27	2,47	100	2,36
8	2,90	18	2,55	28	2,47	∞	2,33
9	2,82	19	2,54	29	2,46		
10	2,76	20	2,53	30	2,46		

Fuente: Protocolo de Estandarización de Métodos Analíticos del IDEAM

ANEXO 2. RESULTADOS DE ANOVA

2.1. ANOVA para Dióxido de Nitrógeno

STATISTICA - [DATOS DE CURVA DE CALIBRACION NO2 (2)* - Univariate Results for Each DV (Spreadsheet7 in Workbook10)]

File Edit View Insert Format Statistics Graphs Tools Data Workbook Window Help

Arial 10 B I U

TOS DE CURVA DE CALIBRACION
Spreadsheet7
Tests of Normality (S)
Univariate Results for

Univariate Results for Each DV (Spreadsheet7 in Workbook10)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	PENDIENTE SS	PENDIENTE MS	PENDIENTE F	PENDIENTE p
Intercept	1	0,006336	0,006336		
CURVAS DE CALIBRACION	6	0,000014	0,000002		P>0,20
Error	0				
Total	6	0,000014			

2.2. ANOVA para Dióxido de Azufre

STATISTICA - DATOS DE CURVA DE CALIBRACION SO2 (3)* - [Univariate Results for Each DV (Spreadsheet7 in Workbook10)] - [D

File Edit View Insert Format Statistics Graphs Tools Data Workbook Window Help

Arial 10 B I U

DATOS DE CURV.
Spreadsheet7
Tests of Norm
Univariate Re

Univariate Results for Each DV (Spreadsheet7 in Workbook10)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	PENDIENTE SS	PENDIENTE MS	PENDIENTE F	PENDIENTE p
Intercept	1	0,006336	0,006336		
CURVAS DE CALIBRACION	6	0,000014	0,000002		P>0,20
Error	0				
Total	6	0,000014			

Fuente: Análisis de Varianza ANOVA Statistica Statsoft 7.0

ANEXO 3. PESOS ATÓMICOS DE LOS ELEMENTOS

These tables are based on the 2009 table at Pure Appl. Chem., 2011, 83, 359-396 with changes from the 2007 table for the values of boron, carbon, chlorine, germanium, hydrogen, lithium, nitrogen, oxygen, silicon, sulfur, and thallium.

ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS 2009

At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes
1	H	Hydrogen	1.008	3, 6
3	Li	Lithium	6.94	3, 6
5	B	Boron	10.81	3, 6
6	C	Carbon	12.011	6
7	N	Nitrogen	14.007	6
8	O	Oxygen	15.999	6
9	F	Fluorine	18.9984032(5)	
11	Na	Sodium	22.98976928(2)	
12	Mg	Magnesium	24.3050(6)	
13	Al	Aluminium	26.9815386(8)	
15	P	Phosphorus	30.973762(2)	
16	S	Sulfur	32.06	6
17	Cl	Chlorine	35.45	3, 6
19	K	Potassium	39.0983(1)	
20	Ca	Calcium	40.078(4)	
25	Mn	Manganese	54.938045(5)	

26	Fe	Iron	55.845(2)	
28	Ni	Nickel	58.6934(4)	2
33	As	Arsenic	74.92160(2)	
34	Se	Selenium	78.96(3)	
35	Br	Bromine	79.904(1)	
47	Ag	Silver	107.8682(2)	1
53	I	Iodine	126.90447(3)	
54	Xe	Xenon	131.293(6)	1, 3
55	Cs	Caesium	132.9054519(2)	
56	Ba	Barium	137.327(7)	

Fuente: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>

The standard atomic weights of ten elements having two or more stable isotopes have been changed to reflect the variability of atomic-weight values in natural terrestrial materials. These are given in table 1 below. In the other lists the values quoted are those suggested for material where the origin of the sample is unknown. For radioactive elements the isotope with the longest half-life is quoted in parenthesis. The original paper should be consulted for full details of the variation in atomic weight and the half life of the radioisotopes quoted below.