

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA

**FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL**



**NIVELES DE DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂) EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE
TINGO MARÍA COMPARANDO DOS MÉTODOS MODIFICADOS**

Tesis

Para optar el título de:

INGENIERO AMBIENTAL

FRESIA MILAGROS, INGA FERNÁNDEZ

Tingo María - Perú

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA
Tingo María – Perú



FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

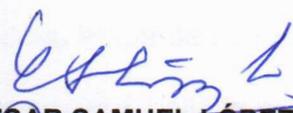
Los que suscriben, Miembros del Jurado de Tesis, reunidos con fecha 10 de Abril de 2017, a horas 11:55 a.m. en la Sala de Grados de la Facultad de Recursos Naturales Renovables, para calificar la Tesis titulada:

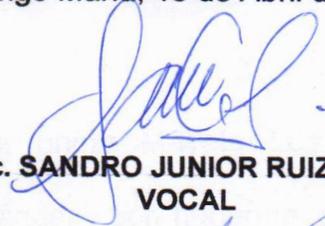
“NIVELES DE DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂) EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE TINGO MARÍA COMPARANDO DOS MÉTODOS MODIFICADOS”

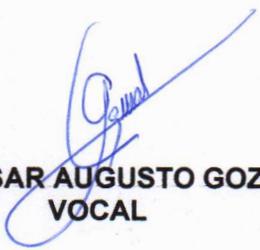
Presentado por la Bachiller **INGA FERNÁNDEZ, Fresia Milagros**, después de haber escuchado la sustentación y las respuestas a las interrogantes formuladas por el Jurado, se declara APROBADA con el calificativo de **“MUY BUENO”**

En consecuencia, la sustentante queda apta para optar el Título de **INGENIERO AMBIENTAL**, que será aprobado por el Consejo de Facultad, tramitándolo al Consejo Universitario para la otorgación del Título correspondiente.

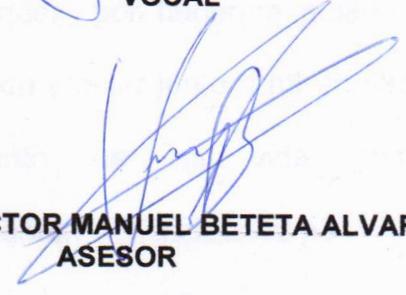
Tingo María, 18 de Abril del 2017


Dr. CÉSAR SAMUEL LÓPEZ LÓPEZ
PRESIDENTE


Ing. M.Sc. SANDRO JUNIOR RUIZ CASTRE
VOCAL


Blgo. CÉSAR AUGUSTO GOZME SULCA
VOCAL




Ing. M.Sc. VICTOR MANUEL BETETA ALVARADO
ASESOR

DEDICATORIA

A Dios, porque sin Él nada es posible, porque al regalarme la vida y su amor, me hizo comprender que soy su hija dándome las fuerzas en todo momento de mi vida.

A mi hermano Bryan Roy Inga Fernández, porque con su llegada llenó de mucha felicidad a mi vida y ahora que está entrando en una nueva etapa de su vida universitaria, decirle que valió la pena su esfuerzo y a seguir adelante.

A mis padres Roy Ralph Inga Pizarro y Delia Fernández Bravo, por su gran apoyo y amor incondicional, enseñándome a no desfallecer ante los problemas y por sus grandes esfuerzos que hicieron posible mi formación como profesional.

A mi prima Mayela Luz Carrillo Fernández, por haberme guiado e instruido y estar junto a mí en cada momento de mi vida como estudiante, ayudándome a enfrentarlo y a confiar en mí.

AGRADECIMIENTO

A los docentes de la Facultad de Recursos Naturales Renovables, por impartir sus conocimientos y experiencias en bien de formar buenos profesionales.

A mi asesor, Ing. Msc Víctor Manuel Beteta Alvarado, por su apoyo incondicional y permanente durante todo el desarrollo de la tesis. Muchas gracias por su confianza y dedicación.

Al Dr. César López López, por su apoyo desinteresado e invaluable al brindarme un espacio donde realizar parte del trabajo de investigación y permitirme conocerlo como persona, de antemano gracias por su tiempo y dedicación.

Al Ing. Darlym Reátegui Díaz e Ing. Richar Sías Rodríguez, por su apoyo en el proceso de evaluación en los laboratorios, y la acogida que me brindaron en todo momento para la realización de este trabajo de investigación

A mi familia y amigos, que me han motivado a seguir adelante, a pesar de que hubo obstáculos en el camino para conseguir esta nueva meta.

RESUMEN

En las zonas urbanas, la contaminación atmosférica es uno de los principales problemas ambientales, actualmente la ciudad de Tingo María (Huánuco, Perú) presenta una carencia de información, por lo que el propósito de la investigación fue evaluar dos métodos modificados para determinar dióxido de azufre. El muestreo fue ejecutado en cinco zonas representativas de la ciudad de Tingo María a través del tren de muestreo y tubos Palmes, los análisis se llevaron a cabo en los ambientes del Laboratorio del Centro de Investigación Biotecnológico de la Amazonia en la Universidad Nacional Agraria de la Selva ubicada en la Provincia de Leoncio Prado, Distrito de Rupa Rupa, Departamento Huánuco. Los resultados indican que el método demostró ser lineal ($r^2 = 0.996$), preciso ($CV < 11 \%$), veraz (valor $P > 0.05$) en el intervalo de concentraciones estudiadas, sensible ($LD = 0.028 \text{ ug}$ o 0.933 ug/m^3 y $LC = 0.93 \text{ ug}$ o 3.100 ug/m^3) y robusto (valor $P > 0.05$) ante los factores evaluados en ambos métodos. De acuerdo a los resultados del desempeño del método, se elaboró la propuesta del método FIF-19029417 para determinar SO_2 mediante espectrofotometría visible conforme a lo señalado en la NTP – ISO/IEC 1725 (2006). Por otra parte, en la determinación de SO_2 se pudo observar que durante la evaluación, los niveles de SO_2 en las zonas de estudio están muy por debajo del límite establecido por los ECAs (80 ug/m^3) y de la guía OMS (20 ug/m^3), finalmente las concentraciones obtenidas utilizando el captador pasivo frente al captador activo, proporcionaron excelentes correlaciones entre ambos métodos de muestreo ($r^2 \geq 0.90$).

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1. Contaminación atmosférica	3
2.2. Principales contaminantes atmosféricos.....	3
2.2.1. Dióxido de azufre.....	4
2.3. Estudios sobre contaminación por dióxido de azufre.....	5
2.4. Normatividad de la calidad del aire.....	6
2.4.1. Normatividad internacional	6
2.4.2. Normatividad nacional	6
2.5. Métodos de captación de SO ₂	7
2.5.1. Muestreo activo de contaminantes atmosféricos	8
2.5.2. Muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos	8
2.5.3. Estudios entre muestreadores pasivos y activos	10
2.6. Métodos de análisis de SO ₂	10
2.6.1. Espectrofotometría visible.....	10
2.7. Control de resultados	11
2.7.1. Propósito de la verificación	12
2.7.2. Pruebas de desempeño del método	12
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
3.1. Lugar de investigación	17
3.2. Materiales y equipos	17
3.2.1. Materiales	17

3.2.2. Equipos	17
3.3. Metodología	18
3.3.1. Diseño y variables de la investigación	18
3.3.2. Evaluación del desempeño de los métodos	18
3.3.3. Proposición de los métodos modificados	21
3.3.4. Determinación del grado de correlación	22
IV. RESULTADOS	34
4.1. Evaluación del desempeño de los métodos	34
4.1.1. Determinación de la longitud de onda óptima	34
4.1.2. Determinación de la linealidad	34
4.1.3. Determinación de la precisión	37
4.1.4. Determinación de la veracidad del método	42
4.1.5. Determinación de la sensibilidad del método	44
4.1.6. Determinación de la robustez	45
4.2. Proposición de los métodos modificados	46
4.3. Determinación del grado de correlación entre métodos.....	48
4.3.1. Determinación de la concentración de SO ₂	48
4.3.2. Comparación estadística de los métodos de muestreo....	50
V. DISCUSIÓN	55
VI. CONCLUSIONES.....	59
VII. RECOMENDACIONES.....	60
VIII. ABSTRACT	61
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
ANEXOS.....	68

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Valor guía actual de la OMS.....	6
2. Estándares nacionales de calidad ambiental del aire – 2001.....	7
3. Estándares nacionales de calidad ambiental del aire – 2008.....	7
4. Diseño del ensayo para determinar la linealidad del método.....	19
5. Recomendaciones de número mínimo de estaciones.....	22
6. Zonas seleccionadas para el estudio.....	23
7. Análisis de repetibilidad.....	37
8. Análisis de reproducibilidad.....	41
9. Análisis de sensibilidad.....	45
10. Concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo.....	48
11. Datos de muestras patrones de SO ₂ para determinar la linealidad.....	69
12. Datos de concentraciones de SO ₂ para el análisis de repetibilidad, precisión intermedia y veracidad.....	69
13. Datos de absorbancia de SO ₂ para el análisis de reproducibilidad.....	70
14. Datos de concentraciones de SO ₂ para el análisis de sensibilidad.....	71
15. Datos de concentraciones de SO ₂ por método pasivo para el análisis de robustez.....	71
16. Datos de concentraciones de SO ₂ por método activo para el análisis de robustez.....	72
17. Análisis de varianza del modelo de regresión.....	73
18. Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 1.....	73
19. Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 2.....	73

20.	Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 3	74
21.	Análisis de homogeneidad de medias del Nivel 1	74
22.	Análisis de homogeneidad de medias del Nivel 2.....	74
23.	Análisis de homogeneidad de medias del nivel 3	74
24.	Análisis de homogeneidad de una muestra del nivel 1	74
25.	Análisis de homogeneidad de una muestra del nivel 2	75
26.	Análisis de homogeneidad de una muestra del Nivel 3.....	75
27.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de tabladillo	75
28.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Universitaria	75
29.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Amazonas	76
30.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Alameda Perú.....	76
31.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Raymondi	76
32.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmas de la zona de tabladillo	77
33.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmas de la zona de Av. Universitaria	77
34.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmas de la zona de Av. Amazonas	77

35.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmas de la zona de Av. Alameda Perú	78
36.	Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmas de la zona de Av. Raymondi	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Ciclo del azufre en la naturaleza.....	4
2. Esquema de los componentes de un espectrofotómetro	11
3. Dimensiones del dispositivo pasivo que se ha construido.....	30
4. Vista lateral del contenedor que se ha construido	30
5. Vista en planta del contenedor que se ha construido	31
6. Barrido de la longitud de onda para determinar el SO ₂	34
7. Absorbancia de muestras patrones por efecto de niveles de concentración de SO ₂	35
8. Probabilidad normal de residuales	36
9. Homogeneidad de varianza de residuales	36
10. Intervalos de confianza del nivel 1 en ambos analistas	38
11. Intervalos de confianza del nivel 2 en ambos analistas	39
12. Intervalos de confianza del nivel 3 en ambos analistas	40
13. Absorbancia de muestras patrones de SO ₂ reproducibles	41
14. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 1	42
15. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 2	43
16. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 3	44
17. Distribución de niveles de SO ₂ en las zonas de monitoreo	49

18. Comparación de concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo en la zona de tabladillo (UNAS)	50
19. Comparación de concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Universitaria km. 1.5	51
20. Comparación de concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Amazonas	52
21. Comparación de concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Alameda Perú	53
22. Comparación de concentraciones de SO ₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Raymondi	54
23. Construcción del captador pasivo para determinar SO ₂	89
24. Medición del contenedor para protección de los tubos Palmes	89
25. Construcción del contenedor para el muestreo de SO ₂	90
26. Preparación del reactivo de pararrosanilina	90
27. Impregnación de los filtros para el muestreo de SO ₂ en el aire	91
28. Armado de los dispositivos para el muestreo de SO ₂ en el aire	91
29. Instalación de dispositivos pasivos	92
30. Instalación del tren de muestreo	92
31. Recolección de muestras de tubos pasivos para la determinación de SO ₂ en el aire	93
32. Almacenamiento de muestras de tubos Palmes y tren de muestreo para la determinación de SO ₂ en el aire	93
33. Análisis de las muestras de SO ₂ del captador pasivo	94
34. Análisis de las muestras de SO ₂ del captador activo	94

I. INTRODUCCIÓN

En los diferentes ecosistemas, los efectos de la contaminación del aire son muy variados, en zonas urbanas de todo el mundo, la contaminación atmosférica es uno de los principales problemas ambientales, tanto en países desarrollados como en aquellos en vías de desarrollo.

En la actualidad, las diferentes actividades humanas, como agrícolas, industriales y de transporte; han tenido una gran influencia en la química de la atmósfera afectando la composición de los gases traza. Y a pesar de que la atmósfera tiene la facultad de autodepurarse de contaminantes dañinos oxidándolos, esta capacidad está llegando a un límite (MANAHAN, 2007).

En la ciudad de Tingo María no se cuenta con investigaciones sobre los niveles de SO_2 en el aire, teniendo principalmente como factores que influyen en su calidad, las fuentes de emisiones constituidas por los restaurantes, panaderías, plantas industriales, vehículos de transporte público y privado. Dentro de este contexto, es necesario evaluar las diversas metodologías que existen para la medición de una sustancia gaseosa presente en el aire, entre ellas, las más importantes son los sistemas pasivos y activos

Para lo cual se precisa que las diferentes metodologías sean sometidas a pruebas de desempeño con el propósito de garantizar la veracidad de los resultados que se obtengan en los análisis. Con estos antecedentes, esta

investigación se enfocó en evaluar dos métodos modificados para determinar dióxido de azufre (SO₂) presente en el aire.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente se dio respuesta a la siguiente interrogante ¿Cuál es la variabilidad en los niveles de SO₂ en muestras de aire evaluados por dos métodos modificados en la ciudad de Tingo María?.

Este estudio obtuvo que los resultados en la comparación de los niveles de SO₂ para ambos métodos modificados presentan una correlación \geq 0.90.

Objetivo general

Determinar los niveles de dióxido de azufre por dos métodos modificados en la ciudad de Tingo María.

Objetivos específicos

- Evaluar el desempeño del método activo y pasivo modificado de las normas EPA 40 CRF Part 50 Appendix A y ATM-E-ED-07.
- Proponer los métodos modificados para determinar SO₂ en el aire según lo observado en su desempeño.
- Determinar el grado de correlación entre el método modificado de muestreo pasivo y activo.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Contaminación atmosférica

ALBERT (1995), menciona que es la presencia o introducción en la atmósfera de sustancias o energía en cantidades y duración tal que tengan acción nociva y puedan afectar la salud de los seres vivos, causar daños a ecosistemas, dañar la propiedad o bienes materiales y perjudicar las actividades recreativas en la utilización del medio ambiente.

Una vez los contaminantes atmosféricos se encuentran en la atmósfera, pueden ser transportados por movimientos verticales u horizontales, dispersados o transformados en otras especies químicas (GALLEGO *et al.*, 2012).

2.2. Principales contaminantes atmosféricos

El aire, está formado por nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, neón, otros gases inertes y de una pequeña cantidad de hidrógeno, 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, potencialmente tóxicos para el medio ambiente o cancerígenos para la salud de la población (OROSCO, 2008).

2.3. Estudios sobre contaminación por dióxido de azufre

En el Perú, según un estudio realizado por la DIGESA (2009) entre los años 2006 y 2009, donde se calcularon los promedios anuales de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno; los resultados indican que todos los promedios anuales del primero obtenidos durante dichos años, superaron el lineamiento anual de la OMS de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Asimismo, el promedio anual de las concentraciones de dióxido de nitrógeno obtenidos desde 2006 a 2009, superaron el lineamiento anual de la OMS de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

CABRERA *et al.* (2010) en su estudio sobre la calidad del aire mediante el uso de gas natural en Lima y Callao determinó que el parque automotor de Lima es de 720,000 vehículos de pasajeros con 15 años de antigüedad, causando la contaminación atmosférica en partículas en suspensión, polvos, dióxido de azufre, plomo. Asimismo, indica que el índice de calidad ambiental y calidad de vida, mediante la evaluación de indicadores y matrices cuadráticas; partículas menores a 10 micras (PM_{10}), SO_2 , plomo en PM_{10} , sobrepasan los límites máximos permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

QUISPE *et al.* (2014) en sus resultados de análisis de calidad del aire en la ciudad de Tingo María, en el cual se determinó el dióxido de azufre (SO_2) señala que los niveles de SO_2 se encuentran por debajo del estándar de calidad ambiental. Asimismo la determinación de los niveles de contaminación atmosférica mediante el uso de líquenes como bioindicadores en diferentes zonas de monitoreo (Av. Raymondi, Av. Alameda Perú, Av. Ucayali, Av. Amazonas y Jr. Huánuco) presentaron para Av. Raymondi, Av. Alameda Perú,

Av. Ucayali y Av. Amazonas niveles de contaminación atmosférica moderada; mientras que para el Jr. Huánuco el nivel de contaminación atmosférica fue baja o sin contaminación.

2.4. Normatividad de la calidad del aire

2.4.1. Normatividad internacional

La OMS (2006), mediante su guía de calidad del aire relativa al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre, actualizó los ECAs para el aire, esto se puede observar a continuación.

Cuadro 1. Valor guía actual de la OMS

Contaminante	Periodo	Valor (μ/m^3)	Formato
Dióxido de azufre	24 horas	20	Media aritmética de 24 horas
	10 minutos	500	Media aritmética de 10 minutos

Fuente: OMS (2006)

2.4.2. Normatividad nacional

Dentro de la normativa peruana se encuentra la LEY 28611: Ley general del ambiente, el D.S. N° 003-2008-MINAM donde se establecen los estándares de calidad ambiental para aire y el D.S. N° 074-2001-PCM donde se reglamenta los estándares nacionales de calidad ambiental del aire como instrumento de gestión ambiental prioritario para prevenir y planificar el control de la contaminación del aire.

Cuadro 2. Estándares nacionales de calidad ambiental del aire - 2001

Contaminante	Periodo	Valor (μ/m^3)	Formato
Dióxido de azufre	Anual	80	Media aritmética anual
	24 horas	365	No exceder más de una vez

Fuente: D.S. N° 074 - PCM (2001)

El 30 de setiembre del 2009 se modifica el estándar de calidad ambiental para el dióxido de azufre (Cuadro 3) mediante el D.S. N° 003-2008-MINAM.

Cuadro 3. Estándares nacionales de calidad ambiental del aire - 2008

Contaminante	Periodo	Valor (μ/m^3)	Vigencia	Formato
Dióxido de azufre	24 horas	80	1 de enero de 2009	Media aritmética
	24 horas	20	1 de enero de 2014	

Fuente: D.S. N° 003 - MINAM (2008)

2.5. Métodos de captación de SO₂

Se define como monitoreo atmosférico a todas las metodologías diseñadas para muestrear, analizar y procesar en forma continua las concentraciones de sustancias o de contaminantes presentes en el aire en un lugar establecido y durante un tiempo determinado (LOJA y ORDOÑEZ, 2011).

