



MINISTERIO DE SALUD

RESOLUCION No. 19622 DEL 31 DE DICIEMBRE DE 1985

Por la cual se adopta un procedimiento para análisis de la calidad del aire.

EL MINISTRO DE SALUD, en uso de sus atribuciones legales y en especial las que le confiere la Ley 9 de 1979 y el artículo 33 del Decreto 02 de 1982, y

CONSIDERANDO:

Que el Decreto 02 de 1982 estableció los métodos de análisis y frecuencias para verificar la calidad del aire en un sitio.

Que se hace necesario fijar el procedimiento para la evaluación del Dióxido de Azufre expresado como SO₂, en el aire ambiente.

RESUELVE:

Artículo 1: Adoptar, para la evaluación de Dióxido de Azufre, expresado como SO₂, el procedimiento de análisis descrito a continuación:

Determinación de Dióxido de Azufre, SO₂, por el método de la pararosanilina.

1. Aplicabilidad.

Este método puede ser usado para análisis de SO₂ con periodos de muestreo entre 30 minutos, y 24 horas.

2. Principio.

El SO₂ reacciona con el Tetrecloromercurato de Potasio para formar un complejo estable a oxidantes fuertes, pero térmicamente inestable, razón por la cual la muestra debe manejarse a temperatura de laboratorio o inferior a ésta. El complejo formado se hace reaccionar con Acido Sulfámico, formaldehído y pararosanilina para formar el Acido Metilsulfámico de Pararosanilina, de color rojo intenso. La absorbancia se mide en espectrofotómetro a 548 nm.

3. Límite de Detección.

El límite de detección es de 25 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ pero puede ser reducido a 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para analizar alícuotas más grandes o por el uso de técnicas autoanalíticas.

4. Aparatos y equipos.

4.1. Absorbentes.

Para recolección de muestras de 30 minutos a una hora se utiliza un burbujeador de vidrio.

Para recolección de muestras de 24 horas se ensambla un burbujeador que consta de:

- Tubo de absorción de polipropileno de 164 mm. de largo por 32 mm. de diámetro interno con tapón del mismo material.

- Dispensador de vidrio de aproximadamente 8 mm. de diámetro interior, 152 mm. de largo y contracción de 0.3 mm. en la parte inferior, cuyo extremo debe estar entre 3 y 5 mm. del fondo del tubo de absorción.



4.2. Bomba.

Una bomba capaz de mantener una presión diferencial de aire de no menos de 0.7 cm., a través de control de flujo.

4.3. Dispositivo de control de flujo.

Cualquier dispositivo capaz de mantener el flujo corriente a través de la solución de muestreo es aceptable. Se pueden usar orificios críticos tales como agujas hipodérmicas calibradas. Algunas capacidades:

| Muestreo Flujo 1/min. | Calibre | Diámetro | Long. cm. |
|--------------------------|---------|----------|-----------|
| 30 min. 1 | 22 | 0.394 | 2.5 |
| 1 hora 0.5 | 23 | 0.318 | 1.5 |
| 24 horas 0.2 | 27 | 0.191 | 0.9 |

Las válvulas de aguja suministran un buen control de las variables .

4.4. Filtros.

Membrana porosa de 0.8 a 2.0 micros o filtro de fibra de vidrio. Estos filtros se pueden usar con retenedores apropiados para remover partículas de la corriente de aire y proteger el dispositivo de control de flujo.

4.5. Equipo de calibración de flujo.

Un medidor de burbuja o un medidor de gas húmedo o seco que permita medir un flujo de aire de 0.2 a 1.0 l/min. y un reloj.

4.6. Espectrofotómetro.

Un medidor adecuado para medir absorbancias a 548 nm (1 nm = 1 milimicra) con ancho efectivo de banda espectral de menos de 15 nm.

4.7 Termómetro.

5. Reactivos.

5.1 Agua destilada libre de oxidantes.

5.2 Reactivo absorbente. Tetracloromercurato de Potasio, 0.04 M.

Precaución: Altamente tóxico. Usar guantes de caucho y si entra en contacto con la piel enjuagar con agua abundante inmediatamente.

