

380L0779

Nº L 229/30

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

30. 8. 80

DIRECTIVA DEL CONSEJO**de 15 de julio de 1980****relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad
atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión**

(80/779/CEE)

EL CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea y, en particular, sus artículos 100 y 235,

Vista la propuesta de la Comisión,

Visto el dictamen del Parlamento Europeo⁽¹⁾,Visto el dictamen del Comité Económico y Social⁽²⁾,Considerando que los programas de acción de las Comunidades Europeas en materia de medio ambiente de 1973⁽³⁾ y de 1977⁽⁴⁾ prevén una acción prioritaria contra el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión debido a su toxicidad y al estado de los conocimientos relativos a sus efectos sobre la salud del hombre y sobre el medio ambiente;

Considerando que una disparidad entre las disposiciones ya aplicables o en preparación en los Estados miembros en lo relativo al anhídrido sulfuroso y a las partículas en suspensión en el aire puede crear unas condiciones de competencia desigual y tener, por consiguiente, una incidencia directa sobre el funcionamiento del mercado común; que conviene, pues, proceder en este ámbito a la aproximación de las legislaciones previsto en el artículo 100 del Tratado;

Considerando que una de las tareas esenciales de la Comunidad Económica Europea es la de promover un desarrollo armonioso de las actividades económicas en el conjunto de la Comunidad y una expansión continua y equilibrada, misiones que no pueden concebirse sin una lucha contra las contaminaciones y perturbaciones ni sin la mejora de la calidad de vida y de la protección del medio ambiente; que no habiendo sido previstos por el Tratado los poderes de acción requeridos a dicho efecto, conviene recurrir al artículo 235 del Tratado;

Considerando que, a fin de proteger en particular la salud del hombre, conviene fijar para estos dos contaminantes, unos valores límite que no deberán sobrepasarse en el terri-

torio de los Estados miembros durante unos períodos determinados y que dichos valores están fundados en los resultados de los trabajos realizados en el marco de la Organización Mundial de la Salud, en particular en las relaciones de dosis y efectos establecidas para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión consideradas simultáneamente;

Considerando que, a pesar de las medidas tomadas, dichos valores límite corren el riesgo de no poder ser respetados en determinadas zonas y que, por consiguiente, los Estados miembros deben poder beneficiarse de excepciones limitadas en el tiempo, siempre que presenten a la Comisión unos planes de mejora progresiva de la calidad del aire en dichas zonas;

Considerando que conviene asimismo fijar unos valores guía destinados a servir a la prevención a largo plazo en materia de salud y de protección del medio ambiente y a servir de puntos de referencia para el establecimiento de regímenes específicos en el interior de zonas que determinen los Estados miembros;

Considerando que las medidas adoptadas en virtud de la presente Directiva deben ser económicamente realizables y compatibles con un desarrollo equilibrado;

Considerando que conviene establecer una vigilancia adecuada de la calidad atmosférica y en particular del respeto a los valores límite, los Estados miembros están obligados a crear unas estaciones de medición destinadas a aportar los datos necesarios a la aplicación de la Directiva;

Considerando la existencia en los Estados miembros de métodos de muestreo y de análisis diferentes, conviene permitir, en determinadas condiciones, la utilización de métodos de muestreo y de medición distintos de los métodos de referencia previstos por la presente Directiva;

Considerando que, debido a que determinados Estados miembros utilizan unos métodos de muestreo y de análisis particulares y que no es fácil ponerlos en correlación con los métodos de referencia, es necesario que la Directiva especifique unos valores límite diferentes, que deberán respetarse cuando dichos métodos se utilicen; que conviene que los Estados miembros afectados efectúen asimismo, en

(1) DO nº C 83 de 4. 4. 1977, p. 44.

(2) DO nº C 204 de 30. 8. 1976, p. 34.

(3) DO nº C 112 de 20. 12. 1973, p. 1.