Todas las metodologías para muestreo dentro del monitoreo atmosférico, pueden ser divididas en cinco tipos genéricos: muestreadores pasivos, muestreadores activos, analizadores automático en línea, sensores remotos y bioindicadores (RUBIANO, 2013).

2.5.1. Muestreo activo de contaminantes atmosféricos

Los captadores activos requieren energía eléctrica para bombear el aire a muestrear a través de un medio de colección físico o químico (RUBIANO, 2013).

Las muestras pueden ser analizadas en el lugar de la toma o en el laboratorio. El inconveniente de estos equipos es que necesitan de mayor especialización para su uso, son más ruidosos y de mayor tamaño (REY y VELAZCO, 2007).

2.5.1.1. Captador activo

Este tipo de muestreadores bombean un volumen conocido de aire a través de un colector durante un determinado periodo y luego se retira para su posterior análisis. Tienen un rendimiento y operación confiables, sin embargo requieren de mano de obra intensiva para la recolección y análisis de muestras además de necesitar un suministro eléctrico durante el muestreo (DIGESA, 2005).

2.5.2. Muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos

La captación pasiva de sustancias vaporizadas o gaseosas en aire se produce mediante el transporte de materia provocado por la diferencia de

concentraciones (zona de mayor concentración a una zona de menor concentración) originadas desde el ambiente hacia un medio capaz de retener las sustancias de interés a través de un proceso físico o químico (PEREZ *et al.*, 1993).

2.5.2.1. Captadores pasivos

Para tomar la muestra se necesita exponer el captador pasivo a los contaminantes presentes en el aire durante un tiempo determinado ya que en su interior estos captadores tienen una sustancia absorbente (FLORIA, 2007).

El funcionamiento del captador pasivo depende críticamente de la selección y uso del absorbente adecuado el cual debe tener una eficiencia de absorción elevada para el contaminante que se quiera medir. En caso se utilice un absorbente débil, la diferencia de concentraciones entre el ambiente y el captador (fuerza impulsora del proceso de difusión) será menor y el flujo del contaminante decrecerá con el tiempo de muestreo (BROWN, 2002).

Un ejemplo de ello, es lo trabajado por CAMPOS *et al.* (2010) quien utilizó como solución de impregnación al carbonato de sodio al 1×10^{-2} mol/L pero únicamente un solo disco de papel filtro (Whatman 40) haciendo pruebas de monitoreo no solo para periodos de un mes, sino también de hasta una semana. También han reportado el uso de un solo disco de papel filtro fue SALEM *et al.* (2009) quienes utilizaron el papel filtro de fibra de vidrio; pero la solución de impregnación fue el carbonato de potasio al 4 % y aun así los resultados fueron eficientes.

2.5.3. Estudios entre muestreadores pasivos y activos

GALAN *et al.* (2001) en su estudio realizado en la comunidad de Madrid mediante la comparación de un captador activo (tren de muestreo) frente a un captador pasivo (tubo Palmes), obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0.94.

Según BERNARD *et al.* (2005) en su estudio realizado en Montpellier (Francia) con captadores pasivos y activos basados en el mismo principio químico obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0.90.

2.6. Métodos de análisis de SO₂

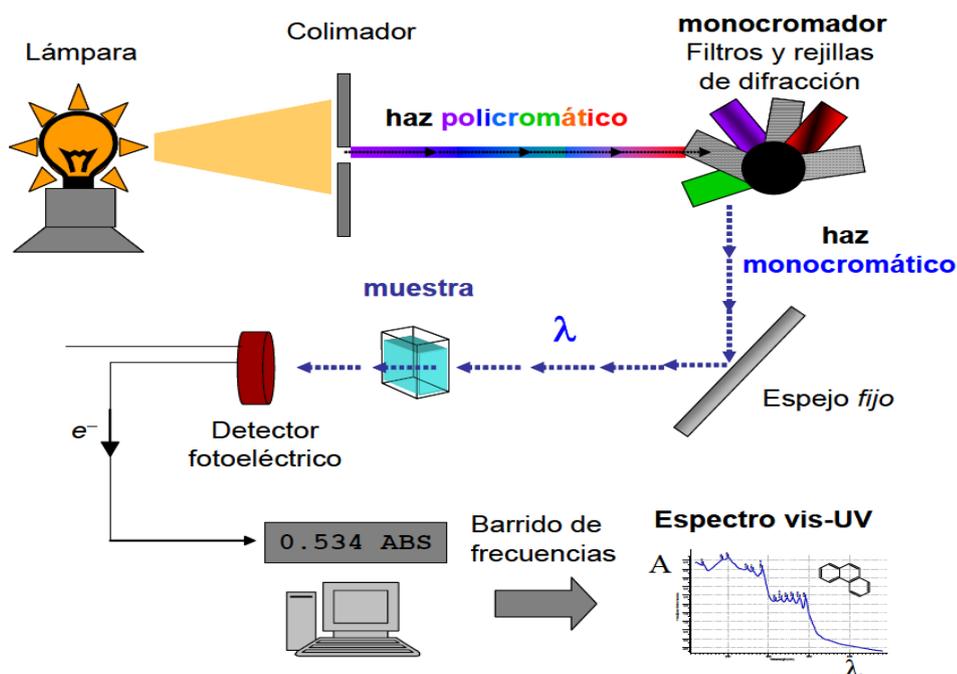
2.6.1. Espectrofotometría visible

Varios métodos de análisis de material se basan en hacer reaccionar la sustancia problema con otras sustancias (reactivos) para producir una solución coloreada, de tal forma que la intensidad del color pueda ser usada como medida de la concentración de dicha sustancia (QUESADA, 2007).

Los espectrofotómetros son instrumentos que poseen un monocromador. El mismo que permite elegir la longitud de onda con la que se pretende trabajar. Además del monocromador, también está compuesto por una fuente de luz que es una lámpara de tungsteno o deuterio que emite luz formada por diferentes tipos de radiación, por una cubeta donde se coloca la muestra, un detector recoge la luz que atraviesa la cubeta y la transforma en energía eléctrica y por un registro que consigna la señal eléctrica generada por el detector y ofrece

un resultado en forma de absorbancia o directamente indica la concentración del analito en la muestra (CASADO *et al.*, 2012).

Para realizar un análisis espectrofotométrico, es necesario conocer el espectro de absorción o barrido espectral de la muestra que se quiere determinar. La misma que mediante una representación gráfica permite visualizar el valor de longitud de onda al que el compuesto presenta mayor absorbancia (λ_{\max}), y así obtener una mejor sensibilidad en su cuantificación (HERNANDEZ y GONZALES, 2002).



Fuente: CASADO *et al.*, (2012)

Figura 2. Esquema de los componentes de un espectrofotómetro

2.7. Control de resultados

La NTP ISO/IEC 17025 (2006) menciona que el laboratorio debe aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance.

El ISPCH (2010) señala que la verificación de los métodos comprueba que el laboratorio domina el método de ensayo normalizado y lo utiliza correctamente, en caso de tratarse de un método normalizado modificado para la verificación se requiere sólo realizar aquellas pruebas que indiquen que la variación realizada no afecta el ensayo.

Se verifican métodos previamente validados, que hayan sufrido alguna alteración significativa por lo cual deben volver a evaluarse. Estas variaciones pueden ser: cambio de equipo; cambio de componentes de equipo como columnas y detectores; cambio analista, y cambio de la matriz que contiene la muestra, entre otros.

EURACHEM (2005), señala que si el resultado de una prueba no es confiable entonces tiene poco valor y la prueba no debió haberse realizado bajo ese procedimiento.

2.7.1. Propósito de la verificación

Según EURACHEM (2005), menciona de forma general que hay dos propósitos principales por los que se debe verificar un método: la importancia de las mediciones analíticas y segundo el deber profesional del responsable de la verificación.

2.7.2. Pruebas de desempeño del método

Las pruebas de desempeño son los criterios cuantitativos que se utilizan para decidir si un método es adecuado o no para resolver un determinado problema analítico. Las pruebas de desempeño son la materialización o

expresión numérica de características o indicadores de calidad de los métodos tales como la linealidad, precisión, veracidad, sensibilidad, robustez, etc. (SIERRA *et al.*, 2010).

El laboratorio tiene que decidir cuáles de las pruebas de desempeño del método necesitan caracterizarse con el fin de verificar el método. La caracterización del desempeño del método es un proceso costoso pero puede restringirse por consideraciones de tiempo y costo (EURACHEM, 2005).

2.7.2.1. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método para proporcionar resultados que sean proporcionales a la concentración del analito presente en la muestra dentro de un rango determinado (ISPCH, 2010).

Generalmente el criterio de aceptación cualitativo que se usa para determinar la linealidad es el coeficiente de correlación: El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable concentración X y la variable respuesta Y de la curva de calibración. El valor máximo de 1 indica una correlación positiva perfecta entre X , Y con una pendiente positiva. Cuando $r = 0$, no existe correlación alguna, independencia total de los valores X , Y .

En la práctica si r tiene un valor cercano a uno 1, esto significa que existe correlación con una probabilidad elevada. Para una curva de calibración o trabajo, es recomendable que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor o igual a 0.999, aunque para el caso de trazas se admite un valor igual o mayor que 0.99 (GUTIERREZ y DE LA VARA, 2008).

2.7.2.2. Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento analítico repetidas veces en condiciones establecidas. Este parámetro solo depende de la distribución de errores aleatorios y no tiene ninguna relación con el valor verdadero o el valor especificado (CAMARO *et al.*, 2013). La precisión engloba diferentes tipos de estudios:

a) Repetibilidad

Es una medida de la precisión que muestra el grado de concordancia entre resultados independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, con los mismos materiales, en el mismo laboratorio, realizado por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo. (MASTROMONACO, 2010).

La repetibilidad de los resultados en función de la concentración del analito equivalente a 1 μg de SO_2 establece un valor de coeficiente de variación aceptable no mayor a 11 % (AOAC, 2001).

b) Precisión intermedia

Expresa la variación dentro de un mismo laboratorio, a diferentes días de análisis, distintos analistas, distintos equipos, etc. (BEDOYA, 2009).

Si el laboratorio obtiene una homogeneidad en sus resultados de medias y varianzas variando todos los factores que puedan afectarlos (días, analistas, instrumentos, calibración, etc.) entonces se obtiene la precisión intermedia (BOQUE *et al.*, 2002).

c) Reproducibilidad

Es una medida de la precisión que estudia la variabilidad de las mediciones cuando estas se repiten con el mismo método de análisis, bajo distintas condiciones, ya sea de laboratorio, diferentes analistas, distintos equipos, entre otros. La reproducibilidad se puede expresar cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados mediante el coeficiente de variación y para que sea válida es necesario especificar las condiciones que varían (SAENZ y FONT, 2001).

La reproducibilidad de los resultados en función de la concentración del analito equivalente a 1 μg de SO_2 establece un valor de coeficiente de variación aceptable no mayor a 11 % (AOAC, 2001).

2.7.2.3. Veracidad

Es el grado de concordancia entre el valor medido obtenido a partir de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. Este parámetro se evalúa en base a la prueba estadística t - 01 muestra (BENNETT *et al.*, 2011). Asimismo, mientras más veraz y preciso sea el método tendrá una exactitud alta (EURACHEM, 2005).

2.7.2.4. Sensibilidad

La sensibilidad de un método analítico corresponde a la mínima cantidad de analito que puede producir un resultado significativo. Los parámetros a definir al evaluar la sensibilidad de un método son los límites de detección y de cuantificación (MOSQUERA, 2012).

El límite de detección (LD), es la concentración real del analito presente en la muestra que al procesarse a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99 % de ser diferente del blanco. El límite de cuantificación (LC) es la concentración mínima del analito que puede ser cuantificada con una determinada exactitud y precisión (IUPAC, 2002).

2.7.2.5. Robustez

Es la medida de la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento. La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de no ser afectado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su normal uso (AEFI, 2001).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de investigación

El presente trabajo de investigación se desarrolló en cinco zonas representativas de la ciudad de Tingo María, los análisis se llevaron a cabo en los ambientes del Laboratorio del Centro de Investigación Biotecnológico de la Amazonia de la Universidad Nacional Agraria de la Selva, ubicada en la Provincia de Leoncio Prado, Distrito de Rupa Rupa, Departamento Huánuco, con una altitud de 660 m.s.n.m, en coordenadas geográficas 9° 17' 55.77" latitud sur y 76° 0' 2.14" longitud oeste (Anexo E).

3.2. Materiales y equipos

3.2.1. Materiales

Papel filtro de microfibra de vidrio, bolsas de polietileno herméticas, tubos de tereftalato de polietileno (abreviatura en inglés: PET), tapones de goma, mesa de soporte y los demás materiales conocidos en laboratorio.

3.2.2. Equipos

Se utilizó un tren de muestreo de gases, higrómetro digital, contenedores y tubos Palmes.

3.3. Metodología

3.3.1. Diseño y variables de la investigación

La presente investigación se basó en un diseño experimental comparativo, utilizándose el método de muestreo pasivo (tubo Palmes) y activo (tren de muestreo) modificados en base a las normas ATM-E-ED-07 ($T_{\text{captación}} = 15$ días, $\text{Solución}_{\text{impregnante}} = \text{Trietanolamina}$, N° filtros = 2 y $\lambda = 540$ nm) y EPA 40 CRF Part 50 Appendix A ($T_{\text{captación}} = 24$ horas, $\text{Flujo}_{\text{captación}} = 0.2$ L/min, $\text{Vol}_{\text{solución captadora}} = 50$ mL y $\lambda = 540$ nm)

Variables:

Variable dependiente = Concentración de SO_2

Variable independiente = Métodos modificados

3.3.2. Evaluación del desempeño de los métodos

Las actividades para evaluar el desempeño del método activo y pasivo modificados de las normas EPA 40 CRF Part 50 Appendix A y ATM-E-ED-07 fueron realizadas en el laboratorio CIDBAM y Microbiología mediante las pruebas de desempeño establecidas por la NTP – ISO/IEC 17025 (2006).

3.3.2.1. Determinación de la longitud de onda óptima

Para encontrar la longitud de onda óptima para ambos métodos se realizó la preparación de un patrón intermedio de 0.53 ug de SO_2 . Posteriormente se hizo un barrido espectral simple mediante el equipo espectrofotométrico con funciones automáticas en un rango de 400 a 700 nm.

3.3.2.2. Determinación de la linealidad

Se prepararon soluciones estándar a cinco niveles para ambos métodos (0.13, 0.27, 0.53, 0.79, 1.06 ug de SO₂), esta actividad se realizó durante dos días por triplicado. El análisis estadístico que se aplicó para definir si la prueba presenta linealidad se determinó mediante la evaluación del modelo de regresión (valor P < 0.05), test de normalidad (test de Anderson valor P > 0.05) y homogeneidad de varianzas de los residuales en el software MINITAB.

Cuadro 4. Diseño del ensayo para determinar la linealidad del método

Concentraciones *	Repeticiones
0.13 ug de SO ₂	n = 3
0.27 ug de SO ₂	n = 3
0.53 ug de SO ₂	n = 3
0.79 ug de SO ₂	n = 3
1.06 ug de SO ₂	n = 3

* Soluciones estándar propuestas en base a las normas referenciales (3.6 – 28.8 ug de SO₂)

3.3.2.3. Determinación de la precisión

a) Repetibilidad

Para esta prueba se realizaron determinaciones en tres niveles de concentraciones (0.13, 0.53 y 1.06 ug) por triplicado, por un único operador, en un mismo laboratorio pero en diferentes días. El análisis de esta prueba para definir si presenta repetibilidad se determinó mediante el coeficiente de variación de las respuestas obtenidas (CV) y los intervalos de confianza a cada nivel de concentración estudiado.

b) Precisión intermedia

Para esta prueba se realizaron determinaciones en tres niveles de concentraciones (0.13, 0.53 y 1.06 ug) por triplicado, por dos operadores, en un mismo laboratorio y diferentes días. El análisis estadístico para definir si la prueba presenta precisión intermedia se determinó a través del análisis de homogeneidad de las medias (Prueba T de dos muestra; valor $P > 0.05$) y análisis de homogeneidad de varianzas (Prueba F de dos varianzas; valor $P > 0.05$) en el software MINITAB.

c) Reproducibilidad

Para esta prueba se realizaron determinaciones en cinco niveles de concentraciones (0.13, 0.27, 0.53, 0.79 y 1.06 ug) por triplicado, por un único operador, pero en un laboratorio diferente al de las otras evaluaciones y en diferentes días. El análisis para verificar si el método es reproducible se determinó mediante la evaluación del modelo de regresión, coeficiente de variación de las respuestas obtenidas (CV) y los intervalos de confianza a cada nivel de concentración estudiado.

3.3.2.4. Determinación de la veracidad

Para esta prueba se utilizaron los datos empleados en la precisión intermedia. El análisis estadístico que se aplicó para determinar la veracidad del método fue mediante la verificación de la prueba de homogeneidad de las medias (Prueba T de una muestra; valor $P > 0.05$) entre el valor verdadero y el valor promedio en estudio en el software MINITAB.

3.3.2.5. Determinación de la sensibilidad

Para esta prueba se determinaron los límites de cuantificación y de detección, a partir de una concentración de analito más baja que el menor estándar de la curva de regresión. Se analizó la concentración elegida (0.08 ug SO₂) mediante 7 réplicas y durante 3 días. Para el cálculo del LD y LC se empleó las siguientes expresiones:

$$LD = 3.14 \times SD, \text{ y } LC = LD \times 10/3$$

Donde:

SD = Desviación estándar promedio de los tres días

3.3.2.6. Determinación de la robustez

Para la determinación de esta prueba se variaron la longitud de onda, volumen de solución captadora, tiempo y flujo de captación de las muestras del tren de muestreo, por duplicado y en diferentes días y para las muestras de tubos pasivos se variaron las soluciones de impregnación, la longitud de onda, tiempo de muestreo y número de filtros, por triplicado y en un determinado día para cada zona de estudio. El análisis estadístico que se aplicó para determinar la robustez de los métodos fue mediante la verificación de la prueba de homogeneidad de las medias (Prueba T de dos muestra; valor $P > 0.05$).

3.3.3. Proposición de los métodos modificados

En esta actividad se realizó la propuesta del método activo y pasivo modificado para determinar SO₂ en el aire de acuerdo a las pruebas de

desempeño obtenidas en la cual para el método activo se modificó el tiempo de muestreo, flujo de captación, volumen de solución captadora y longitud de onda y para el método pasivo se modificó el tiempo de muestreo, solución impregnadora, N° de filtros y longitud de onda.

3.3.4. Determinación del grado de correlación

Para la determinación del grado de correlación de los métodos modificados se determinó en primera instancia las zonas de estudio para el SO₂, la cual fue considerada en función a la población (< 1 millón), según menciona la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006), al cual se añadió una zona de estudio adicional. A continuación se presentan estos criterios.