Preparación:

- Disuelva 10.86 g. de cloruro mercuríco 0.065 g de sal disódica del ácido etilendiamino-tetraacético-EDTA, y 6.0 g. de cloruro de potasio en agua destilada y completar a un litro en frasco volumétrico.

- El pH de este reactivo debe ser de aproximadamente 4.0, pudiendo usarse si se mantiene en un rango de 3.0 a 5.0. Por fuera de este rango, debe descartarse.

El reactivo no debe usarse por más de seis (6) meses y descartarse si se forma precipitado visible.



NOTA: Para evitar problemas de disposición, el mercurio se debe remover del reactivo usado o gastado (SO₂ g/L) mediante el siguiente procedimiento:

A cada litro de solución absorbente agregar carbonato de sodio, Na₂CO₃, hasta neutralización –alrededor de 10 g- y 10 g de cinc granular -se puede usar magnesio-. Agitar la solución por 24 hs. en una campana. Después de este tiempo, el material sólido quedará como una capa en el fondo del recipiente, a pesar de la agitación. El líquido se puede decantar hasta que el precipitado pardo oscuro empiece a fluir. Agitar el precipitado en un tubo y dejarlo secar. Quitar con un cepillo de tubos de ensayo el material adherido a las paredes del recipiente. El recipiente se puede enjuagar con agua y filtrar después esta agua de lavado para recuperar el precipitado. Después del enjuague, agregar el precipitado del filtro al precipitado del tubo. Dejarlo secar, después de colocar el contenido del tubo en un recipiente adecuado.

Este procedimiento, remueve más del 99% del Hg de la solución absorbente.

5.3 Solución de Acido Sulfámico al 0.6%.

Disolver 0.6 g. de HSO₃NH₂ en 100 ml. de agua destilada en frasco volumétrico. Preparar diariamente.

5.4 Solución de formaldehído al 0.2%.

Diluir 5 ml. de solución de formaldehído 36 - 38%-, hasta 1.000 ml. con agua destilada. Guárdese en recipiente bien tapado mientras no esté en uso y prepárese diariamente.

5.5 Solución de Almidón Indicador.

Triturar 0.4 g. de almidón soluble y 0.002 g. de yoduro mercúrico, como preservativo, en un poco de agua, y añadir lentamente la pasta a 200 ml. de agua, agitar hasta disolución y completar a 1.000 ml. en frasco volumétrico, con agua destilada. Mantener la solución en frasco con tapón de vidrio, en botella ámbar y en lugar frío.

5.7 Solución de Yodo para Trabajo, 0.01 N.

Diluir 50 ml. de la solución madre de Yodo, en 500 ml. de agua destilada. Mantenga en sitio oscuro cuando no esté en uso y prepare diariamente.

5.8 Solución madre de Tiosulfato de Sodio, 0.1 N.

-. Disolver 25 g. de Tiosulfato de Sodio en 1.000 ml. de agua destilada recién hervida y enfriada.

-. Agregar 0.1 de carbonato de sodio a la solución y dejarla preparar un día antes de estandarizarla.

-. Para estandarizar la solución contra yodato de potasio proceder así:

Pesar 1.5 g. de yodato de potasio estándar primario, al 0.1 mg. más cercano. El yodato debe haber sido secado a 180°C por 3 horas en horno y puesto a enfriar en el desecador.

Diluir a volumen en frasco volumétrico de 500 ml. Pipetear 50 ml. de la solución de yodato y agregar 2 g. de yoduro de potasio y 10 ml. de ácido clorhídrico 1.0N. Después de 5 minutos titular con solución madre de Tiosulfato 0.3N hasta amarillo pálido. Adicionar 5 ml. de solución de almidón y continuar la titulación hasta desaparición del color azul.

-. Calcular la normalidad de la solución madre de Tiosulfato de sodio, 0.1N, así:

$$N = (P/V) \times 2.80$$

donde:

N : Normalidad de la solución madre de Tiosulfato.