(4) DO nº C139 de 13. 6. 1977, p. 1.

una serie de estaciones representativas, unas mediciones paralelas utilizando los métodos de referencia distintos de los suyos propios; que la Comisión deberá presentar nuevas propuestas, habida cuenta de dichas mediciones paralelas y de la necesidad de evitar disposiciones discriminatorias;

Considerando que el desarrollo ulterior de métodos de referencia de muestreo y de análisis que figuran en la presente Directiva puede ser deseable a la luz del progreso técnico y científico realizado en la materia; que conviene, para facilitar la ejecución de los trabajos necesarios a tal fin, prever un procedimiento que establezca una estrecha cooperación entre los Estados miembros y la Comisión en el seno del Comité para la adaptación al progreso técnico y científico;

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

La presente Directiva tiene por objeto fijar unos valores límite (Anexo I) y unos valores guía (Anexo II) para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión en la atmósfera, así como fijar sus condiciones de aplicación con el fin de mejorar:

- la protección de la salud del hombre,
- la protección del medio ambiente.

Artículo 2

1. Se entenderá por «valores límite»:

- las concentraciones de anhídrido sulfuroso y de partículas en suspensión consideradas simultáneamente de acuerdo con lo establecido en el cuadro A del Anexo I así como:
- las concentraciones de partículas en suspensión consideradas por separado de acuerdo con el cuadro B del Anexo I,

que no deberán sobrepasarse en el conjunto del territorio de los Estados miembros durante unos períodos determinados y en las condiciones estipuladas en los artículos siguientes, a fin de proteger en particular la salud del hombre.

2. Por «valores guía» se entienden aquellas concentraciones de anhídrido sulfuroso y de partículas en suspensión que figuran en el Anexo II consideradas durante unos períodos determinados y destinadas a servir:

- para la prevención, a largo plazo, en materia de salud y de protección del medio ambiente,
- de puntos de referencia para el establecimiento de regímenes específicos en el interior de zonas determinadas por los Estados miembros.

Artículo 3

1. Los Estados miembros tomarán las medidas adecuadas para que a partir del 1 de abril de 1983, las concentraciones de anhídrido sulfuroso y de partículas en suspensión en la atmósfera no sean superiores a los valores límite que figuran en el Anexo I, sin perjuicio de las disposiciones siguientes.

2. En el caso de que un Estado miembro estime que las concentraciones de anhídrido sulfuroso y de partículas en suspensión en la atmósfera corran el riesgo, a pesar de las medidas adoptadas, de sobrepasar más allá de la fecha del 1 de abril de 1983 en determinadas zonas los valores límite que figuran en el Anexo I, informará de ello a la Comisión antes del 1 de octubre de 1982.

Comunicará simultáneamente a la Comisión los planes proyectados para mejorar progresivamente la calidad del aire en dichas zonas. Dichos planes, establecidos a partir de informaciones pertinentes sobre la naturaleza, origen y evolución de la contaminación, describirán en particular las medidas adoptadas o que deberán adoptarse así como los procedimientos establecidos o que deberán establecerse por el Estado miembro. Dichas medidas y procedimientos deberán tener como efecto, en el interior de dichas zonas, la reducción de las concentraciones de anhídrido sulfuroso y de partículas en suspensión en la atmósfera a unos valores inferiores o iguales a los valores límite que figuran en el Anexo I, dentro del plazo más breve posible y, a más tardar, antes del 1 de abril de 1993.

Artículo 4

1. En las zonas para las que el Estado miembro afectado estime que es necesario limitar o prevenir un crecimiento previsible de la contaminación por anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión como consecuencia de los desarrollos en particular urbanos o industriales, el Estado miembro fijará, tomando como punto de referencia los valores guía que figuran en el Anexo II, unos valores que deberán ser inferiores a los valores límite del Anexo I.

2. El Estado miembro afectado fijará unos valores que sean generalmente inferiores a los valores guía del Anexo II en las zonas de su territorio que estime deben ser objeto de una protección especial de su medio ambiente.

3. Los Estados miembros informarán a la Comisión de los valores, plazos y fechas límite que hayan fijado para las zonas previstas en los apartados 1 y 2 así como las medidas adecuadas que eventualmente hayan tomado.