Cuadro 5. Recomendaciones de número mínimo de estaciones

Población urbana (millones)	Parámetros controlados					
	PM -10	SO ₂	NO _x	Oxidantes	CO	Meteorológicos ¹
Menos de 1	2	4	1	1	1	1
1 - 4	5	5	2	2	2	2
4 - 8	8	8	4	3	4	2
Más de 8	10	10	5	4	5	3

Fuente: OMS (2006)

¹Temperatura, humedad, velocidad y dirección del viento

Las cinco zonas de estudio se ubicaron en lugares representativos, considerando el flujo de aire, tráfico vehicular de una escala alta a una baja, fácil acceso y seguridad contra el vandalismo (Anexo E). Las zonas se describen a continuación:

Cuadro 6. Zonas seleccionadas para el estudio

N°	Zonas de estudio
1	Tabladillo (UNAS)
2	AV. Universitaria km. 1.5
3	Av. Amazonas
4	Av. Alameda Perú
5	Av. Raymondi

3.3.4.1. Determinación del SO₂ mediante el muestreo activo (tren de muestreo)

a) Preparación de soluciones

Solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) al 0.04 M: Se disolvió en agua desionizada 10.90 g de cloruro mercúrico (II) (HgCl₂), 0.07 g de EDTA sal disódica y 6.0 g de cloruro de potasio hasta completar 1 L en una fiola. El pH estuvo entre 3.0 y 5.0.

Ácido sulfámico (0.6 %): Se disolvió 0.6 g de ácido sulfámico (NH₂SO₃H) en 100 mL de agua desionizada. Se preparó diariamente.

Formaldehido (0.2 %): Se diluyó 5 mL de formaldehido (CH₂O) de 36 a 38 % en 1000 mL de agua desionizada. Se preparó diariamente.

Solución madre de yodo (0.1 N): Se colocó 12.3 g de yodo resublimado (I₂) en un vaso de precipitado de 250 mL, se agregó 40 g de yoduro de potasio (KI) y 25 mL de agua, luego se agitó hasta obtener la disolución; la solución se vertió en una fiola de 1 L y enrasó con agua desionizada.

Solución de yodo (0.01 N): Se diluyó 50 mL de la solución madre de yodo en 500 mL de agua desionizada.

Solución indicadora de almidón: Se trituro 0.4 g de almidón soluble y se añadió al mortero 0.002 g de yodo mercúrico con un poco de agua desionizada hasta formar una pasta, luego se vertió lentamente la pasta resultante sobre 200 mL de agua desionizada en ebullición y se dejó hervir la solución hasta que se aclare y luego se enfrió y se transvasó a un frasco con tapa de vidrio.

Ácido clorhídrico 1 N. Lentamente y mientras se agita, se adicionó 86 mL de HCl concentrado a 500 mL de agua desionizada, luego se enfrió y diluyó a 1 L con agua desionizada.

Solución de yodato de potasio. Se secó algunos gramos de yodato de potasio durante 6 horas, a 180 °C y se enfrió en un desecador. Luego se pesó 1.5 g y se enrazó a 500 mL de agua desionizada.

Solución madre de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) a 0.01 N: Se pesó 2.5 g de tiosulfato de sodio pentahidratado en 1 L de agua desionizada recién hervida. Se agregó a la solución 0.01 g de carbonato de sodio anhidro. Para la valoración se utilizó una pipeta volumétrica trasvasándose 50 mL de solución de yodato de potasio a un matraz de vidrio para índice de yodo de 500 mL; luego se agregó 2 g de yoduro de potasio (KI) y 10 mL de ácido clorhídrico 1 N y se tapó el matraz. Al cabo de 5 min se tituló con solución madre de tiosulfato de sodio hasta obtener un líquido color amarillo pálido, finalmente se agregó 5 mL de la solución indicadora de almidón y se continuó la titulación hasta la

desaparición del color azul. Se calculó la normalidad de la solución madre y la normalidad de la solución mediante las siguientes formulas:

$$N_s = w/v \times 2.8; N_T = N_s * 0.1$$

Donde:

N_s = Normalidad de la solución madre de tiosulfato

N_T = Normalidad del tiosulfato de titulación

v = Volumen de tiosulfato de sodio empleado, en mL

w = Peso de yodato de potasio en gr.

2.80 = Por 1000 (factor de conversión de gr. a mg.), multiplicado por 0.1 (fracción de yodato utilizado) y dividido por 35.67 (peso equivalente del yodato)

Solución de sulfito: Se disolvió 0.30 g de sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) en 500 mL de agua desionizada recién hervida y enfriada. La concentración de masa real del SO_2 presente en la solución se determinó agregando yodo y titulación inversa con una solución de tiosulfato de sodio de título conocido. Para la titulación inversa viértase con una pipeta 50 mL de yodo 0.01 N en cada uno de los dos matraces de índice de yodo de 500 mL necesarios para la operación, que irán marcados con las letras A y B. En el frasco A (blanco) se agregan 25 mL de agua desionizada utilizada para preparar la solución de sulfito; y en el frasco B (muestra) se vierte con una pipeta 25 mL de solución de sulfito. Se tapan los dos frascos y se deja reposar 5 min. La solución de trabajo de sulfito - TCM se prepara antes de agregar la solución de yodo a los frascos. Usando una bureta conteniendo una solución de tiosulfato de sodio de 0.01 N titular cada

frasco hasta que el líquido tome color amarillo pálido. Seguidamente se agregan 5 mL de solución de almidón y se continúa hasta la desaparición de color azul.

Solución de trabajo de sulfito-TCM: Se diluyó 2 mL de la solución de sulfito en una fiola de 100 mL con la solución captadora TCM 0.04 M. La solución conservó su estabilidad durante 30 días a 4 °C. Esta solución fue estable durante 30 días almacenándose aproximadamente a 5 °C. Se Calculó la concentración de dióxido en la solución de trabajo por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{TCM}/\text{SO}_2} \text{ (ug de SO}_2\text{/mL)} = \frac{(A-B) \times NT \times (32000) \times 0.02}{25} \times 0.02$$

Donde:

A = Volumen de tiosulfato agregado al frasco del blanco en mL

B = Volumen de tiosulfato agregado a la muestra en mL

NT = Normalidad del tiosulfato de titulación

32000 = Peso miliequivalente del dióxido en microgramos

0.02 = factor de dilución

25 = Volumen de la solución de sulfito en mL

Solución de pararosanilina purificada (PRA): Se colocó 100 mL de una solución de HCl 1 N y 100 mL de 1 - butanol en un embudo de separación de 250 mL y permitiendo que se equilibren.

Se pesó 100 mg del indicador de cloruro de pararosanilina ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3$) en un vaso pequeño de precipitados, y se añadió 50 mL de la fase ácida equilibrada contenida en el fondo del embudo de separación dejándolo reposar por algunos minutos. Se desechó la fase ácida restante del embudo de separación.

Se añadió a un embudo de separación de 125 mL, 50 mL de 1 - butanol equilibrado tomándolo de la porción superior del embudo de separación. Se transfirió la solución ácida que contiene el indicador al embudo y se agitó cuidadosamente para su extracción. La impureza violeta fue transferida a la fase orgánica.

Se transfirió la fase acuosa a otro embudo de separación, y se añadió 20 mL de 1 - butanol equilibrado y se extrajo nuevamente. Se repitió el procedimiento de extracción con tres porciones más de 10 mL de 1 - butanol equilibrado. Después de la extracción final, se filtró la fase ácida a través de un tapón de algodón en una fiola de 50 mL y se aforó con una solución de HCl 1 N. Este reactivo concentrado fue rojo amarillento.

Finalmente se transfirió a una fiola de 250 mL, 20 mL de solución purificada de pararosanilina, y luego se agregó 25 mL de ácido fosfórico 3 M y se aforó a 250 mL con agua desionizada. La solución fue estable durante 9 meses, y almacenado a 5 °C protegida de la luz.

b) Muestreo

La instalación del equipo tren de muestreo se llevó a cabo considerando la altura del suelo al equipo (aprox. 1.5 m), ubicación de lugares de libre circulación de aire, flujo eléctrico y dirección del viento. El muestreo se llevó a cabo en forma discontinua, tomando las muestras de aire por la mañana en el rango de entre las 10:00 a.m. - 12:00 p.m., se consideró las horas puntas de tráfico vehicular y la influencia de otros factores meteorológicos.

Para la toma de muestras, se empleó un volumen de 10 mL de solución captadora en el burbujeador, el cual se conectó por el lado de aspiración al sistema de filtración, orificio crítico o rotámetro y bomba de aspiración. Se seleccionó un periodo de captación de muestras de una hora a un flujo de aspiración constante de 0.5 L/min. Concluido el tiempo de captación, se retiró el burbujeador, protegiendo sus orificios de entrada y se colocó en un recipiente herméticamente cerrado, refrigerado y libre de la exposición de la luz, para su posterior análisis.

Asimismo se colocó una muestra blanco con las mismas condiciones ambientales que la muestra, se la mantuvo cerrada y sin burbujeo de aire ambiental.

c) Análisis de muestra y cálculos

Para el análisis, se agitaron las muestras y se transfirió una cantidad de 10 mL contenida en cada uno de los absorbedores en un matraz de 25 mL. Se agregó a cada matraz 1 mL de ácido sulfámico al 0.6 % y se le dejó reaccionar por 10 min. Seguidamente se pipeteo 2 mL de formaldehído al 0.2 % y luego 5 mL del reactivo de pararosanilina y se les aforó con agua desionizada recién hervida y enfriada a cada matraz, dejándolos reposar por 30 min. Transcurrido el tiempo, se hizo las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 547 nm.

Se determinó los microgramos totales de SO₂ de las soluciones muestreadas a partir de la recta de regresión que se obtuvo de la curva patrón.

Para el cálculo y reporte de la concentración de cada muestra se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = \frac{X \times 10^3 \times V_b}{V_t \times V_a}$$

dónde: X = ug de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, V_a = Vol. de la solución absorbente analizada en mL, V_b = Volumen total de la solución absorbente en mL (10 mL), V_t = Volumen total de aire durante toda la evaluación (30 L).

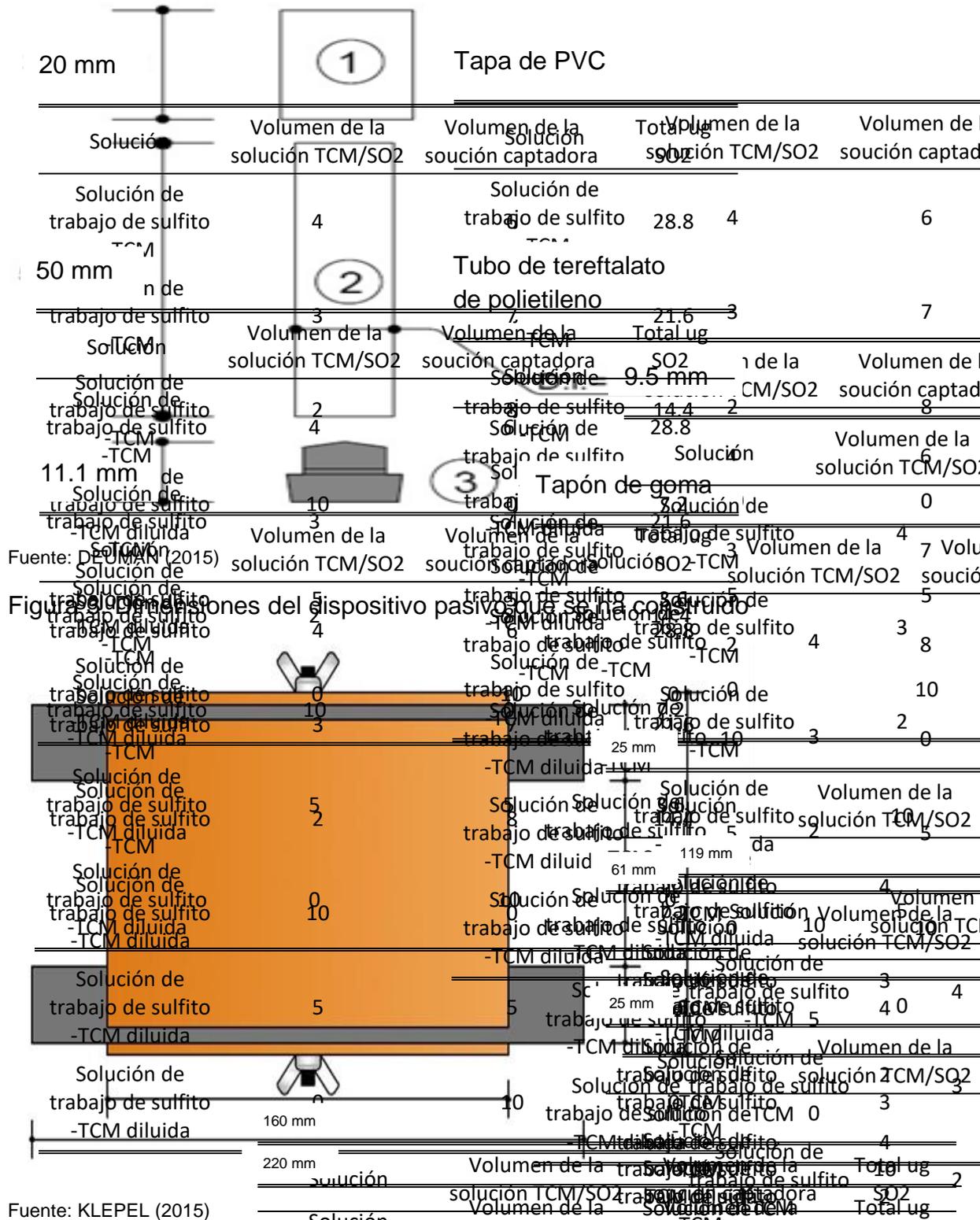
3.3.4.2. Determinación del SO₂ mediante el muestreo pasivo (tubo Palmes)

a) Preparación de soluciones

Se emplearon las mismas soluciones preparadas en la determinación de SO₂ por el método de tren de muestreo.

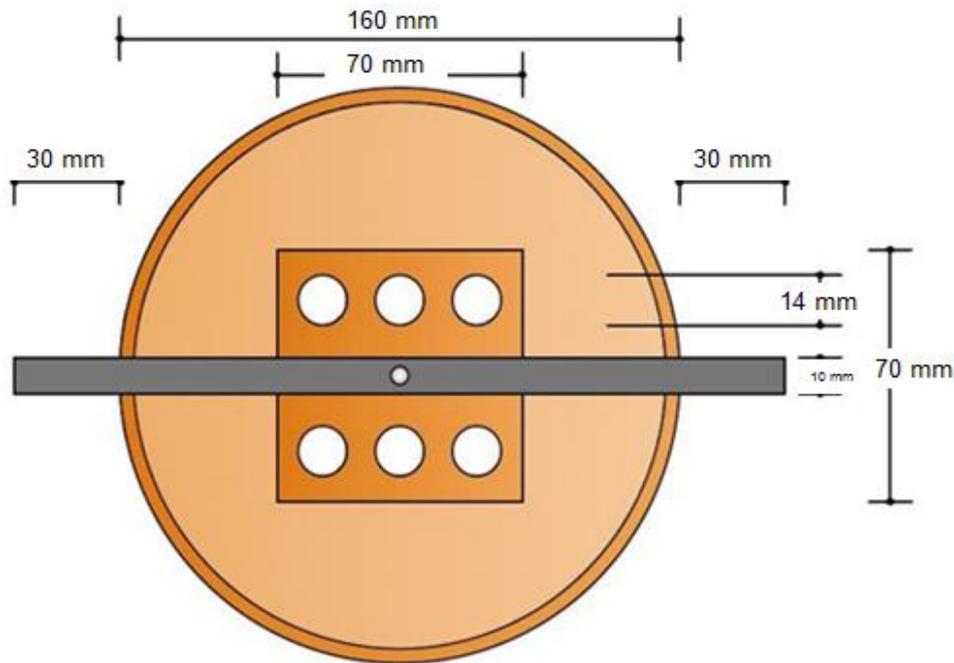
b) Muestreo

A partir de las dimensiones establecidas de acuerdo al modelo empleado por la empresa Deuman S.A.C (DEUMAN, 2015) para el muestreo pasivo (Figura 3), se construyeron los dispositivos pasivos tubos Palmes, asimismo para proteger los dispositivos de la lluvia y minimizar la influencia del viento, se construyó contenedores especiales (Figura 4 y 5), de acuerdo al modelo empleado por la empresa Klepel Consulting S.A.C. (KLEPEL, 2015).



Fuente: KLEPEL (2015)

Figura 4. Vista lateral del aparato pasivo que se ha construido para la captación de TCM/SO2.



Fuente: KLEPEL (2015)

Figura 5. Vista en planta del contenedor que se ha construido

La instalación de los dispositivos pasivos tipo tubo, se llevó a cabo considerando la altura del suelo a los mismos (aprox. 2.5 m), y accesibilidad hacia las viviendas. En cada vivienda se dejaron suspendidos seis dispositivos (3 muestras y 3 blancos) pasivos “tubos Palmes” en contenedores para su protección.

Para la toma de muestras, se impregnó los filtros de fibra de vidrio con solución de carbonato de potasio al 4 % mediante el siguiente procedimiento: Primero se lavó dos veces con agua destilada, luego tres veces con agua desionizada por un periodo de 15 min (se usó baño de ultrasonido), nuevamente se lavó con metanol por 15 min, haciendo uso del baño de ultrasonido, posteriormente se secó al vacío e impregnó con la solución captadora (12 h) y nuevamente se los secó al vacío.

El periodo de exposición fue de 30 días. Concluido el tiempo de exposición, se retiraron y taparon los dispositivos, colocándolos en bolsas herméticamente cerradas, refrigeradas y libre de la exposición de la luz, para su posterior análisis.

c) Análisis de muestra y Cálculos

Para el análisis, se destaparon los dispositivos, luego con una pinza se transfirieron los discos de papel filtro a un tubo de ensayo de 5 mL, seguidamente se lavaron mediante baño ultrasónico por 1 min y se transfirió una cantidad de 2 mL de la solución impregnada en un matraz de 25 mL.

A cada matraz se agregó 5 mL de solución de tetracloromercurato (TCM 0.04 M) y se dejó en reposo durante 20 min, luego se agregó 1 mL de ácido sulfámico al 0.6 % y se le dejó reaccionar por 10 min. Seguidamente se pipeteo 2 mL de formaldehído al 0.2 % y luego 5 mL del reactivo de pararosanilina y se les aforó con agua desionizada recién hervida y enfriada a cada matraz. Transcurrido el tiempo, se hizo las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 547 nm. Se empleó la misma curva patrón propuesta en el tren de muestreo para determinar los microgramos totales de SO₂ de las muestras.

Para el cálculo y reporte de la concentración de cada muestra se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = \frac{X \times 10^6}{S \times t \times 60},$$

dónde X = ug de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, S = Cociente de captación (mL/min), t =Tiempo total de exposición (h).