P : Peso del yodato de potasio, g.
V : Volumen de Tiosulfato gastado.
2.80 : Factor de conversión.

$$2.80 = 103(\text{g. a mg.}) \times 0.1 (\text{fracción yodato usado}) \\ 75.67 (\text{peso equivalente del yodato})$$

5.9 Tiosulfato de sodio para titulación, 0.1N.

Pipetear 100 ml. de la solución madre de Tiosulfato de sodio en frasco volumétrico de 1.000 ml. Diluya a volumen con agua destilada previamente hervida y enfriada.

Prepare agua fresca para cada uso. Guarde en frasco de vidrio con tapón cuando no esté en uso.

5.10 Solución estándar de Sulfito.

-. Disolver 0.3 g. de metabisulfito de sodio a 0.4 g. de Sulfito de sodio en 500 ml. de agua destilada recientemente hervida y enfriada. Esta solución es inestable y debe usarse agua de la más alta pureza para minimizar la inestabilidad.

-. La concentración real se determina añadiendo yodo en exceso y titulando de nueva solución estándar de Tiosulfato, como sigue:

Pipetear 50 ml. de la solución de yodo 0.01N en cada uno de dos frascos, A para blanco y B para muestra.

Al frasco A, agregar 25 ml. de agua destilada, al frasco B agregar 25 ml. de solución estándar de sulfato.

Colocar tapón a los frascos y esperar 5 minutos para la reacción.

Preparar la solución de trabajo y de Sulfito - como se describe en 5.11- en este momento.

Usando cubetas de 50 ml. titular cada frasco hasta amarillo pálido. Agregar 5 ml. de la solución de almidón agitar vigorosamente durante la titulación hasta que desaparezca el azul.

Almacenar la solución estandarizada en botella o frasco de vidrio con tapón.

5.11 Solución de trabajo de Sulfito.

Pipetear 2 ml. de la solución estándar de Sulfito en frasco volumétrico de 100 ml. y llevar a volumen con reactivo absorbente -preparado como se describe en 2-.

Calcular la concentración de SO₂ en la solución estándar reparada según 5.10, como sigue:

$$[\text{SO}_2] = \frac{32.000 (A-B). N \times 0.02}{25}$$

donde [SO₂] : Concentración de SO₂, ug/ml.

A : Volumen de Tiosulfato para el blanco, ml.

B : Volumen de Tiosulfato para la muestra, ml.

N : Normalidad de la solución tituladora de Tiosulfato.

32.000 : Peso microequivalente del SO₂.

25i : Volumen de solución estándar de Sulfito, ml.

0.02 : Factor de dilución.

Esta solución es estable, por 30 días se mantiene a 5°C. Sino se mantiene a esta temperatura, preparar diariamente.

5.12 Solución madre de pararosanilina.



- Colocar 100 ml. de 1-butanol y 100 ml. de HCl 1N en un embudo grande de separación - 250 ml- y permitir equilibrio.

Nota: Algunas porciones de 1-butanol contienen oxidantes que crean demanda de SO₂. Antes de usarlo, coloque 20 ml. de 1- butanol y 5 ml. de yoduro de potasio al 20% en embudo de separación y agite vigorosamente. Si aparece un color amarillo en la fase de alcohol, redestile al 1-butanol con óxido de plata y recoja la fracción media u obtenga un nuevo suministro.

Pesar 100 mg. de hidrocloreuro de pararosnilina en un vaso de precipitados pequeño. Agregar 50 ml. del ácido equilibrado - drenar el ácido del fondo del embudo de separación- al vaso y dejar separar por varios minutos.

A un embudo de separación de 125 ml., verter 50 ml. del 1- butanol equilibrado -extraído de la parte superior de separación-. Transferir la solución ácida que contiene el colorante al embudo y extraer. La impureza violeta se transferirá a la fase orgánica.

- Transferir la parte inferior -fase acuosa- en otro embudo de separación y agregar 20 ml. de 1-butanol; extraer de nuevo. Repetir el procedimiento de extracción con tres porciones más de 1-butanol. Este procedimiento generalmente remueve casi toda la impureza violeta que contribuye al blanco, la fase extraída permanecerá de color rojo.