Artículo 5

Además de las disposiciones contempladas en el apartado 1 del artículo 3 y en el apartado 1 del artículo 4, los Estados miembros, en su preocupación por tomar precauciones suplementarias para aseagarar la protección de la salud y del medio ambiente, se esforzarán en aproximar los valores guía del Anexo II allí donde las concentraciones medidas sean más elevadas que dichos valores.

Artículo 6

Los Estados miembros crearán unas estaciones de medición destinadas a aportar los datos necesarios para la aplicación de la presente Directiva y, en particular, en las zonas en que los valores límite establecidos en el apartado 1 del artículo 3 puedan alcanzarse o sobrepasarse así como en las zonas establecidas en el apartado 2 del artículo 3; las estaciones deberán estar localizadas en los lugares en los que se presume que existe el mayor grado de contaminación y donde las concentraciones medidas sean representativas de las condiciones locales.

Artículo 7

1. A partir de la entrada en vigor de la presente Directiva, los Estados miembros informarán a la Comisión, a más tardar seis meses después del final (fijado el 31 de marzo) del período anual de referencia, de los casos en los que los valores límite establecidos en el Anexo I se hayan sobrepasado y se hayan aumentado las concentraciones.

2. Asimismo comunicarán a la Comisión, a más tardar, un año después del final del período anual de referencia, las razones de estos excesos así como las medidas tomadas para evitar su repetición.

3. Por otra parte, los Estados miembros comunicarán a la Comisión a instancia de ésta, las informaciones relativas a las concentraciones de anhídrido sulfuroso y partículas en suspensión en las zonas que hubiere designado en virtud de los apartados 1 y 2 del artículo 4.

Artículo 8

La Comisión publicará anualmente un informe de síntesis sobre la aplicación de la presente Directiva.

Artículo 9

La aplicación de las medidas tomadas en virtud de la presente Directiva no deberá conducir a un deterioro sensible de la calidad del aire donde el nivel de contaminación por el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión, observado en el momento de la aplicación de la presente Directiva, sea débil en relación con los valores límite establecidos en el Anexo I.

Artículo 10

1. A los fines de la aplicación de la presente Directiva, los Estados miembros utilizarán bien los métodos de referencia de muestreo y de análisis mencionados en el Anexo III, bien cualquier otro método de muestreo y análisis para el que demostrarán a la Comisión en intervalos regulares:

— bien que asegure una correlación satisfactoria de los resultados con los obtenidos por el método de referencia,

— bien que unas mediciones efectuadas en paralelo con el método de referencia en una serie de estaciones representativas, escogidas de conformidad con las condiciones previstas en el artículo 6, muestran una relación razonablemente estable entre los resultados obtenidos utilizando dicho método y los obtenidos utilizando el método de referencia.

2. Sin perjuicio de las disposiciones de la presente Directiva, un Estado miembro podrá utilizar asimismo, a la espera de la decisión del Consejo sobre las propuestas de la Comisión previstas en el apartado 4, los métodos de muestreo y de análisis definidos en el Anexo IV así como los valores ligados a dichos métodos y definidos igualmente en el Anexo IV en lugar de los valores límite definidos en el Anexo I.

3. El Estado miembro que decida hacer uso de las disposiciones del apartado 2 deberá sin embargo, efectuar unas mediciones en paralelo en una serie de estaciones de medición representativas, escogidas de conformidad con las condiciones previstas en el artículo 6, con el fin de comprobar el rigor correspondiente de los valores límite definidos en los Anexos IV y I. Los resultados de dichas mediciones paralelas, incluyendo en particular los casos en los que se hayan sobrepasado los valores límite definidos en el Anexo I y hayan aumentado las concentraciones, se transmitirán con regularidad a la Comisión, al menos dos veces al año, para incluirlos en el informe anual previsto en el artículo 8.

4. La Comisión, tras un período de cinco años, pero dentro del sexto año siguiente a la expiración del plazo de veinticuatro meses contemplado en el apartado 1 del artículo 15, someterá al Consejo un informe sobre los resultados de las mediciones paralelas efectuadas en virtud del apartado 3 y, teniendo en cuenta, en particular, dichos resultados y la necesidad de evitar unas disposiciones discriminatorias, someterá unas propuestas relativas al apartado 2 y al Anexo IV. La Comisión indicará en su informe previsto en el artículo 8, si ha comprobado unos excesos significativos y reiterados de los valores límite del Anexo I.