Para determinar el cociente de captación (S) se empleó la siguiente expresión:

$$S = \frac{D_T \times a}{L}$$

dónde,

D_T = coeficiente de difusión del gas (cm^2/min)

a = área de sección transversal (cm^2)

L = longitud del tubo (cm)

Para determinar el coeficiente de difusión (D_T) se tomó en cuenta que existe una dependencia de la temperatura, por ello se aplicó lo siguiente:

$$D_T = D_{298} (T)^{1.75} (298.15)^{-1.75}$$

dónde,

D_{298} = coeficiente de difusión de SO_2 ($0.134 \text{ cm}^2/\text{s}$)

T = promedio de temperatura en el periodo de muestreo (K)

3.3.4.3. Comparación estadística de los métodos de muestreo

Para esta actividad se comparó los resultados obtenidos por el método activo (tren de muestreo) y pasivo (tubo Palmes) de las cinco zonas de muestreo mediante el coeficiente de correlación (r) y determinación (r^2) obtenidos del análisis de regresión.

IV. RESULTADOS

4.1. Evaluación del desempeño de los métodos

4.1.1. Determinación de la longitud de onda óptima

En la Figura 6, se muestra el barrido espectral para la determinación del SO₂, proporcionándonos una longitud de onda de 547 nm.

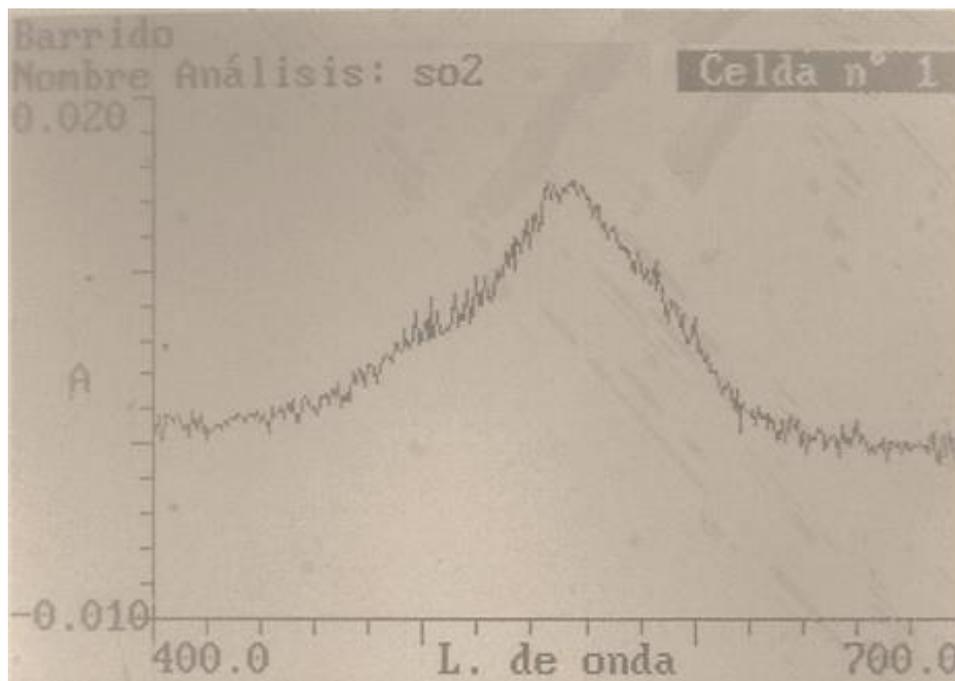


Figura 6. Barrido de la longitud de onda para determinar el SO₂

4.1.2. Determinación de la linealidad

En el Cuadro 11 del Anexo A se muestran los datos para determinar la linealidad. Realizado un análisis de varianza a un 5 % de nivel de significancia

se determinó que existe una relación lineal entre la concentración y la absorbancia en el rango de estudio de 0.13 – 1.06 ug SO₂/mL (Cuadro 17, del Anexo B). La Figura 7 muestra que la correlación es muy fuerte entre la variable dependiente (Absorbancia) y la variable independiente (Concentración de SO₂), mostrando una tendencia lineal con la ecuación $\text{Abs. corregida} = 0.02838 \text{ concentración SO}_2 + 0.002386$ y un valor de r^2 de 0.996.

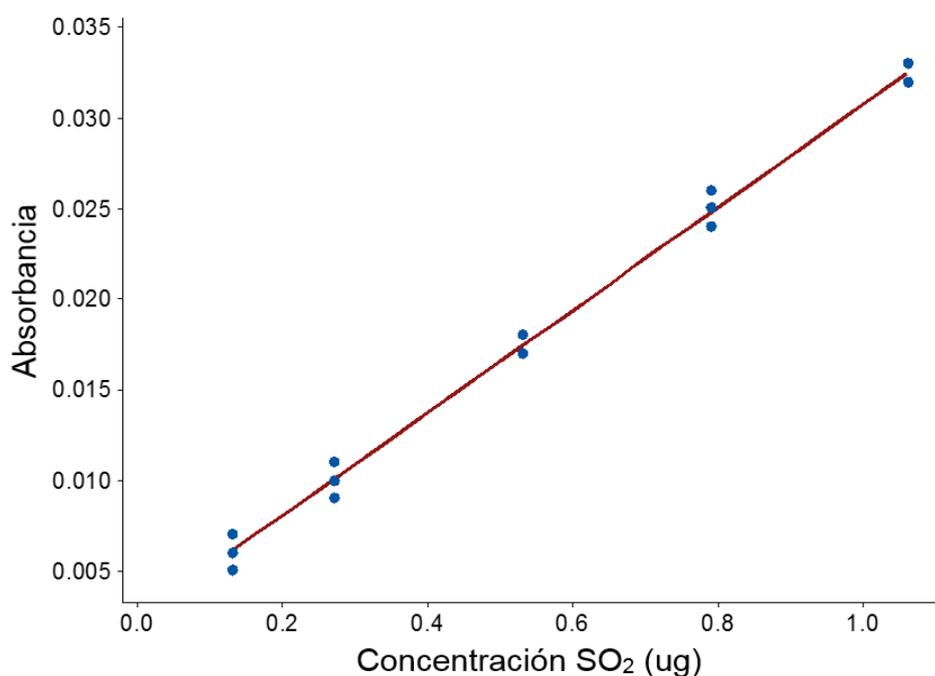


Figura 7. Absorbancia de muestras patrones por efecto de niveles de concentración de SO₂

En la Figura 8 y 9, se observa el comportamiento de los residuales, indicando que los datos de los residuales siguen una distribución normal ($P = 0.261$). Por otra parte la homogeneidad de varianza de los residuos son menores a 2, lo cual significa que las observaciones siguen la ecuación de regresión propuesta adecuadamente.

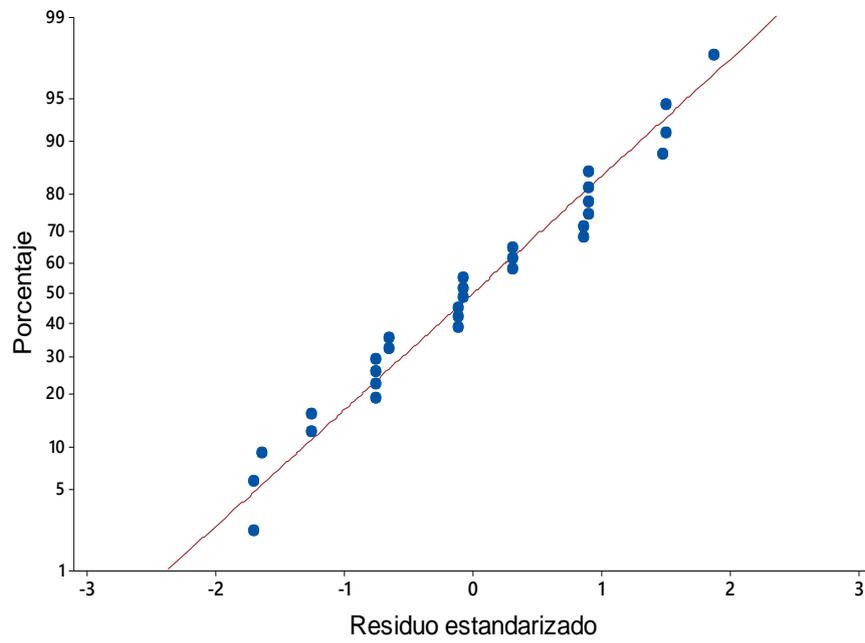


Figura 8. Probabilidad normal de residuales

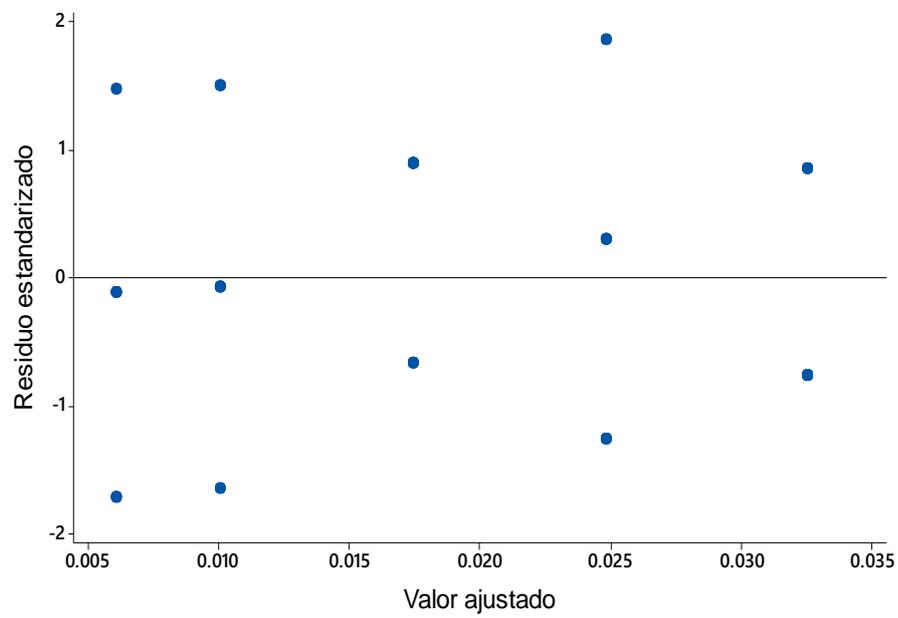


Figura 9. Homogeneidad de varianza de residuales

4.1.3. Determinación de la precisión

A) Repetibilidad

En el Cuadro 12 del Anexo A se muestran los datos para la determinación de la repetibilidad y precisión intermedia en tres niveles de concentración.

El Cuadro 7 presenta coeficientes de variación en los tres niveles de concentración inferiores a 6 % y los intervalos de confianza de cada nivel de concentración estudiado, indicando que el método aplicado es preciso y posee repetibilidad.

Cuadro 7. Análisis de repetibilidad

N°	Concentración promedio SO ₂ (ug) ± SD	Coeficiente de variación (%)	Intervalos de confianza al 95 % para la Concentración	
			Límite inferior	Límite superior
1	0.125 ± 0.007	5.9	0.122	0.1311
2	0.528 ± 0.008	1.5	0.526	0.531
3	1.059 ± 0.003	0.3	1.057	1.062

SD = Desviación estándar

B) Precisión intermedia

Realizado un análisis de homogeneidad de varianzas entre analistas para los tres niveles de concentración (0.13, 0.53 y 1.06 ug SO₂), se determinó que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las varianzas de ambos analistas, lo cual indica que las varianzas son estadísticamente iguales para cada nivel estudiado (Cuadro 18, 19 y 20 del Anexo B).

La Figura 10 muestra que la concentración media obtenida por el analista 1 es de 0.1249 ug/mL, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 0.1203 a 0.1304 ug/mL, y la concentración media de dióxido de azufre (SO₂) obtenida por el analista 2 es de 0.1266 ug/mL, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 0.1231 a 0.1302 ug/mL para el nivel 1.

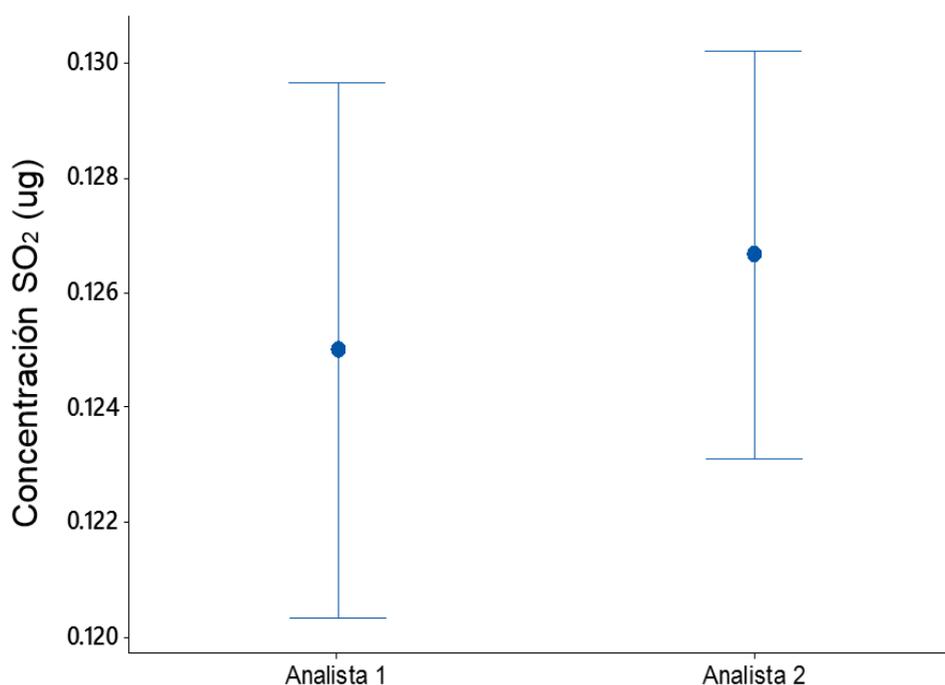


Figura 10. Intervalos de confianza del nivel 1 en ambos analistas

La Figura 11 muestra que la concentración media obtenida por el analista 1 es de 0.5285 ug/mL, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 0.5234 a 0.5337 ug/mL, y la concentración media de dióxido de azufre (SO₂) obtenida por el analista 2 es de 0.5278 ug/mL, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 0.5222 a 0.5334 ug/mL para el nivel 2.

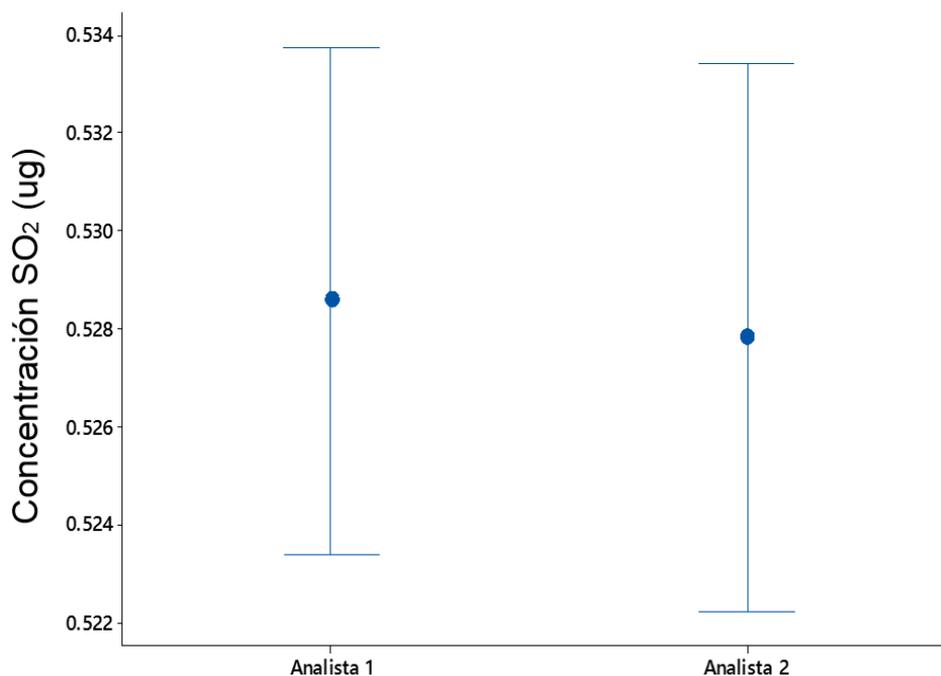


Figura 11. Intervalos de confianza del nivel 2 en ambos analistas

La Figura 12 muestra que la concentración media de dióxido de azufre (SO_2) obtenida por el analista 1 es de 1.0592 $\mu\text{g}/\text{mL}$, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 1.05733 a 1.06100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, y la concentración media de dióxido de azufre (SO_2) obtenida por el analista 2 es de 1.0599 $\mu\text{g}/\text{mL}$, con un intervalo de confianza de 95 % que se extiende de 1.05817 a 1.06166 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para el nivel 3.

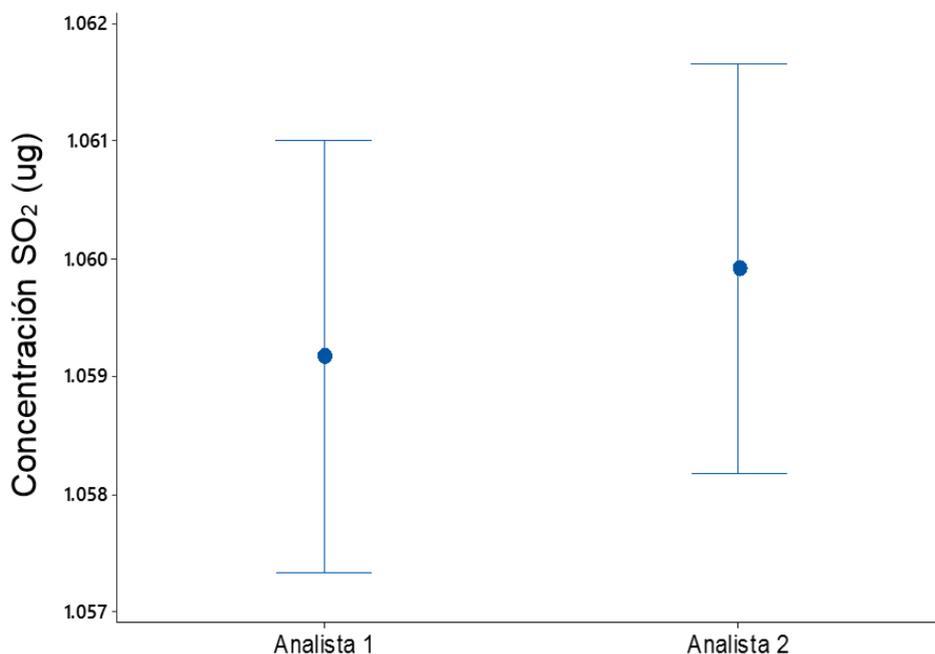


Figura 12. Intervalos de confianza del nivel 3 en ambos analistas

Realizado un análisis de homogeneidad de medias entre analistas para los tres niveles de concentración (0.13, 0.53 y 1.06 µg SO₂), se determinó que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de ambos analistas, lo cual indica que las medias son estadísticamente iguales para cada nivel estudiado (Cuadro 21, 22 y 23 del Anexo B).