- Después de la filtración final, filtrar la fase ácida a través de un algodón en un frasco volumétrico de 50 ml. y llevar a volumen con NHCl 1N. Este reactivo será de color rojo amarillento.

5.13 Ensayo de la solución Madre de Pararosnilina.

- Preparar una solución amortiguadora con pH 4,69, disolviendo 13.61 g. de oxeato de sodio trihidratada en agua destilada, en frasco volumétrico de 100 ml. Agregar 5.7 ml. de ácido acético glacial y diluir a volumen con agua.

- Tomar 7 ml. de la solución de pararosnilina preparada en 5.12 y diluir a la marca en frasco volumétrico de 100 ml. con agua destilada.

- Transferir una alícuota de 5 ml. a un frasco volumétrico de 50 ml. Agregar 5 ml. de la solución amortiguadora ácida de acetato - acético 1M del primer paso y diluya la mezcla a la marca con agua destilada. Dejar reposar la mezcla por una hora.

- Medir la absorbancia a 540 nm con espectrofotómetro. Calcular el porcentaje de concentración nominal de la pararosnilina así:

$$\%RRA = \frac{A \times K}{W}$$

donde:

RRA : Pararosnilina.

A : Absorbancia de la mezcla final.

W : Peso en gramos del colorante en 50 ml. de la solución madre de pararosnilina. En la preparada, según 5.12 es 0.100 g.

K : Factor de corrección -absortividad molar, cuyo valor depende de la calidad del espectrofotómetro y del equipo asociado. Para celdas de 1 cm. y espesor de banda espectral de menos de 11 nm. K=21.3.

- Realizar el ensayo anterior después de cada preparación o compra de un nuevo lote de pararosnilina.

- Registrar los resultados del ensayo en un formato para calibración.

5.14 Reactivo de pararosnilina.



- En un frasco volumétrico de 250 ml. colocar 20 ml. de la solución madre de pararosanilina. Agregar 0.2 ml. de la solución, por cada unidad de porcentaje debajo del 100%.

- Agregar 25 ml. de ácido fosfórico 3M y diluya a volumen con agua destilada. Este reactivo, almacenado en frasco de vidrio, es estable por lo menos 9 meses.

5.15 Procedimiento antes del muestreo.

- Antes de cada uso, los absorbedores deben limpiarse como sigue:

Lavar con agua caliente.

Lavar con solución ácida una parte de ácido nítrico, 2 de ácido clorhídrico y cuatro de agua destilada.

Enjuagar con agua destilada.

Secar con aire a presión.

- Los absorbedores deben marcarse con color, lo mismo que los orificios, e identificarse con el mismo número de la estación donde van a ser usados.

- Cada orificio crítico debe calibrarse antes de su uso.

- Transfiera al absorbedor la cantidad de reactivo Tetracloromercurato según el período de muestreo deseado. Es recomendable usar dispersadores automáticos para evitar contacto con el reactivo.

- Registrar número de identificación del orificio y fecha de envío al sitio de muestras.

5.16 Revisión posterior al muestreo.

- Revisar el formato de registro de muestras e invalidar la muestra si se ha perdido información básica y no puede ser obtenido del personal de campo.

- Registrar la muestra en el formato de recibo.

- Verificar temperatura de la muestra. Las muestras recolectadas deben mantenerse a 5°C o menos hasta el análisis.

- Revisar el absorbedor para pérdidas por evaporación. Si la muestra es menor de 35 ml. o si se detecta escape, descartarla y registrar en el formato.

- Confrontar la identificación de los absorbedores con la de las estaciones donde se usaron.

- Para muestras de 24 horas, descartar las que hayan operado más de 25 horas o menos de 23 horas.

- Verificar la tasa de flujo y si hay desviación mayor al 10%, debe descartarse la muestra. Debe mantenerse registro de mediciones del flujo.

- Notificar acerca de invalidación de muestras.