5. La Comisión efectuará, en unos lugares seleccionados en los Estados miembros y en colaboración con estos últimos, unos estudios sobre el muestreo y el análisis, por una parte del anhídrido sulfuroso y por otra de los humos negros y de las partículas en suspensión. Dichos estudios estarán destinados en particular a favorecer la armonización de los métodos de muestreo y de análisis de dichos contaminantes.

Artículo 11

1. Cuando los Estados miembros fijen en las regiones fronterizas unos valores para las concentraciones en anhídrido sulfuroso y en partículas en suspensión en la atmósfera, con arreglo a los apartados 1 y 2 del artículo 4, deberán consultarse previamente. La Comisión podrá asistir a dichas consultas.

2. Cuando los valores límite establecidos en el Anexo I o los valores previstos en los apartados 1 y 2 del Artículo 4,

aunque estos últimos valores hayan sido objeto de consultas con arreglo al apartado 1, se han sobrepasado o corren el riesgo de sobrepasarse a consecuencia de una contaminación sensible que tenga o pueda tener por origen otro Estado miembro, los Estados miembros afectados se consultarán con el fin de poner remedio a la situación. La Comisión podrá asistir a dichas consultas.

Artículo 12

El procedimiento de los artículos 13 y 14 destinado a adaptar la presente Directiva al progreso técnico, se refiere al desarrollo ulterior de los métodos de referencia de muestreo y de análisis previstos en el Anexo III. Dicha adaptación no deberá tener como efecto la modificación directa o indirecta de los valores efectivos de concentración que figuran en los Anexos I y II.

Artículo 13

1. Se crea, a los efectos del artículo 12, un comité para la adaptación al progreso científico y técnico de la presente Directiva, denominado en lo sucesivo «comité», compuesto por representantes de los Estados miembros y presidido por un representante de la Comisión.

2. El Comité establecerá su reglamento interno.

Artículo 14

1. En los casos en que se haga referencia al procedimiento definido en el presente artículo, el Comité será convocado por su presidente, bien a iniciativa propia, bien a instancia del representante de un Estado miembro.

2. El representante de la Comisión someterá al Comité un proyecto de medidas que hayan de adoptarse. El Comité emitirá su dictamen sobre dicho proyecto en un plazo que podrá fijar el presidente en función de la urgencia del asunto de que se trate. Se pronunciará por mayoría de 41 votos, los votos de los Estados miembros se ponderarán de

acuerdo con lo previsto en el apartado 2 del artículo 148 del Tratado. El presidente no tomará parte en la votación.

3. La Comisión adoptará las medidas previstas cuando sean conformes al dictamen del Comité.

Cuando las medidas previstas no sean conformes con el dictamen del Comité o a falta de dictamen, la Comisión someterá al Consejo, sin demora, una propuesta relativa a las medidas que deba adoptar. El Consejo decidirá por mayoría cualificada.

Si transcurrido un plazo de tres meses a contar desde la presentación de la propuesta al Consejo, éste no hubiere decidido, las medidas propuestas serán adoptadas por la Comisión.

Artículo 15

1. Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legislativas, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Directiva en un plazo de veinticuatro meses a contar desde su notificación e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

2. Los Estados miembros se encargarán de comunicar a la Comisión los textos de las disposiciones de Derecho interno que adopten en el ámbito regulado por la presente Directiva.

Artículo 16

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 15 de julio de 1980.

Por el Consejo

El Presidente

J. SANTER

ANEXO I

VALORES LÍMITE PARA EL ANHÍDRIDO SULFUROSO Y LAS PARTICULAS EN SUSPENSIÓN

(Medidos por el método de los humos negros)

CUADRO A

Valores límite para el anhídrido sulfuroso expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y valores asociados para las partículas en suspensión (medidos por el método de humos negros) ⁽¹⁾ expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Periodo considerado	Valor límite para el anhídrido sulfuroso	Valor asociado para las partículas en suspensión
Año	80 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el año)	> 40 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el año)
	120 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el año)	\leq 40 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el año)
Invierno (1 de Octubre – 31 de marzo)	130 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el invierno)	> 60 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el invierno)
	180 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el invierno)	\leq 60 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el invierno)
Año (compuesto por unidades de periodos de medición de 24 horas)	250 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)	> 150 (percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)
	350 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)	\leq 150 (percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)

(1) Los resultados de las mediciones de humos negros efectuadas según el método «OCDE» se han convertido en unidades gravimétricas, tal y como lo describe la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) (ver Anexo III).