C) Reproducibilidad

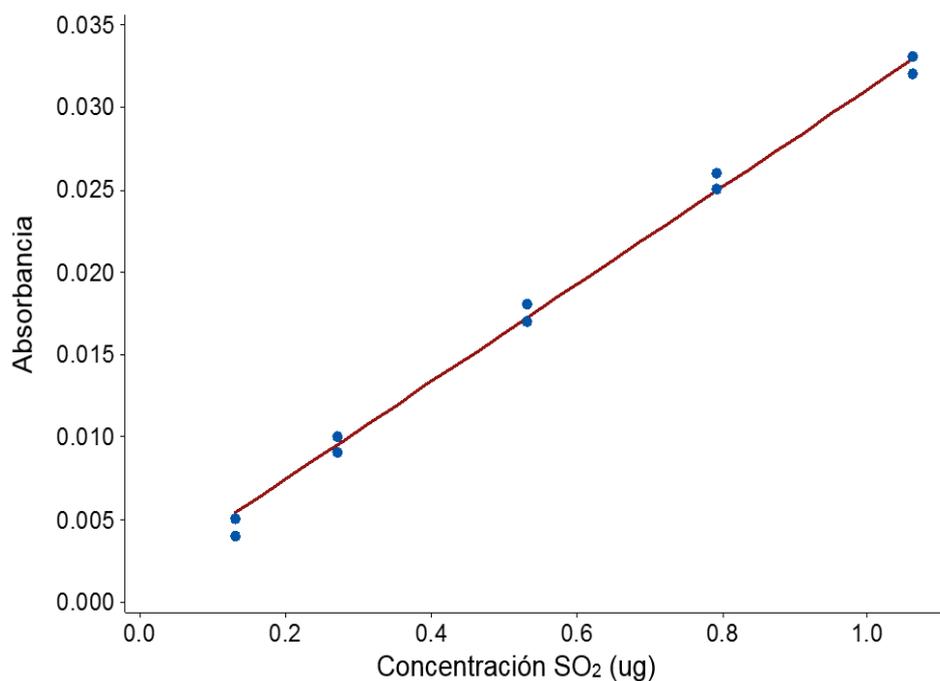
En el Cuadro 13 del Anexo A se muestran los datos para la determinación de la reproducibilidad en cinco niveles de concentración.

El Cuadro 8 presenta coeficientes de variación en los cinco niveles de concentración inferiores a 9 % y los intervalos de confianza de cada nivel de concentración estudiado, indicando que el método aplicado es preciso y posee reproducibilidad.

Cuadro 8. Análisis de reproducibilidad

N°	Concentración SO ₂ (ug)	Absorbancia promedio ± S	Coeficiente de variación (%)	Intervalos de confianza al 95 % para la Absorbancia	
				LI	LS
1	0.13	0.0048 ± 0.0004	8.4	0.0045	0.0051
2	0.27	0.0097 ± 0.0005	5.3	0.0093	0.0099
3	0.53	0.0177 ± 0.0005	2.9	0.0173	0.0179
4	0.79	0.0253 ± 0.0005	2.0	0.025	0.0256
5	1.06	0.0323 ± 0.0005	1.6	0.0320	0.0326

SD = Desviación estándar, LI = Límite inferior, LS = Límite superior

Figura 13. Absorbancia de muestras patrones de SO₂ reproducibles

La Figura 13 muestra que la correlación es muy fuerte entre la variable dependiente (Absorbancia) y la variable independiente (Concentración

de SO₂), mostrando una tendencia lineal con la ecuación Abs.corregida = 0.02958 concentración SO₂ + 0.001520 y un valor de r² de 0.996.

4.1.4. Determinación de la veracidad del método

En el Cuadro 12 del Anexo A se muestran los datos para la determinación de la veracidad en tres niveles de concentración.

Realizado un análisis de homogeneidad de medias entre el valor verdadero y el valor promedio de cada uno de los tres niveles de concentración, se determinó que las medias de SO₂ son estadísticamente iguales a los valores convencionalmente verdaderos de 0.13, 0.53 y 1.06 ug de SO₂; por lo tanto el método FIF-19029417 implementado para determinar dióxido de azufre (SO₂) en aires es veraz en los tres niveles estudiados (Cuadro 24, 25 y 26 del Anexo B).

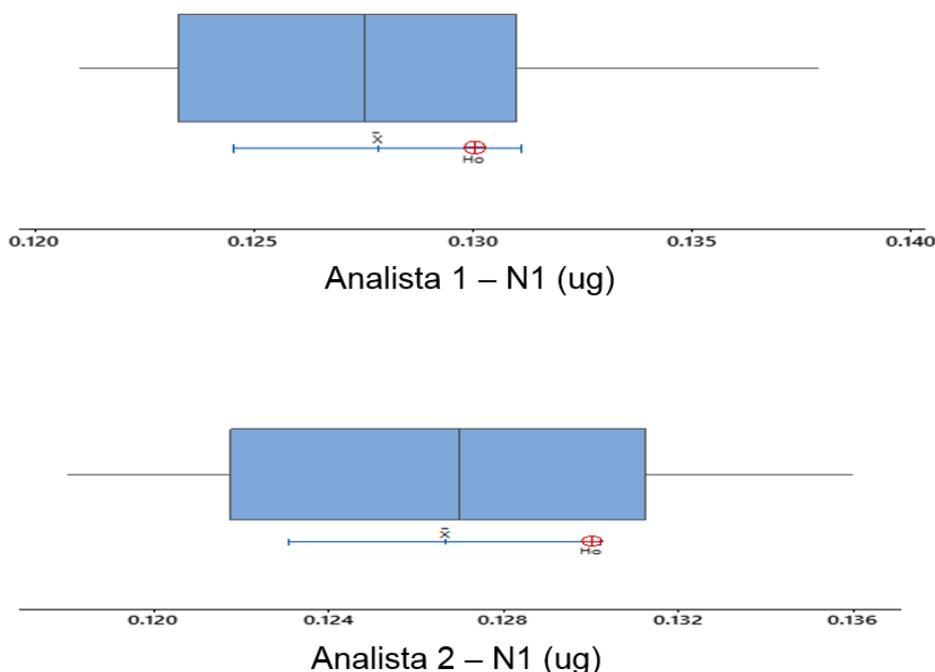


Figura 14. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 1

La Figura 14 muestra que los valores de las medias y H_0 en ambos analistas se encuentran en el intervalo de confianza de 95 %, indicando de esta manera que las muestras de concentraciones del nivel 1 son estadísticamente iguales al valor verdadero de H_0 (0.13 ug de SO_2).

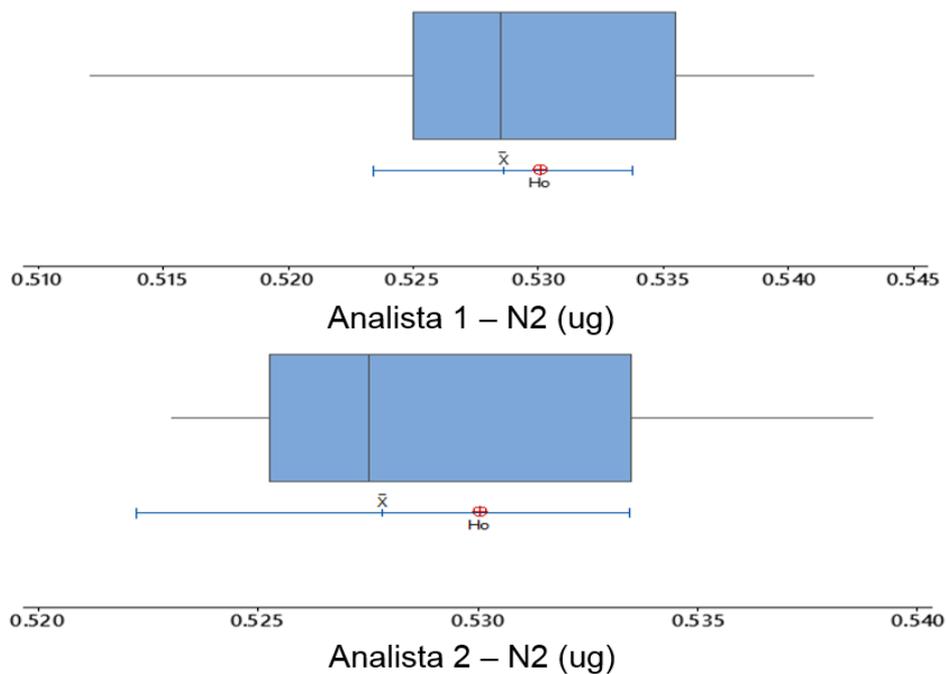


Figura 15. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 2

La Figura 15 muestra que los valores de las medias y H_0 en ambos analistas se encuentran en el intervalo de confianza de 95 %, indicando de esta manera que las muestras de concentraciones del nivel 2 son estadísticamente iguales al valor verdadero de H_0 (0.53 ug de SO_2).

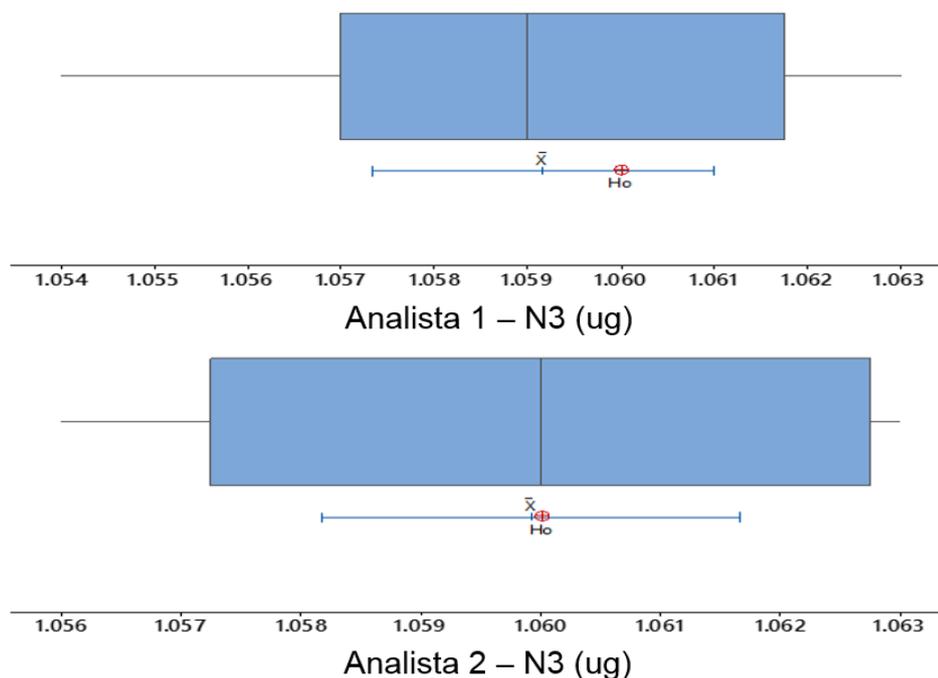


Figura 16. Representación del diagrama de cajas de la prueba T de una muestra del nivel 3

La Figura 16 muestra que los valores de las medias y H_0 en ambos analistas se encuentran en el intervalo de confianza de 95 %, indicando de esta manera que las muestras de concentraciones del nivel 3 son estadísticamente iguales al valor verdadero de H_0 (1.06 ug de SO_2).

4.1.5. Determinación de la sensibilidad del método

En el Cuadro 9 se observa los resultados de las concentraciones de SO_2 analizados con 7 repeticiones en 3 días, además se observa los promedios de cada concentración y desviación estándar. Habiendo calculado la desviación estándar promedio de los tres días igual a 0.009, se determinó el LD y LC, obteniéndose como límite de detección (LD) = 0.028 ug ó 0.933 ug/m³ y límite de cuantificación (LC) = 0.093 ug ó 3.100 ug/m³.

Cuadro 9. Análisis de sensibilidad

18/11/2015		19/11/2015		20/11/2015	
Abs	Concentración (ug)	Abs	Concentración (ug)	Abs	Concentración (ug)
0.002	0.063	0.002	0.063	0.002	0.063
0.002	0.063	0.001	0.028	0.002	0.063
0.002	0.063	0.002	0.063	0.002	0.063
0.002	0.063	0.002	0.063	0.002	0.063
0.002	0.063	0.002	0.063	0.003	0.099
0.001	0.028	0.002	0.063	0.002	0.063
0.002	0.063	0.002	0.063	0.002	0.063
X	0.058	X	0.058	X	0.068
SD	0.0010	S	0.010	S	0.008

Abs= Absorbancia, X = Promedio, SD = Desviación estándar

4.1.6. Determinación de la robustez

En el Cuadro 15 y 16 del Anexo A se muestran los datos respectivos para la determinación de robustez de los métodos.

Realizado un análisis de homogeneidad de medias entre el T1 y T2 para las cinco zonas de estudio, se determinó que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de T1 y T2, por lo que la longitud de onda, volumen de solución captadora, tiempo y flujo de captación no son influyentes en la determinación de SO₂ y por ende el método es robusto para los factores indicados en la toma de muestra por tren de muestreo en las cinco zonas de estudio (Cuadro 27, 28, 29, 30 y 31 del Anexo B).

Realizado un análisis de homogeneidad de medias entre el T1/CCK y T2/TEA para las cinco zonas de estudio, se determinó que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de T1/CCK y T2/TEA, por lo que

las soluciones de impregnación, la longitud de onda, tiempo de muestreo y número de filtros no son influyentes en la determinación de SO₂ y por ende el método es robusto para los factores indicados en la toma de muestra por tubos Palmes en las cinco zonas de estudio (Cuadro 32, 33, 34, 35 y 36 del Anexo B).

4.2. Proposición de los métodos modificados

A continuación, se muestra la propuesta resumida del protocolo del método FIF-19029417 para determinar SO₂ en el aire de la ciudad de Tingo María.

Método FIF-19029417. Determinación de dióxido de azufre (SO₂) en el aire

I. Descripción del método

Ítem 1.1, 1.2 y 1.3 (Anexo C)

1.4. Procedimiento de muestreo

1.4.1. Muestreo activo (tren de muestreo): Agregar 10 mL de solución absorbente en el burbujeador, y seleccionar un periodo de captación de muestra de una hora a un flujo de aspiración constante de 0.5 L/min.

1.4.2. Muestreo pasivo (tubo Palmes): Impregnar con solución de carbonato de potasio al 4 % los filtros de fibra de vidrio de diámetro de 1.10 cm de acuerdo a los procedimientos descritos en el ítem 1.4.2. del Anexo C. Seleccionar un periodo de captación de 30 días.

1.5. Procedimiento de análisis de muestras

1.5.1. Análisis de muestra (tren de muestreo): Para el análisis, agitar la muestra y transferir una cantidad de 10 mL de la solución en un matraz de 25 mL. Luego se les agregará otras soluciones para el desarrollo del color

como se describe en el ítem 1.5.1. del Anexo C. Leer la absorbancia a la longitud de onda seleccionada (547 nm).

1.5.2. Análisis de muestra (tubo Palmes): Para el análisis, se destaparán los dispositivos, luego con una pinza se transfiere los discos de papel filtro a un tubo de ensayo de 5 mL, seguidamente lavarlos por baño ultrasónico por 1 minuto y transferir una cantidad de 2 mL de la solución impregnada en una matraz de 25 mL. Finalmente se les agrega otras soluciones para el desarrollo del color como se describe en el ítem 1.5.2. del Anexo C. Leer la absorbancia a la longitud de onda seleccionada (547 nm).

1.6. Calibración analítica y cálculos

1.6.1. Elaborar una curva patrón con volúmenes de 0.25, 0.50, 1, 1.50 y 2 mL de solución sulfito - TCM y aforarlos a 10 mL con la solución TCM, luego se les agregará otras soluciones para eliminar interferencias como se describe en el Anexo C.

1.6.2. Cálculo para determinar SO₂ por tren de muestreo: Conocida la cantidad en ug de SO₂ contenidos en la muestra, a partir de la recta de regresión, la concentración en el aire es: $\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = (X \times 10^3 \times V_b)/(V_t \times V_a)$; donde X = ug de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, V_a = Vol. De la solución absorbente analizada en mL, V_b = Volumen total de la solución absorbente en mL (10 mL), V_t = Volumen total de aire evaluado.

1.6.3. Cálculo para determinar SO₂ por tubos Palmes: Conocida la cantidad en ug de SO₂ contenidos en la muestra, a partir de la recta de regresión, la concentración en el aire es: $\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = (X \times 10^6/S \times t \times 60)$; donde X = ug

de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, S = Cociente de captación (mL/min),
t =Tiempo total de exposición (h).

4.3. Determinación del grado de correlación entre métodos

4.3.1. Determinación de la concentración de SO₂

Para la determinación del grado de correlación entre el método modificado de muestreo pasivo y activo se determinó las concentraciones promedio mensuales de SO₂ para cada mes evaluado (Cuadro 10) de cada uno de los métodos de muestreo empleados.

Cuadro 10. Concentraciones de SO₂ por muestreo activo y pasivo

Zonas de monitoreo	Concentración de SO ₂ (ug/m ³)									
	Enero		Febrero		Marzo		Abril		Mayo	
	Tren	Tubos	Tren	Tubos	Tren	Tubos	Tren	Tubos	Tren	Tubos
Tabladillo (UNAS)	4.09	3.82	3.62	3.15	3.74	3.48	4.36	4.14	4.74	4.54
Av. Universitaria km. 1.5	5.95	5.86	6.69	6.22	6.62	6.55	6.17	5.83	6.75	6.25
Av. Amazonas	7.34	7.22	6.95	6.90	7.98	7.91	8.95	8.20	7.96	7.97
Av. Alameda Perú	7.71	6.88	7.31	6.90	7.66	7.57	8.53	7.86	8.85	8.31
Av. Raymondi	8.84	8.24	8.00	7.92	8.90	8.59	9.83	9.55	10.17	10.03

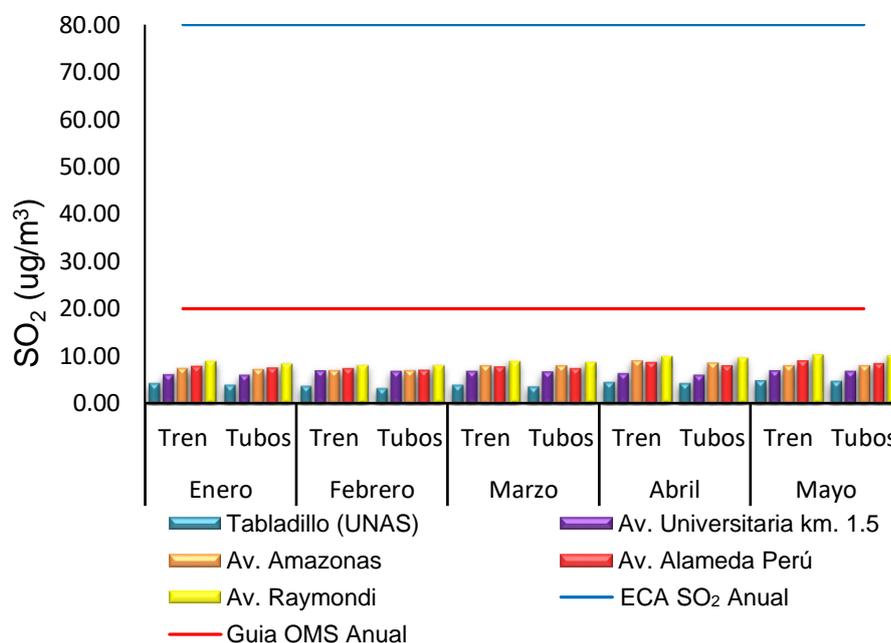


Figura 17. Distribución de niveles de SO₂ en las zonas de monitoreo

La Figura 17 muestra la distribución de los promedios mensuales de los niveles de SO₂ en las zonas de estudio mediante el método activo y pasivo encontrándose muy por debajo del límite establecido por los estándares de calidad ambiental para el dióxido de azufre en el aire de 80 ug/m³ y la guía OMS anual de 20 ug/m³, asimismo se observa que las mayores concentraciones en los cinco meses se presenta en la Av. Raymondi, con un máximo de 10.17 y 10.03 ug/m³ en el mes de mayo en ambos métodos, seguido de la Av. Alameda Perú, Av. Amazonas, Av. Universitaria y con menores concentraciones se presentó en el tabladillo (UNAS) con un máximo de 4.74 y 4.54 ug/m³ en el mes de mayo en ambos métodos.