5.17 Curva de calibración

La resolución de calibración para concentración de SO₂ versus absorbancia se obtiene con el siguiente procedimiento:

- Colocar con pipeta, 0.5, 1, 2, 3 y 4 ml. de solución de trabajo de Sulfito -ver 5.11-, en frascos volumétricos de 25 ml. respectivamente.



- Agregar solución absorbente de Tetracloromercurato a cada frasco hasta completar 10 ml.
- Agregar 1 ml. de ácido Sulfámico 0.6% a cada frasco. Deje reaccionar por xx minutos.
- Agregar 2 ml. de formaldehído 0.2% a cada frasco.
- Agregar 5 ml. de pararosanilina y poner a funcionar el reloj.
- Agregar agua destilada a volumen.
- Colocar los frascos en baño María a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ por no menos de 30 minutos ni más de 60. Si la temperatura del laboratorio es estable mientras se hace el análisis, no se requiere el baño María.
- Dejar calentar el espectrofotómetro por lo menos 10 minutos.
- Ajustar el control cero hasta que la aguja medidora esté en observancia infinita en la escala.
- Inserte una celda con agua destilada en el portamuestras y ajuste a observancia cero. Para espectrofotómetros de doble rayo, usar dos cubetas iguales.
- Remueva las muestras del baño María y leer inmediatamente la observancia empleando cubetas de 1 cm., a 548 nm para cada solución y registrar en formato.
- Calcular la concentración de cada solución, como se describió en 5.11.
- Construir la curva de calibración de la observancia, coordenada Y, versus $\mu\text{g SO}_2$, coordenada X.
- Usar análisis de regresión para determinar la pendiente y el intersección Y.
- La curva de calibración debe cumplir las siguientes especificaciones:

Pendiente del 0.003 ± 0.002 unidades de observancia. Si está fuera de estos límites:

Repetir la calibración.

Si aún está fuera de los límites, reestandarizar la solución de Sulfito y revise el colorante. El intersección y está por debajo de 0.17 unidades, de observancia a 22°C con trayectoria óptica de 1 cm. y el blanco está entre ± 0.030 unidades de observancia del intersección de regresión. Si esto no se cumple:

Revise la temperatura del baño María. Si el nuevo intersección está todavía fuera de los límites, revise los reactivos. Prepare nuevos reactivos.

- Cada punto marcado en la gráfica debe cumplir entre 0.8 $\mu\text{g SO}_2$ de la curva de mejor ajuste. Si esto no se cumple.

Repetir la lectura para ese punto. Promedie el valor original y el nuevo para ese punto. Coloque el punto obtenido en la gráfica.

- Mantener el registro de los cálculos y la curva de calibración en orden cronológico.
- Si se usan reactivos nuevos, debe construirse una nueva curva de calibración.
- Determinar el factor de calibración, el cual es el recíproco de la pendiente.
- El gráfico debe identificarse.

5.18 Análisis de la muestra

- Si las muestras han sido refrigeradas, llevarlas a temperatura de laboratorio.