(2) Los Estados miembros deberán tomar todas las medidas adecuadas que sean necesarias para no sobrepasar este valor durante más de tres días consecutivos. Además, los Estados miembros deberán esforzarse en prevenir y reducir cualquier superación de dicho valor.

CUADRO B

Valores límite para las partículas en suspensión
(medidos por el método de los humos negros⁽¹⁾ expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Periodo considerado	Valor límite para las partículas en suspensión
Año	80 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el año)
Invierno (1 de octubre - 31 de marzo)	130 (mediana de los valores medios diarios registrados durante el invierno)
Año (compuesto por unidades de periodos de medición de 24 horas)	250 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)

(1) Los resultados de las mediciones de humos negros efectuadas según el método «OCDE» se han convertido en unidades gravimétricas, tal como lo describe la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) (ver Anexo III).

(2) Los Estados miembros deberán tomar todas las medidas adecuadas para no sobrepasar este valor durante más de tres días consecutivos. Además, los Estados miembros deberán esforzarse en prevenir y reducir cualquier superación de dicho valor.

ANEXO II

VALORES GUÍA PARA EL ANHÍDRIDO SULFUROSO Y LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

(medidos por el método de los humos negros)

CUADRO A

Valores guía para el anhídrido sulfuroso expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor guía para el anhídrido sulfuroso
Año	40 a 60 (media aritmética de los valores medios diarios registrados durante el año)
24 horas	100 a 150 (valor medio diario)

CUADRO B

**Valores guía para las partículas en suspensión
(medidas por el método de los humos negros⁽¹⁾) expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Período considerado	Valor guía para las partículas en suspensión
Año	40 a 60 (media aritmética de los valores medios diarios registrados durante el año)
24 horas	100 a 150 (valor medio diario)

(¹) Los resultados de las mediciones de humos negros efectuadas según el método «OCDE» se han convertido en unidades gravimétricas, tal como lo describe la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) (ver anexo III).

ANEXO III**MÉTODOS DE REFERENCIA DE MUESTREO Y DE ANÁLISIS QUE DEBERÁN EMPLEARSE
EN EL MARCO DE LA PRESENTE DIRECTIVA****A. ANHIDRIDO SULFUROSO**

Para la determinación del anhídrido sulfuroso, el método de referencia de muestreo utiliza el equipo descrito en la norma internacional ISO-4219, primera edición 1979/09/15. La duración del muestreo es normalmente de 24 horas.

El método de referencia para el análisis es el descrito detalladamente en el Anexo V; se basa en el proyecto de norma internacional ISO DP-6767, revisión febrero de 1979: «Calidad del aire — determinación de la concentración en masa del dióxido de azufre en el medio atmosférico — método del tetracloromercurato (TCM)/pararosanilina». Este método de análisis está basado en el principio de la reacción colorimétrica a la pararosanilina.

B. PARTICULAS EN SUSPENSION

Para la determinación de los humos negros y su conversión en unidades gravimétricas, el método normalizado por el grupo de trabajo de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) sobre los métodos de medición de la contaminación del aire y las técnicas de investigación (1964) se considera como método de referencia.

Para los métodos normalizados respectivamente por la ISO y la OCDE ya mencionados, serán auténticas las versiones lingüísticas publicadas por dichos organismos así como las demás versiones que la Comisión certifique conformes a éstas.