4.3.2. Comparación estadística de los métodos de muestreo

Los resultados de las concentraciones de SO_2 de la ciudad de Tingo María obtenidos por ambos métodos de muestreo, fueron evaluados mediante la correlación entre ambos métodos para su comparación.

A) Análisis de regresión para la zona de tabladillo

En el estudio de concentraciones de dióxido de azufre (SO_2) en el aire de la zona de tabladillo (UNAS) usando captadores pasivos y activos, se comparó los datos obtenidos realizando el análisis de regresión (Figura 18), encontrándose un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.98 y coeficiente de correlación (r) igual a 0.99, lo cual indica que hay relación relativamente fuerte entre los métodos.

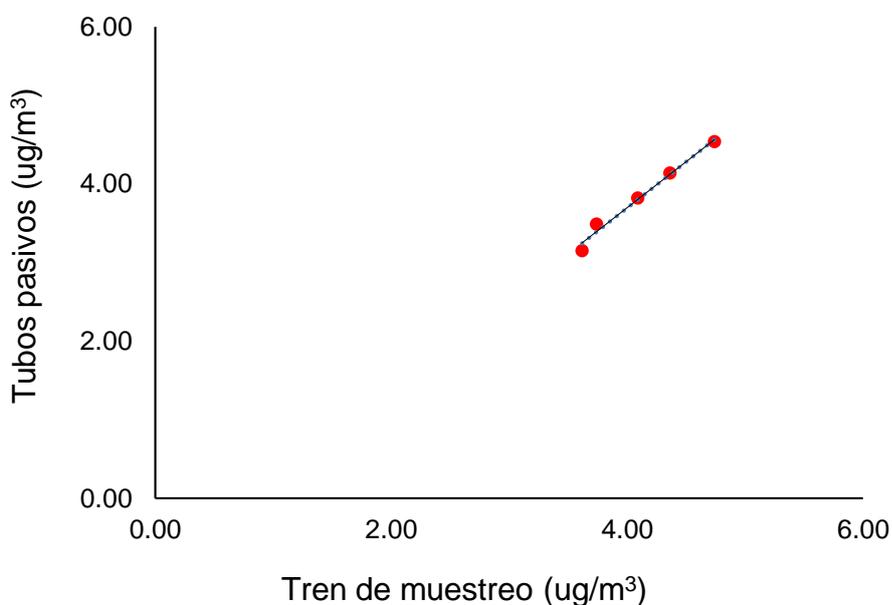


Figura 18. Comparación de concentraciones de SO_2 por muestreo activo y pasivo en la zona de tabladillo (UNAS)

B) Análisis de regresión para la zona Av. Universitaria km. 1.5

En el estudio de concentraciones de dióxido de azufre (SO₂) en el aire de la zona de Av. Universitaria km. 1.5 usando captadores pasivos y activos, se comparó los datos obtenidos realizando el análisis de regresión (Figura 19), encontrándose un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.93 y coeficiente de correlación (r) igual a 0.96, lo cual indica que hay relación relativamente fuerte entre los métodos.

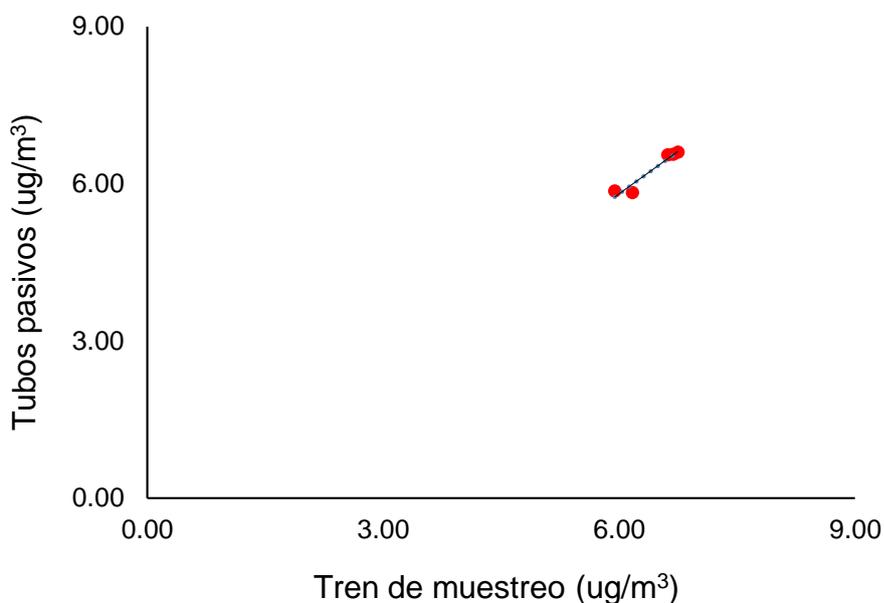


Figura 19. Comparación de concentraciones de SO₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Universitaria km. 1.5

C) Análisis de regresión para la zona Av. Amazonas

En el estudio de concentraciones de dióxido de azufre (SO₂) en el aire de la zona Av. Amazonas usando captadores pasivos y activos, se comparó

los datos obtenidos realizando el análisis de regresión (Figura 20), encontrándose un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.97 y coeficiente de correlación (r) igual a 0.99, lo cual indica que hay relación relativamente fuerte entre los métodos.

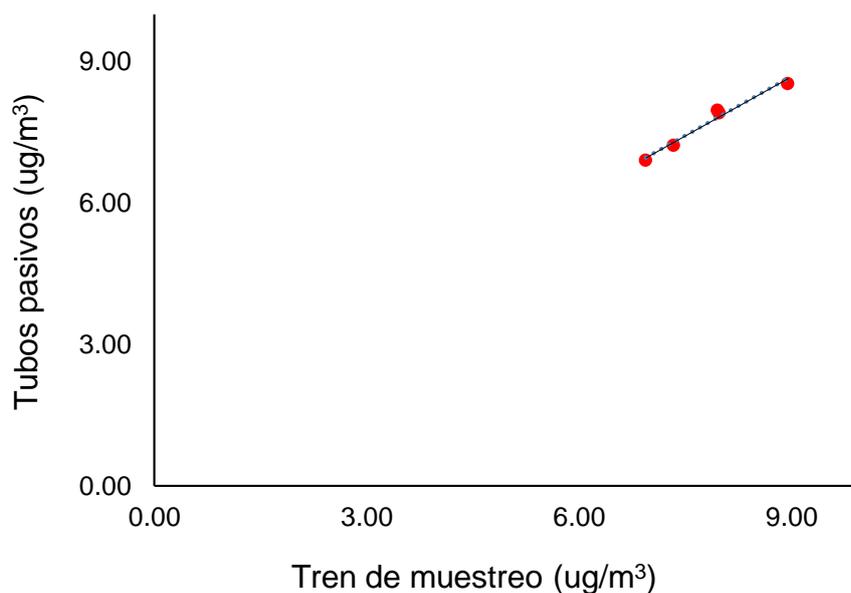


Figura 20. Comparación de concentraciones de SO_2 por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Amazonas

D) Análisis de regresión para la zona Av. Alameda Perú

En el estudio de concentraciones de dióxido de azufre (SO_2) en el aire de la zona Av. Alameda Perú usando captadores pasivos y activos, se comparó los datos obtenidos realizando el análisis de regresión (Figura 21), encontrándose un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.97 y coeficiente de

correlación (r) igual a 0.98, lo cual indica que hay relación relativamente fuerte entre los métodos.

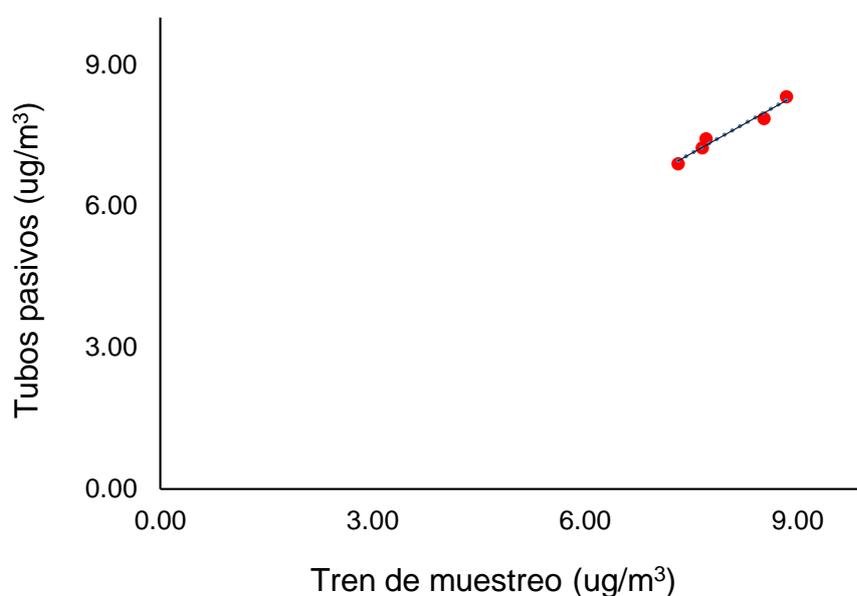


Figura 21. Comparación de concentraciones de SO_2 por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Alameda Perú

E) Análisis de regresión para la zona Av. Raymondi

En el estudio de concentraciones de dióxido de azufre (SO_2) en el aire de la zona Av. Raymondi usando captadores pasivos y activos, se comparó los datos obtenidos realizando el análisis de regresión (Figura 22), encontrándose un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.95 y coeficiente de correlación (r) igual a 0.97, lo cual indica que hay relación relativamente fuerte entre los métodos.

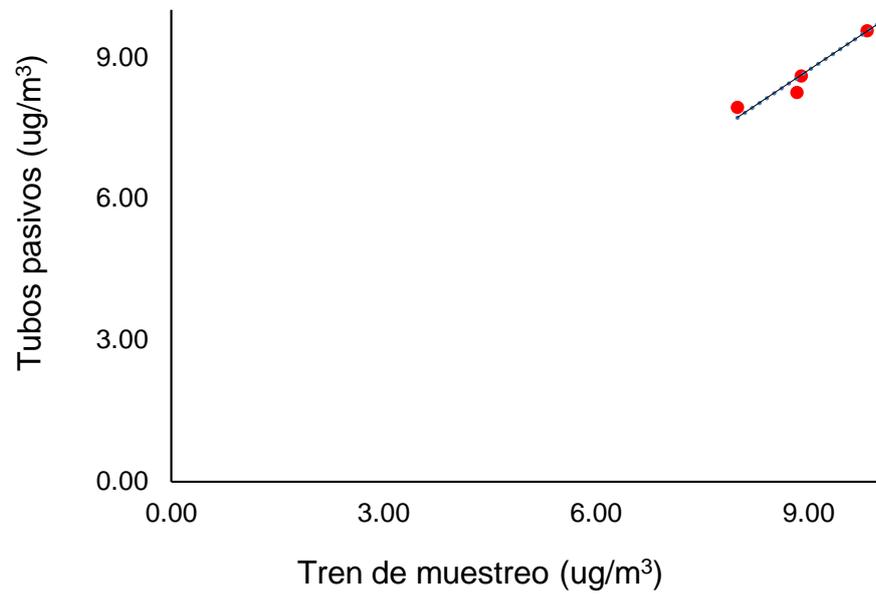


Figura 22. Comparación de concentraciones de SO₂ por muestreo activo y pasivo en la zona Av. Raymondi

V. DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación del desempeño de los métodos, se determinó que la longitud de onda óptima se obtuvo en 547 nm con niveles máximos de concentración del analito en estudio, este valor tal como menciona HERNANDEZ y GONZALES (2002), indica que el valor de longitud de onda al que el compuesto obtiene una mayor absorbancia presenta una mejor sensibilidad en su cuantificación. Para la linealidad el coeficiente de correlación del método fue de 0.998, indicando la existencia de una correlación positiva casi perfecta, referente a esto GUTIERREZ y DE LA VARA (2008) señala que al ser esta cercana a 1, no existe variabilidad significativa entre las variables. Por tanto la curva de calibración realizada entre la absorbancia como variable dependiente y la concentración de SO₂ como variable independiente, resultó ser lineal en el intervalo de concentraciones comprendidas entre 0.13 y 1.06 ug.

En cuanto a la precisión del método se evaluó por medio de la repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad las cuales presentaron coeficientes de variación en cada grupo de datos para la repetibilidad y reproducibilidad inferiores al 11 % mostrando que el método cumple con lo establecido por la AOAC (2001); por otro lado la precisión intermedia obtuvo

grupos homogéneos en sus medias y varianzas obtenidas por distintos analistas tal como lo menciona BOQUE *et al.* (2002) para el cumplimiento de la misma.

En la determinación de la veracidad mediante la prueba T de una muestra, se obtuvo en los tres niveles de concentración valor $P > 0.05$ lo que indica que no hay diferencias significativas en las medias existiendo de esta manera una homogeneidad con el valor convencionalmente verdadero tal como lo señala BENNETT *et al.* (2011).

Los resultados de límite de detección y cuantificación nos indican que el método para determinar SO_2 es capaz de cuantificar de manera confiable cantidades mínimas ($\text{LD} = .028 \text{ ug}$ ó 0.933 ug/m^3 y $\text{LC} = .093 \text{ ug}$ ó 3.100 ug/m^3) de este compuesto tal como lo describe IUPAC (2002).

En cuanto a la determinación de la robustez del método los factores evaluados para el tren de muestreo fueron longitud de onda, volumen de solución captadora, flujo de aire y tiempo de captación y para los tubos Palmes fueron longitud de onda, soluciones de impregnación, tiempo de exposición y número de filtros, presentando en sus análisis de prueba T de dos muestra valor $P > 0.05$, indicando de tal forma que dichas variables no son influyentes en la determinación de SO_2 , y por ende los métodos son robustos, en referencia a lo señalado AEFI (2001) menciona que mientras más resistente es el método ante el cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones, nos proporciona una indicación de su confiabilidad durante su normal uso.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación del desempeño de los métodos, se propuso el método FIF-19029417 para la

determinación del SO₂ mediante espectrofotometría visible conforme a lo señalado en la NTP – ISO/IEC 1725 (2006).

Los resultados en la determinación de SO₂, se encontró que los mayores niveles de SO₂ se presentaron en la zona céntrica de la ciudad de Tingo María (Av. Raymondi, Av. Alameda Perú y Av. Amazonas), al respecto OMS (2006) señala que este incremento está asociado durante la quema de combustibles fósiles de baja calidad provenientes de la actividad vehicular y actividades comerciales (restaurants, panaderías y carpinterías). Por otro lado las zonas de estudio ubicadas en el extremo sur (Av. Universitaria y tabladillo) reportaron menores concentraciones de SO₂ caracterizándose por una menor actividad vehicular y comercial en comparación con las actividades que se presentan en el centro de la ciudad, asimismo los resultados del estudio de la calidad del aire en Lima y Callao determinó que el parque automotor es la principal fuente de contaminación atmosférica en dióxido de azufre tal como lo señala CABRERA *et al.* (2010).

Además QUISPE *et al.* (2014) menciona en su análisis de calidad del aire en la ciudad de Tingo María, que los niveles de SO₂ se encuentran por debajo del estándar de calidad ambiental, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio. Por otro lado señala que la determinación de los niveles de contaminación atmosférica mediante el uso de líquenes como bioindicadores para la Av, Raimondi, Av. Alameda Perú y Av. Amazonas presentó niveles de contaminación atmosférica moderada debido a la presencia de mayor flujo vehicular, al respecto DIGESA (2009) en su estudio sobre la calidad del aire del Perú realizado en el año 2006 al 2009, señala que los

promedios anuales de dióxido de azufre superaron el lineamiento anual del estándar de calidad ambiental y la OMS.

También se observa que en las zonas de estudio los niveles de SO₂ medidos con el método pasivo (tubo Palmes) siguen las mismas tendencias que los valores registrados con el método activo (tren de muestreo), aunque en general el método pasivo suele infravalorar los niveles de SO₂. Por consiguiente, las rectas de correlación obtenidas en las cinco zonas muestreadas durante el periodo de evaluación presentan coeficientes de determinación y correlación mayores a 0.90 indicando la existencia de una relación relativamente fuerte entre ambos métodos, estos resultados son consistentes con los descritos por GALAN *et al.* (2001) en su estudio realizado en la comunidad de Madrid con los mismas metodologías de muestreo, obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0.94, indicando una excelente correlación entre el captador pasivo y captador activo. Por otro lado BERNARD *et al.* (2005) en su estudio realizado en Montpellier (Francia) con captadores basados en el mismo principio químico obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0.90 indicando la correlación entre el método pasivo y el método activo.

En esta investigación se demuestra que el método FIF-19029417 utilizado puede ser fácilmente ejecutado con espectrofotometría de luz visible y validado para su reproducibilidad de uso cotidiano en este tipo de evaluación de concentración variable del gas SO₂.

VI. CONCLUSIONES

1. El método propuesto FIF-19029417 para determinar SO₂ en el aire por espectrofotometría visible a una longitud de onda de 547 nm, obtuvo un desempeño lineal, preciso, veraz, sensible y robusto.
2. Se presenta la propuesta del protocolo de un método de ensayo modificado, según el desempeño evaluado para cada método, la cual permitió determinar SO₂ en el aire.
3. Los valores de SO₂ obtenidos por ambos métodos presentaron excelentes correlaciones ($r^2 > 0.90$); asimismo los métodos de muestreo pasivo y activo presentaron niveles promedios mensuales de SO₂ muy por debajo del límite establecido por los ECAs y la guía OMS.