- Si no ha ocurrido escape, diluir la muestra a 50 ml.
 - Si no ha usado baño María, registre la temperatura del laboratorio durante el análisis.
 - Pipetear 5.0 ml. de cada muestra en frascos volumétricos de 25 ml. y agregue 5 ml. de solución de Tetracloromercurato. Para períodos cortos de muestreo de 1 y 3 horas, pueden usarse 10 ml. de muestra para incrementar el límite de detección, paso en el cual debe omitirse la adición del reactivo absorbente de Tetracloromercurato.
 - Demorar el análisis por 20 minutos para permitir descomposición del ozono.
 - Pipetear 10 ml. de solución de Tetracloromercurato -blanco- en frasco volumétrico de 25 ml.
 - Preparar dos controles estándar, pipeteando 0.5 y 2.0 ml. de la solución de trabajo de Sulfito, en frascos volumétricos de 25 ml. Agregar solución de Tetracloromercurato hasta el volumen de 10 ml.
 - De cada frasco de 25 ml. -muestra, blanco y patrones-, agregar lo siguiente:
 - 1.0 ml. de ácido Sulfámico 0.6% y permitir reacción por 10 minutos para destruir óxidos de nitrógeno.
 - 2.0 ml. de solución de formaldehído 2%.
 - 5.0 ml. de solución de pararosanilina.
 - Poner a funcionar el reloj por 30 minutos.
 - Diluir todos los frascos a 25 ml. con agua destilada, colocar tapón y colocar al baño María a $20 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Si al temperatura del laboratorio es estable, no es necesario el baño María.
 - Colocar el espectrofotómetro en longitud de onda de 548 nm. Dejar calentar por 10 minutos.
 - Llevar la aguja del medidor a infinito en la escala de observancia.
 - Ajuste el control de la luz hasta la lectura de cero insertando una celda con agua destilada.
 - Después de 30 minutos, remover las muestras del baño María y determinar la observancia de cada muestra, blanco y control, tan rápido como sea posible. Use agua destilada como referencia.
 - registrar toda la información en formato para análisis.
 - Limpiar las celdas de observancia inmediatamente con solución de alcohol al 95% y HCl en partes iguales.
 - Los valores analíticos para las muestras de campo son válidas si el blanco y los controles cumplen lo siguiente:
 - a. La observancia de la solución blanco de reactivo está entre + 0.03 unidades de observancia de la curva de calibración correspondiente.
 - b. Los valores medidos de 5.0 ml. y 2.0 ml. para muestras control deben estar entre + 0.45 y 1.27 de los valores reales respectivamente. Esos límites representan tres desviaciones estándar determinadas por análisis consecutivos de muestras de control preparados durante análisis de las muestras de campo.
- Los análisis del blanco, la curva de calibración y los controles deben repetirse las veces que sea necesario antes de realizar las muestras de campo.
- Calcular la concentración de SO₂ de las muestras de campo y de los controles, en ug/m³, así:

$$\text{SO}_2 = (A - \text{AO}) (B2) (D) \times 103$$



V

donde:

SO₂: Concentración de SO₂, ug/m³

A: Absorbancia de la muestra.

A_o: Absorbancia del blanco reactivo.

103: Factor de conversión de litros a metros cúbicos.

B₂: Factor de calibración, ug/ unidad de absorbancia.

D: Factor de dilución: Para muestras de 30 minutos y una hora, D=1.0

Para muestras de 24 horas: D=10.

V: Volumen de aire corregido para 25°C y 760 mm Hg. en litros.

Nota: La máxima sensibilidad del método está en el rango de pH de 1.6 + 0.1. El pH de la muestra de cada estación debe determinarse una vez por mes y mantenerse en registro.

5.19 Informe y validación de datos.

- Recalcular tres de cada quince muestras. Esto debe hacerlo una persona independiente. Siempre que el valor difiera en más de 3% del valor original, deben recalcularse todas las muestras del lote y registrarse el valor correcto.
- Invalidar las muestras si las especificaciones para el blanco, para los controles y para la pendiente de la curva de calibración no se cumplen.
- Invalidar las muestras si el orificio crítico tiene flujo final que se desvía en más de + 10% del flujo inicial.
- Registro de los cálculos.
- Desvía para que toda la información y cálculos requeridos por el formato de registro esté completa.
- Registrar los resultados y todos los datos necesarios según cálculos, con fecha y número de muestra, como también los datos de los blancos y controles determinados en análisis de las muestras, para controles posteriores y para cambiar o confirmar los límites de desviación establecidos.
- La persona responsable de supervisar todo el proceso de muestreo y análisis deberá revisar que las muestras, los blancos, los controles y la pendiente de la curva de calibración estén dentro de los límites de aceptación antes de registrar y reportar los resultados.

Artículo 2: El Ministerio de Salud, aprobará y reglamentará otros métodos equivalentes para la determinación de dióxido de azufre al igual que los procedimientos para análisis.

Artículo 3: La presente Resolución rige a partir de su publicación.

COMUNIQUESE, PUBLIQUESE Y CUMPLASE.

Dada en Bogotá D.E., a los 31 días de diciembre de 1985.