ANEXO IV

**VALORES LIMITE PARA EL ANHIDRIDO SULFUROSO Y LAS PARTICULAS EN SUSPENSION
APLICABLES EN EL MARCO DEL APARTADO 2 DEL ARTICULO 10
(MEDIDOS POR UN METODO GRAVIMETRICO)**

CUADRO A

Valores límite para el anhídrido sulfuroso expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Periodo considerado	Valor límite para el anhídrido sulfuroso
Año	140 (media aritmética de los valores de 30 minutos registrados durante el año)
Año (compuesto por unidades de periodos de medición de 30 minutos)	400 (percentil 95 de todos los valores de 30 minutos registrados durante el año)

CUADRO B

**Valores límite para las partículas en suspensión (medidos por el método gravimétrico descrito en el inciso ii)
expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Periodo considerado	Valor límite para el anhídrido sulfuroso
Año	150 (media aritmética de los valores medios diarios registrados durante el año)
Año (compuestos por unidades de periodos de medición de 24 horas)	300 (percentil 95 de todos los valores medios diarios registrados durante el año)

Los métodos de muestreo y de análisis aplicables en el marco del apartado 2 del artículo 10 serán:

i) Para el anhídrido sulfuroso

— el método de muestreo

Se utilizan estaciones de medición que permitan la toma de muestras «al azar» en una red de puntos de medición del tipo del representado en la figura 1. En cada punto de la red se efectúan al menos 13 muestreos al año, entre 8 y 16 h los días laborables. Los diferentes muestreos se hacen por periodos de media hora medidos de forma continua, y repartidos regularmente a lo largo de todo el año, por ejemplo de la manera siguiente:

El primer día los muestreos se efectúan en los puntos de medición designados por la letra «a» en la figura 1, el segundo día en los puntos designados por la letra «b», el tercer día en los puntos designados por la letra «c» y el cuarto día en los puntos designados por la letra «d». Estos muestreos se repetirán en cada punto de medición a intervalos de cuatro semanas para otros periodos de media hora escogidos «al azar».

- período de evaluación: 1 año,
- número de puntos de medición: 16 en una red,
- duración de muestreo: media hora de forma continua, entre 8 y 16 h los días laborables,
- número de mediciones por punto: al menos 13,
- número total de mediciones: al menos 208.

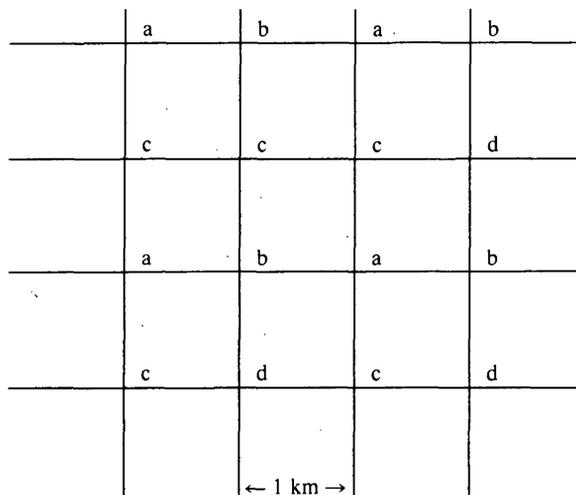


Figura 1

Esquema de muestreos— *el método de análisis*

El método de referencia del Anexo III. El procedimiento del apartado 1 del artículo 10 es aplicable.

ii) **Para las partículas en suspensión**— *el método de muestreo*

1. Las partículas en suspensión se recogerán en un filtro bien de membrana bien de fibra de vidrio.
2. El dispositivo de muestreo consistirá en:
 - un filtro,
 - un soporte de filtro,
 - una bomba,
 - un contador de gas volumétrico.
3. El dispositivo de muestreo no incluirá ningún sistema de fraccionamiento de las partículas.
4. La duración de un muestreo será de 24 h.
5. El filtro se protegerá contra el depósito directo de las partículas por sedimentación y contra la influencia directa de las condiciones atmosféricas.
6. Los filtros utilizados tienen una eficacia superior al 99 % para las partículas que tengan un diámetro aerodinámico de 0,3 μm .
7. La velocidad del aire en la superficie del filtro está comprendida entre 33 y 55 centímetros por segundo. La disminución de la velocidad durante un muestreo no deberá sobrepasar el 5% si se utilizan filtros de fibra de vidrio o el 25% si se utilizan filtros de membrana.
8. El número de muestreos efectuado durante el año es de 100 al menos, repartidos uniformemente en este período.