VII. RECOMENDACIONES

1. Evaluar las normativas o reglamentos que estén alineados a los métodos de ensayos a modificar o implementar con el fin de seleccionar un método adecuado, tales así que pueda cumplir con los requisitos reglamentarios.
2. Verificar los equipos, instrumentos de laboratorio y el grado de pureza de los reactivos a emplear para garantizar que los resultados sean confiables.
3. Realizar ensayos experimentales de las interferencias producidas en el muestreo de SO_2 con fines de minimizar los errores en las concentraciones de la misma.
4. Realizar un trabajo experimental de la comparación de las concentraciones obtenidas por el uso de los dispositivos pasivos construidos para el muestreo de dióxido de azufre, frente a la aplicación de algún dispositivo pasivo estandarizado.

VIII. ABSTRACT

In urban zones, atmospheric contamination is one of the principal environmental problems. Currently, the city of Tingo Maria, Huánuco, Peru, is lacking in information, which is the purpose of this research; to evaluate two modified methods for determining sulfur dioxide (SO₂) levels. Sampling was done in five representative zones of Tingo Maria using train sampling and Palmes tubes. The analysis took place in the Amazon Center of Biotechnology Research's laboratory at the National Agrarian University of the Jungle; located in the Leoncio Prado province, Rupa Rupa district, Huánuco department. The results indicate that the method is linear ($r^2 = 0.996$), precise (CV < 11 %), true (P value > 0.05) in the interval of concentrations studied, sensitive (LD = 0.028 ug or 0.933 ug/m³ and LC = 0.93 ug o 3.100 ug/m³) and robust (P value > 0.05) for the factors evaluated in both methods. Using the performance results of the method, the proposition FIF 19029417 was created in order to determine the SO₂ by using visible spectrophotometry in accordance with the indications in the PTS – ISO/IEC 1725 (2006). On the other hand, while determining the SO₂, it was observed that the levels of SO₂ in the zones studied were far below the established limit for the ECAs (acronym in Spanish) (80 ug/m³) and the guide OMS (acronym in Spanish) (20 ug/m³). Finally, the concentrations obtained by using the passive capturer vs. the active capturer, provided excellent correlations between both sampling methods ($r^2 \geq 0.90$).

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEFI. 2001. Validación de métodos analíticos y control de calidad. p. 22 – 25.
- ALBERT, L. 1995. La contaminación y sus efectos en la salud y el ambiente. DF, México. Mc Graw-Hill. 52 p.
- AOAC. 2001. Procedimientos de estudio para la validación de métodos químicos oficiales. 10 ed. p. 40 – 41.
- ATM-E-ED-07. 2011. Evaluación de las emisiones difusas mediante la utilización de captadores pasivos. 19 p.
- BEDOYA, F. 2009. Homologación de métodos de análisis físico-químicos empleados en Postobón S.A. para materias primas y producto terminado y validación del método para la determinación de grados brix. Medellín, Colombia. p. 15 – 17.
- BENNETT, F., BRIGGS, W., TRIOLA, M. 2011. Razonamiento estadístico. México, D.F. p. 4 – 6.
- BERNARD, N., GERBER, M., ASTRE, C. 2005. Medición de SO₂ con muestreadores pasivos y activos: validación y uso para la evaluación de la contaminación por SO₂ en Montpellier, Francia. Environmental Science y Technology, 33(2): 217 - 22
- BOQUE, R., MAROTO, A., RIUS, F. 2002. Validación de métodos analíticos: Grasas y aceites. p. 128 – 143.

- BROWN, R. 2002. General principles of diffusive sampling: Proceedings of international measuring air pollutants by diffusive sampling, in Montpellier, France. Joint Research Centre, 20(3): 21 – 30.
- CABRERA, C., MALDONADO, M., ARÉVALO, W., PACHECO, R. 2010. Calidad del aire mediante el uso de gas natural en Lima y Callao. [En línea]: CALIDDA, (www.calidda.com.pe/documentos/aire.pdf, documentos, 05 de febrero del 2017).
- CAMPOS, V., CRUZ, L., GODOI, R. 2010. Development and validation of passive samplers for atmospheric of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical area. Microchemical Journal, 96(3): 132-138.
- CAMARO, M., CATALA, V., OLMOS, P. 2013. Validación y verificación analítica de los métodos instrumentales y microbiológicos: Precisión. Definición de precisión [En línea]: SEIMC, (www.seimc.org/contenidos/documentoscientificos/procedimientosmicrobiologia/seimc-procedimientoinstrumental48.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- CASADO, E., DURAN, P., PAREDES, A. 2012. Operaciones básicas de laboratorio. Madrid. 7 p.
- DEUMAN SAC. 2015. DEUMAN, [En línea]: (www.deuman.com/dispositivospasivostubos/featured/, documentos, 01 de enero del 2015).
- DIGESA, D. 2005. Protocolo de monitoreo de la calidad del aire y gestión de los datos. Procedimientos de monitoreo [En línea]: DIGESA, (www.digesa.sld.pe/norma_consult/protocolo_calidad_de_aire.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).

- DIGESA, D. 2009. Estudio de la calidad del aire de la ciudad de Lima Metropolitana. [En línea]: DIGESA, (www.digesa.sld.pe/aire/pdf/ecal2009.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- EL PERUANO. 2001. Reglamento de los estándares nacionales de la calidad ambiental de aire D.S. N° 074. MINAM, [En línea]: MINAM, (www.minam.gob.pe/dmdocuments/ds_074_2001.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- EL PERUANO. 2005. LEY N° 18611 Ley general del ambiente. MINAM [En línea]: MINAM, (www.minam.gob.pe/dmdocuments/Ley_18611.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- EL PERUANO. 2008. Estándares nacionales de la calidad ambiental de aire D.S. N° 003. MINAM, [En línea]: MINAM, (www.minam.gob.pe/dmdocuments/ds_003_2008.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- EPA, E. 2010. Determination of mass concentration of sulfur dioxide in the atmosphere: Method Pararosaniline. 32 p.
- EURACHEM, O. 2005. Métodos analíticos adecuados a su propósito Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. 2 ed. México. 129 p.
- FLORIA, P. 2007. Gestión de la higiene industrial en la empresa. Madrid, España. 20 p.
- GALAN, D., FERNANDEZ, R., DIAZ., E. 2001. Estudio de las concentraciones superficiales de NO₂, SO₂ y O₃ en la atmosfera de la comunidad de Madrid mediante muestreadores pasivos y activos. Revista de salud ambiental, 1(1): 20 – 29.

- GALLEGO, A., GONZALES, I., SANCHEZ, B. 2012. Contaminación atmosférica. Madrid. p. 16 – 22.
- GUTIERREZ, H., DE LA VARA, R. 2008. Análisis y diseño de experimentos. México, D.F. Mac Graw Hill. p. 120.
- HERNANDEZ, L., GONZALES, C. 2002. Introducción al análisis instrumental. Barcelona, España. 45 p.
- ISPCH. 2010. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. 1 ed. Santiago, Chile. 70 p.
- IUPAC. 2002. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. Gran Bretaña. p. 79 – 83.
- KLEPEL SAC. 2015. KLEPEL, [En línea]: (www.klepel.ch/tubospasivosycontenedores.php, documentos, 01 de enero del 2015).
- LOJA, C; ORDOÑEZ, T. 2011. Monitoreo y Simulación de la Calidad de Aire en la ciudad de cuenca. [En línea]: DSPACE, (http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/697/3/Capitulo_1_Monitoreo_y_simulacion_de_la_calidad_de_aire_en_la_Ciudad_de_Cuenca.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- MANAHAN, S. 2007. Introducción a la química ambiental. 2 ed. México. Editorial Reverté. 760 p.
- MARTINEZ, E. 2006. Fundamentos de química ambiental. 2 ed. España. Thomson Editores. 135 p.
- MASTROMONACO, G. 2010. Procedimiento específico, diseño estadístico del ensayo de aptitud de la repetibilidad. Definición de repetibilidad [En línea]:

- INTI, (www.inti.gob.ar/interlaboratorio/pdf/PS03diseno_estadistico.pdf, documentos, 04 de febrero del 2017).
- MOSQUERA, D. 2012. Estandarización de un método para la cuantificación de pesticidas organoclorados y organofosforados en suelos por cromatografía de gases detectores. Tesis Ing. Biotecnología. Pereira, Colombia. Universidad Tecnológica de Pereira. 79 p.
- NTP – ISO/IEC 1725. 2006. Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración.
- OMS. 2006. Guías de la calidad del Aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Ginebra, Suiza. 86 p.
- OROSCO, C. 2008. Contaminación ambiental: Una visión desde la Química. 2 ed. España. Thomson Editores. 230 p.
- PEREZ, P., GONZALES, E., MIÑANA, A. 1993. Muestreo de contaminantes en aire por captación pasiva. Murcia, España. 53 p.
- QUESADA, S. 2007. Manual de experimentos de laboratorio para bioquímica, en espectrofotometría. Costa rica. 9 p.
- QUISPE, K., ÑIQUE, M., CHUQUILLIN, E. 2014. Líquenes como bioindicadores de la calidad del aire en la ciudad de Tingo María, Perú. RevIA, 3(2): 99 – 104.
- REY, F., VELAZCO, E. 2007. Calidad de ambientes interiores: Métodos y equipos de medida para la detección de factores contaminantes. Madrid, España. p. 187 – 188.

- RUBIANO, C. 2013. Un plan de gestión para la prevención y control de la contaminación del aire por NO₂, SO₂, O₃ y BTX en el área metropolitana del Valle de Aburrá. Resultados de investigación en aire [En línea]: BDIGITAL, (www.bdigital.unal.edu.co/9931/1/52789915.pdf, documentos, 04 febrero del 2017).
- SAENZ, S., FONT, L. 2001. Incertidumbre de la medición: teoría y práctica. Cali, Colombia. 5 p.
- SALEM, A., SOLIMAN, A., HATY, I. 2009. Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. *Air Qual Atmos Health*, 15(2):133 145.
- SIERRA, I., PEREZ, D., MORANTE, S. 2010. Análisis instrumental: parámetros de desempeño de un método. España. 20 p.

ANEXOS

ANEXO A. Datos para determinar el desempeño de los métodos

Cuadro 11. Datos de muestras patrones de SO₂ para determinar la linealidad

Nivel 1 y 2		Nivel 3 y 4		Nivel 5	
Concentración SO ₂ (ug)	Abs	Concentración SO ₂ (ug)	Abs	Concentración SO ₂ (ug)	Abs
0.13	0.006	0.53	0.017		
0.13	0.005	0.53	0.018	1.06	0.032
0.13	0.007	0.53	0.018		
0.13	0.005	0.53	0.017	1.06	0.032
0.13	0.006	0.53	0.018		
0.13	0.006	0.53	0.018	1.06	0.032
0.27	0.010	0.79	0.024		
0.27	0.011	0.79	0.025	1.06	0.033
0.27	0.010	0.79	0.026		
0.27	0.009	0.79	0.025	1.06	0.033
0.27	0.011	0.79	0.024		
0.27	0.010	0.79	0.025	1.06	0.032

Cuadro 12. Datos de concentraciones de SO₂ para el análisis de repetibilidad, precisión intermedia y veracidad

Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3	
Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
0.138	0.129	0.512	0.505	1.059	1.062
0.120	0.119	0.518	0.526	1.062	1.063
0.131	0.128	0.525	0.525	1.061	1.059
0.123	0.132	0.534	0.538	1.063	1.056
0.113	0.121	0.541	0.539	1.057	1.057
0.134	0.133	0.528	0.523	1.054	1.061
0.131	0.136	0.537	0.526	1.063	1.062
0.121	0.129	0.531	0.544	1.057	1.056
0.117	0.118	0.536	0.546	1.059	1.063
0.124	0.126	0.529	0.529	1.056	1.058
0.121	0.124	0.527	0.542	1.061	1.059
0.127	0.125	0.525	0.538	1.058	1.063

Cuadro 13. Datos de absorbancia de SO₂ para el análisis de reproducibilidad

Concentración SO ₂ (ug)	Absorbancia
0.13	0.005
0.13	0.005
0.13	0.005
0.13	0.005
0.13	0.004
0.13	0.005
0.27	0.009
0.27	0.010
0.27	0.010
0.27	0.010
0.27	0.009
0.27	0.010
0.53	0.018
0.53	0.018
0.53	0.017
0.53	0.017
0.53	0.018
0.53	0.018
0.79	0.025
0.79	0.026
0.79	0.025
0.79	0.026
0.79	0.025
0.79	0.025
1.06	0.032
1.06	0.033
1.06	0.032
1.06	0.032
1.06	0.033
1.06	0.032

Cuadro 14. Datos de concentraciones de SO₂ para el análisis de sensibilidad

18/11/2015		19/11/2015		20/11/2015	
Abs	Concentración (ug)	Abs	Concentración (ug)	Abs	Concentración (ug)
0.003	0.102	0.004	0.120	0.002	0.067
0.002	0.070	0.003	0.085	0.002	0.053
0.002	0.067	0.004	0.116	0.003	0.088
0.003	0.088	0.003	0.102	0.002	0.078
0.003	0.081	0.003	0.085	0.003	0.113
0.001	0.035	0.001	0.035	0.003	0.081
0.003	0.085	0.003	0.088	0.003	0.092

Cuadro 15. Datos de concentraciones de SO₂ por método pasivo para el análisis de robustez

Zonas de estudio	Repeticiones	T1/CCK	T2/TEA
Tabladillo (UNAS)	1	0.008	0.007
	2	0.007	0.007
	3	0.008	0.008
Av. Universitaria km. 1.5	1	0.012	0.01
	2	0.011	0.013
	3	0.011	0.011
Av. Amazonas	1	0.013	0.012
	2	0.014	0.015
	3	0.014	0.013
Av. Alameda Perú	1	0.013	0.012
	2	0.013	0.015
	3	0.012	0.014
Av. Raymondi	1	0.014	0.015
	2	0.013	0.015
	3	0.014	0.014

T1/CCK: Resultado de SO₂ con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtros y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 16. Datos de concentraciones de SO₂ por método activo para el análisis de robustez

Zonas de estudio	Fecha	Repeticiones	T1	T2
Tabladillo (UNAS)	Día 1	1	0.005	0.006
		2	0.006	0.006
	Día 2	1	0.005	0.006
		2	0.005	0.005
	Día 3	1	0.006	0.005
		2	0.006	0.007
Av. Universitaria km. 1.5	Día 1	1	0.007	0.007
		2	0.006	0.008
	Día 2	1	0.006	0.007
		2	0.006	0.007
	Día 3	1	0.007	0.008
		2	0.006	0.008
Av. Amazonas	Día 1	1	0.008	0.009
		2	0.010	0.009
	Día 2	1	0.011	0.009
		2	0.009	0.008
	Día 3	1	0.010	0.009
		2	0.008	0.009
Av. Alameda Perú	Día 1	1	0.010	0.009
		2	0.008	0.009
	Día 2	1	0.009	0.010
		2	0.010	0.010
	Día 3	1	0.010	0.009
		2	0.009	0.009
Av. Raymondi	Día 1	1	0.010	0.011
		2	0.011	0.009
	Día 2	1	0.009	0.009
		2	0.010	0.010
	Día 3	1	0.011	0.008
		2	0.010	0.011

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

ANEXO B. Análisis estadístico de las pruebas evaluadas

Cuadro 17. Análisis de varianza del modelo de regresión

Fuente de variabilidad	G.L	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Razón-F	Valor P
Regresión	1	0.0027681	0.0027681	6426.87	0.00
Error residual	28	0.0000121	0.0000004		
Total	29	0.0027802			

	Coeficientes	SE coeficiente	Valor T	Valor P	VIF
Intercepto (β_0)	0.002386	0.00023	10.35	0.00	
Conc. SO ₂ (ug)	0.028382	0.000354	80.17	0.00	1.00

$r = 0.998$ $r^2 = 0.996$

Cuadro 18. Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 1

Variable	N	Desv. est.	Varianza	Intervalos de confianza al 95 % para la Concentración	
				Límite inferior	Límite superior
Analista 1	12	0.007	0.000049	0.1203	0.1304
Analista 2	12	0.006	0.000029	0.1231	0.1302
Método	G.L 1	G.L 2	Estadística de prueba	Valor P	
Prueba F (normal)	11	11	1.72	0.381	

Cuadro 19. Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 2

Variable	N	Desv. est.	Varianza	Intervalos de confianza al 95 % para la Concentración	
				Límite inferior	Límite superior
Analista 1	12	0.008	0.000061	0.5234	0.5337
Analista 2	12	0.009	0.000071	0.5222	0.5334
Método	G.L 1	G.L 2	Estadística de prueba	Valor P	
Prueba F (normal)	11	11	0.85	0.796	

Cuadro 20. Análisis de homogeneidad para dos varianzas del nivel 3

Variable	N	Desv. est.	Varianza	Intervalos de confianza al 95 % para la Concentración	
				Límite inferior.	Límite superior
Analista 1	12	0.003	0.000008	1.05733	1.06100
Analista 2	12	0.003	0.000007	1.05817	1.06166
Método	G.L 1	G.L 2	Estadística de prueba	Valor P	
Prueba F (normal)	11	11	1.11	0.871	

Cuadro 21. Análisis de homogeneidad de medias del Nivel 1

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	Valor P
Analista 1	12	0.1249	0.007	0.0021	0.537
Analista 2	12	0.1266	0.006	0.0016	

Cuadro 22. Análisis de homogeneidad de medias del Nivel 2

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	Valor P
Analista 1	12	0.52858	0.008	0.0024	0.831
Analista 2	12	0.52783	0.009	0.0025	

Cuadro 23. Análisis de homogeneidad de medias del nivel 3

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	Valor P
Analista 1	12	1.05917	0.003	0.0008	0.521
Analista 2	12	1.05992	0.003	0.0008	

Cuadro 24. Análisis de homogeneidad de una muestra del nivel 1

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	IC de 95 %	Valor P
Analista 1	12	0.1249	0.007	0.0021	(0.12032, 0.13020)	0.068
Analista 2	12	0.1266	0.006	0.0016	(0.12311, 0.13022)	0.064

Cuadro 25. Análisis de homogeneidad de una muestra del nivel 2

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	IC de 95 %	Valor P
Analista 1	12	0.5286	0.008	0.0024	(0.52340, 0.53376)	0.559
Analista 2	12	0.5278	0.009	0.0026	(0.52222, 0.53344)	0.413

Cuadro 26. Análisis de homogeneidad de una muestra del Nivel 3

Variable	N	Media	Desv. est.	Error estándar de la media	IC de 95 %	Valor P
Analista 1	12	1.0592	0.003	0.0008	(1.05733, 1.06100)	0.339
Analista 2	12	1.0599	0.003	0.0008	(1.05817, 1.06166)	0.918

Cuadro 27. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de tabladillo

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1	6	0.0055	0.0006	0.0002	0.40
T2	6	0.0058	0.0008	0.0003	

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 28. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Universitaria

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1	6	0.0072	0.0004	0.0002	0.26
T2	6	0.0075	0.0006	0.0002	

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 29. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Amazonas

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1	6	0.0088	0.0004	0.0002	0.36
T2	6	0.0093	0.0012	0.0005	

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 30. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Alameda Perú

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1	6	0.0093	0.0008	0.0003	1.00
T2	6	0.0093	0.0005	0.0002	

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 31. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método del tren de muestreo de la zona de Av. Raymondi

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1	6	0.0102	0.0008	0.0003	0.41
T2	6	0.0097	0.0012	0.0005	

T1: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.5 L/min en un tiempo de captación de 1 h, volumen de 10 mL y $\lambda = 547$ nm.

T2: Resultado de SO₂ a un flujo de 0.2 L/min en un tiempo de captación de 24 h, volumen de 50 mL y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 32. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmes de la zona de tabladillo

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1/CCK	3	0.0077	0.0006	0.0003	0.52
T2/TEA	3	0.0073	0.0006	0.0003	

T1/CCK: Resultado de SO₂ (ug) con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtro y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ (ug) con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 33. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmes de la zona de Av. Universitaria

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1/CCK	3	0.0117	0.00058	0.0003	0.56
T2/TEA	3	0.0110	0.0017	0.0010	

T1/CCK: Resultado de SO₂ (ug) con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtro y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ (ug) con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 34. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmes de la zona de Av. Amazonas

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1/CCK	3	0.0134	0.0006	0.0003	0.74
T2/TEA	3	0.0133	0.0015	0.0009	

T1/CCK: Resultado de SO₂ (ug) con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtro y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ (ug) con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 35. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmes
de la zona de Av. Alameda Perú

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1/CCK	3	0.0127	0.0006	0.0003	0.349
T2/TEA	3	0.0137	0.0015	0.0009	

T1/CCK: Resultado de SO₂ (ug) con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtro y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ (ug) con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

Cuadro 36. Análisis de Prueba T de dos muestra para el método de tubos Palmes
de la zona de Av. Raymondi

Variable	N	Media	Desviación estándar	Error estándar de la media	Valor P
T1/CCK	3	0.0137	0.0006	0.0003	0.10
T2/TEA	3	0.0147	0.0006	0.0003	

T1/CCK: Resultado de SO₂ (ug) con solución carbonato de potasio al 4 % en un tiempo de captación de 30 días, 3 filtro y $\lambda = 547$ nm.

T2/TEA: Resultado de SO₂ (ug) con solución trietanolamina en un tiempo de captación de 15 días, 2 filtros y $\lambda = 540$ nm.

ANEXO C. Propuesta del método de ensayo modificado

MÉTODO FIF – 19029417. DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN EL AIRE

I. DESCRICION DEL METODO

1.1. Reactivos

- Agua destilada y desionizada
- Almidón soluble
- Cloruro de mercurio
- Cloruro de potasio
- Ácido etilendiaminotetraacético
- Ácido clorhídrico
- Ácido fosfórico 3M
- Ácido acético glacial
- Acetato de sodio trihidratado
- Cloruro de pararosanilina
- Formaldehido al 38 %
- Ácido sulfámico
- Sulfito de sodio
- Yodo resublimado
- Yoduro de potasio
- Yodato de potasio
- Yoduro de mercurio
- Tiosulfato de sodio pentahidratado
- 1-Butanol
- Cloruro de sodio
- Carbonato de sodio anhidro
- Carbonato de potasio
- Metanol

1.2. Materiales y equipos

1.2.1. Materiales

- Tubos de ensayo
- Vasos precipitados de 50, 100 y 1000 mL
- Papel filtro de microfibra de vidrio (Filter-Lab MFV1 – 55mm)
- Bolsas de polietileno herméticas
- Fiolas de 25, 250 y 500 mL
- Pipetas volumétricas
- Bureta de 25 mL
- Micropipeta digital

- Papel absorbente
- Tubos de tereftalato de polietileno (PET)
- Tapones de goma
- Tapones de PVC color blanco

1.2.2. Equipos

- Tren de muestreo
- Baño ultrasónico
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro visible
- Estufa

1.3. Preparación de soluciones

Solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) al 0.04 M: Disolver en agua desionizada 10.90 g de cloruro mercúrico (II) (HgCl_2), 0.07 g de EDTA sal disódica y 6.0 g de cloruro de potasio hasta completar 1 L en una fiola. El pH estuvo entre 3.0 y 5.0.

Ácido sulfámico (0.6 %): Disolver 0.6 g de ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) en 100 mL de agua desionizada. Se preparó diariamente.

Formaldehido (0.2 %): Diluir 5 mL de formaldehido (CH_2O) de 36 a 38 % en 1 L de agua desionizada. Prepararse diariamente.

Solución de sulfito: Disolver 0.30 g de sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) en 500 mL de agua desionizada recién hervida y enfriada. La concentración de masa real del SO_2 presente en la solución se determina de acuerdo a la preparación de soluciones mostradas en el ítem 1.3.1., la concentración efectiva de la solución se determina agregando yodo y titulación inversa con una solución

de tiosulfato de sodio de título conocido. Para la titulación inversa viértase con una pipeta 50 mL de yodo 0.01 N en cada uno de los dos matraces de índice de yodo de 500 mL necesarios para la operación, que irán marcados con las letras A y B. En el frasco A (blanco) se agregan 25 mL de agua desionizada utilizada para preparar la solución de sulfito; y en el frasco B (muestra) se vierte con una pipeta 25 mL de solución de sulfito. Se tapan los dos frascos y se deja reposar 5 minutos. La solución de trabajo de sulfito - TCM se prepara antes de agregar la solución de yodo a los frascos. Usando una bureta conteniendo una solución de tiosulfato de sodio de 0.01 N titular cada frasco hasta que el líquido tome color amarillo pálido. Seguidamente se agregan 5 mL de solución de almidón y se continúa hasta la desaparición de color azul.

Solución de trabajo de sulfito-TCM: Diluir 2 mL de la solución de sulfito en una fiola de 100 mL con la solución captadora TCM 0.04 M. La solución conservó su estabilidad durante 30 días a 4 °C. Esta solución fue estable durante 30 días almacenándose aproximadamente a 5 °C. Calcular la concentración de dióxido en la solución de trabajo por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{TCM}/\text{SO}_2} \text{ (ug de SO}_2\text{/mL)} = \frac{(A-B) \times N_T \times (32000) \times 0.02}{25} \times 0.02$$

Donde:

A = Volumen de tiosulfato agregado al frasco del blanco en mL

B = Volumen de tiosulfato agregado a la muestra en mL

N_T = Normalidad del tiosulfato de titulación

32000 = Peso miliequivalente del dióxido en microgramos

0.02 = factor de dilución

25 = Volumen de la solución de sulfito en mL

Solución de pararosanilina purificada (PRA): Colocar 100 mL de una solución de HCl 1 N y 100 mL de 1 - butanol en un embudo de separación de 250 mL y permitiendo que se equilibren.

Pesar 100 mg del indicador de cloruro de pararosanilina ($C_{19}H_{18}ClN_3$) en un vaso pequeño de precipitados, y añadir 50 mL de la fase ácida equilibrada contenida en el fondo del embudo de separación dejándolo reposar por algunos minutos. Desechar la fase ácida restante del embudo de separación.

Añadir a un embudo de separación de 125 mL, 50 mL de 1 - butanol equilibrado tomándolo de la porción superior del embudo de separación. Transferir la solución ácida que contiene el indicador al embudo y agitarse cuidadosamente para su extracción. La impureza violeta fue transferida a la fase orgánica.

Transferir la fase acuosa a otro embudo de separación, y añadir 20 mL de 1 - butanol equilibrado y extraerse nuevamente. Repetirse el procedimiento de extracción con tres porciones más de 10 mL de 1 - butanol equilibrado. Después de la extracción final, filtrar la fase ácida a través de un tapón de algodón en una fiola de 50 mL y aforarse con una solución de HCl 1 N. Este reactivo concentrado es rojo amarillento.

Finalmente transferir a una fiola de 250 mL, 20 mL de solución purificada de pararosanilina, y luego agregar 25 mL de ácido fosfórico 3 M y se aforarse a 250 mL con agua desionizada. La solución es estable durante 9 meses, y almacenado a 5 °C protegida de la luz.

1.3.1. Preparación de soluciones para la determinación de la concentración másica del SO₂

Solución madre de yodo (0.1 N): Colocar 12.3 g de yodo resublimado (I₂) en un vaso de precipitado de 250 mL, agréguese 40 g de yoduro de potasio (KI) y 25 mL de agua, agítese hasta obtener la disolución; viértase la solución en una fiola de 1 L y enrasar con agua desionizada.

Solución de yodo (0.01 N): Diluir 50 mL de la solución madre de yodo en 500 mL de agua desionizada.

Solución indicadora de almidón: Triturar 0.4 g de almidón soluble y añadir al mortero 0.002 g de yodo mercúrico con un poco de agua desionizada hasta formar una pasta, viértase lentamente la pasta resultante sobre 200 mL de agua desionizada en ebullición y deje hervir la solución hasta que se aclare para ponerlo luego a enfriar y transvasarla a un frasco con tapa de vidrio.

Ácido clorhídrico 1 N. Lentamente y mientras se agita, adicionar 86 mL de HCl concentrado a 500 mL de agua desionizada, permita enfriarse y diluir a 1 L con agua desionizada.

Solución de yodato de potasio. Secar algunos gramos de yodato de potasio durante 6 horas, a 180 °C y enfriarlo en un desecador. Pesar 1.5 g y se enrasar a 500 mL de agua desionizada.

Solución madre de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃ .5 H₂O) a 0.01 N: Pesar 2.5 g de tiosulfato de sodio pentahidratado en 1 L de agua desionizada recién hervida. Se agrega a la solución 0.01 g de carbonato de sodio anhidro. Para la valoración utilizar una pipeta volumétrica trasvasándose 50 mL de solución de yodato de potasio a un matraz de vidrio para índice de yodo de 500

mL; agregar 2 g de yoduro de potasio (KI) y 10 mL de ácido clorhídrico 1 N y tapar el matraz. Al cabo de 5 minutos proceder a la titulación con solución madre de tiosulfato de sodio hasta obtener un líquido color amarillo pálido, agregar 5 mL de la solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que desaparezca el color azul. Calcular la normalidad de la solución madre y la normalidad de la solución mediante las siguientes formulas:

$$N_s = w/v \times 2.8; N_T = N_s \times 0.1$$

Donde:

N_s = Normalidad de la solución madre de tiosulfato

N_T = Normalidad del tiosulfato de titulación

v = Volumen de tiosulfato de sodio empleado, en mL

w = Peso de yodato de potasio en gr.

2.80 = Por 1000 (factor de conversión de gr. a mg.), multiplicado por 0.1 (fracción de yodato utilizado) y dividido por 35.67 (peso equivalente del yodato)

1.4. Procedimiento de muestreo

1.4.1. Muestreo activo (tren de muestreo)

Coloque 10 mL del reactivo absorbente TCM en un burbujeador, el cual se conecta por el lado de aspiración al sistema de filtración, orificio crítico o rotámetro y bomba de aspiración capaz de mantener el caudal constante. El aire a ser muestreado solo debe estar expuesto a tubería de teflón y vidrio, antes de su entrada al burbujeador de captación, el cual debe estar protegido de la luz.

Seleccionar un periodo de captación de muestras de una hora a un flujo de aspiración constantes de 0.5 L/min, iniciar el muestreo anotando el

caudal de aspiración, temperatura, presión ambiental y la hora de lectura inicial de tiempo.

Mantener el burbujeador protegido de la luz, refrigerar la muestra para su transporte al laboratorio y analizar inmediatamente.

1.4.2. Muestreo pasivo (tubo Palmes)

Impregnar los filtros de fibra de vidrio con solución de carbonato de potasio al 4 % mediante el siguiente procedimiento:

- Primero lavar dos veces con agua destilada
- Luego tres veces con agua desionizada por un periodo de 15 min (usar baño ultrasonido)
- Nuevamente lavarlos con metanol por 15 min, haciendo uso también de baño ultrasónico,
- Posteriormente secarlos al vacío e impregnar con la solución captadora (12 h) y secarlos al vacío nuevamente

Finalmente se hará el armado respectivo de los dispositivos con dos papeles filtro de fibra de vidrio cada uno en su interior. Una vez preparados los dispositivos, serán expuestos a un periodo de 30 días. Los tubos se almacenarán en bolsas de polietileno herméticas hasta el momento de su instalación.

1.5. Procedimiento de análisis de muestras

1.5.1. Análisis de muestra (tren de muestreo)

Para el análisis, agitar las muestras y se transferir una cantidad de 10 mL contenida en cada uno de los burbujeadores en un matraz de 25 mL. Para el desarrollo del color, agregar a cada matraz 1 mL de ácido sulfámico al 0.6 %

y dejarlo reaccionar por 10 min. Seguidamente pipetear 2 mL de formaldehído al 0.2 % y luego 5 mL del reactivo de pararosanilina y aforar con agua desionizada recién hervida y enfriada a cada matraz, dejándolos reposar por 30 min. Transcurrido el tiempo, realizar las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 547 nm.

1.5.2. Análisis de muestra (tubo Palmes)

Destapar los dispositivos, luego con una pinza transferir los discos de papel filtro a un tubo de ensayo de 5 mL (previamente rotulados). Pasarlos a una etapa de lavado por baño ultrasónico por 1 minuto (adicionar previamente 2 mL de agua destilada). Después, las soluciones trasvasarlos a fioles de 25 mL las cuales también deben estar previamente rotuladas.

Para el desarrollo del color, mediante la elusión del SO₂ adsorbido en el filtro del dispositivo continuar con la adición (en las fioles de 25 mL) de las soluciones que se menciona a continuación: 5 mL de solución de tetracloromercurato (dejarlo reaccionar por 20 min para permitir la descomposición del ozono), luego, agregar 1 mL de ácido sulfámico al 0.6 % y se dejarlo reposar por 10 min para destruir óxidos de nitrógeno; posteriormente, agregar 2 mL de solución de formaldehído al 2 % y adicionar 5 mL de solución de pararosanilina para luego dejar reaccionar por un periodo de 30 min, finalmente, aforar el volumen de las fioles con agua destilada.

1.6. Calibración analítica y cálculos

Elaborar una curva patrón con volúmenes de 0.25, 0.50, 1, 1.50 y 2 mL de solución sulfito - TCM y aforarlos a 10 mL con la solución TCM, luego

agregar otras soluciones para eliminar interferencias como se describe a continuación: 1 mL de ácido sulfámico al 0.6 % y dejarlo reaccionar por 10 min. Seguidamente pipetear 2 mL de formaldehído al 0.2 % y luego 5 mL del reactivo de pararosanilina y aforar con agua desionizada recién hervida y enfriada a cada matraz, dejándolos reposar por 30 min.

1.6.1. Cálculo para determinar SO₂ (tren de muestreo)

Determinar los microgramos totales de SO₂ de las soluciones muestreadas a partir de la recta de regresión que se obtuvo de la curva patrón.

Para el cálculo y reporte de la concentración de cada muestra se empleará la siguiente ecuación:

$$\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = \frac{X \times 10^3 \times V_b}{V_t \times V_a},$$

dónde: X = ug de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, V_a = Vol. de la solución absorbente analizada en mL, V_b = Volumen total de la solución absorbente en mL (10 mL), V_t = Volumen total de aire durante toda la evaluación (30 L).

1.6.2. Cálculo para determinar SO₂ (tubos Palmes)

Emplear la misma curva patrón propuesta en el tren de muestreo para determinar los microgramos totales de SO₂ de las muestras.

Para el cálculo y reporte de la concentración de cada muestra se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\text{ug de SO}_2/\text{m}^3 = \frac{X \times 10^6}{S \times t \times 60},$$

dónde: X = ug de SO₂ obtenidos de la curva de calibración, S = Cociente de captación (mL/min), t =Tiempo total de exposición (h).

Para determinar el cociente de captación (S) se empleó la siguiente expresión:

$$S = \frac{D_T \times a}{L}$$

dónde,

D_T = coeficiente de difusión del gas (cm²/min)

a = área de sección transversal (cm²)

L = longitud del tubo (cm)

Para determinar el coeficiente de difusión (D_T) se tomó en cuenta que existe una dependencia de la temperatura, por ello se aplicó lo siguiente:

$$D_T = D_{298} (T)^{1.75} (298.15)^{-1.75}$$

dónde,

D₂₉₈ = coeficiente de difusión de SO₂ (0.134 cm²/s)

T = promedio de temperatura en el periodo de muestreo (K)

ANEXO D. Panel fotográfico.

Figura 23. Construcción del captador pasivo para determinar SO₂



Figura 24. Medición del contenedor para protección de los tubos

Palmes



Figura 25. Construcción del contenedor para el muestreo de SO_2



Figura 26. Preparación del reactivo de pararosanilina



Figura 27. Impregnación de los filtros para el muestreo de SO_2 en el aire

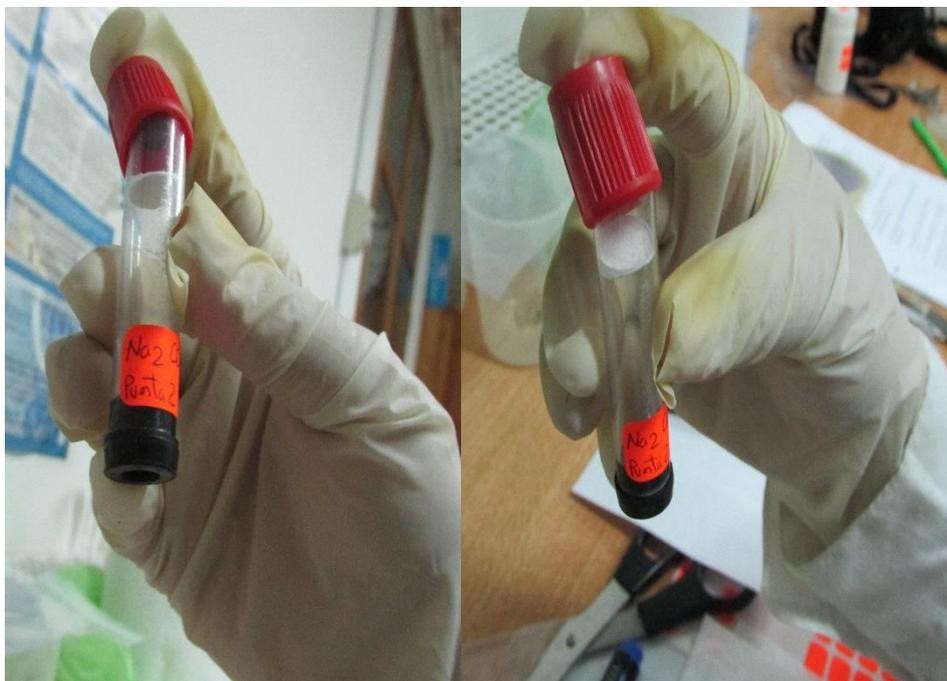


Figura 28. Armado de los dispositivos para el muestreo de SO_2 en el aire



Figura 29. Instalación de dispositivos pasivos



Figura 30. Instalación del tren de muestreo



Figura 31. Recolección de muestras de tubos pasivos para la determinación de SO_2 en el aire



Figura 32. Almacenamiento de muestras de tubos pasivos y tren de muestreo para la determinación de SO_2 en el aire



Figura 33. Análisis de las muestras de SO_2 del captador pasivo



Figura 34. Análisis de las muestras de SO_2 del captador activo

ANEXO E. Plano de ubicación y plano de las zonas de estudio