— *el método de análisis*

- a) El análisis se hace por pesada.
- b)
 1. Los filtros de membrana se acondicionan, antes y después del muestreo, por el mantenimiento constante de la temperatura entre 90 y 100 °C durante 2 h y luego se depositan en un desecador durante 2 h antes de la pesada.
 2. Los filtros de fibra de vidrio se acondicionan, antes y después del muestreo, manteniéndolos durante un período de 24 h en una atmósfera de 20 °C y un 50 % de humedad relativa antes de la pesada.

ANEXO V

MÉTODO DE REFERENCIA PARA EL ANÁLISIS DEL ANHIDRIDO SULFUROSO**Calidad del aire — Determinación de la concentración en masa de dióxido de azufre en medio atmosférico — Método del tetracloromercurato (TCM) y de la pararosanilina**

1. OBJETO

El presente proyecto de norma internacional define un método espectrofotométrico para la determinación de la concentración en masa de dióxido de azufre en el medio atmosférico. Dicha norma comprende un método de muestreo y un método de análisis.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

El método descrito a continuación permite determinar las concentraciones de dióxido de azufre en el aire comprendidas entre 7 y 1150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Advertencia

Si se dan concentraciones superiores, se pueden utilizar partes alícuotas de la solución de muestra o de las muestras de aire más pequeñas que las que se especifican en la presente norma. En tal caso, la eficacia de absorción del sistema debe determinarse para los volúmenes y las concentraciones estudiados.

Las interferencias debidas a los metales pesados, a los óxidos de nitrógeno, al ozono y a los compuestos azufrados reducidos (por ejemplo ácido sulfhídrico y mercaptanos) se eliminan o se minimizan. El ácido sulfúrico y los sulfatos no interfieren.

No se ha comprobado experimentalmente ninguna interferencia debida al trióxido de azufre; es probable que dicha sustancia se hidrate en ácido sulfúrico en la solución absorbente.

3. PRINCIPIO

Se extrae una muestra de aire medida a través de una solución de tetracloromercurato de sodio (TCM) y el dióxido de azufre presente en el aire se absorbe por la formación de un complejo diclorosulfitomercurato.

La solución de muestra se trata con una solución de ácido sulfámico a fin de destruir el anión nitrito formado por los óxidos de nitrógeno presentes en el aire. A continuación se trata con soluciones de formaldehído y de clorhidrato de pararosanilina que contenga ácido fosfórico, para obtener un pH de $1,6 \pm 0,1$. La pararosanilina, el formaldehído y el anión bisulfito reaccionan para formar el ácido pararosanilina metilsulfónico, de una coloración intensa, que se comporta como un indicador bicolor ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ con pH del $1,6 \pm 0,1$).

La concentración de dióxido de azufre se registra en una curva patrón preparada sobre la base de las mezclas gaseosas adecuadas (punto 6.3.1). Según el tipo de equipamiento disponible en el laboratorio, a veces puede resultar oportuno, a efectos de control, substituir las mezclas gaseosas de calibrado por soluciones de bisulfito de sodio de concentración conocida. Sin embargo, este procedimiento sólo debería utilizarse previo calibrado adecuado con un dispositivo de impregnación.

4. REACTIVOS

4.1. Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

Salvo indicación en contra, el agua utilizada es agua destilada. Debe estar exenta de oxidantes y, preferentemente, haber estado sometida a una bidestilación en un equipo de vidrio en su totalidad.

4.2. Solución absorbente: 0,04 moles/l de tetracloromercurato de sodio (TCM).

Disolver en agua 10,9 g de cloruro de mercurio II, 4,7 g de cloruro de sodio y 0,07 g de sal diásódica del ácido etilendiamina tetracético (EDTA) y diluir en un l.

La solución es estable durante varios meses y debe eliminarse si aparece un precipitado.

Advertencias

1. La cantidad de EDTA añadida elimina las interferencias posibles debidas a los metales pesados hasta 60 μg de hierro III, 10 μg de magnesio II, 10 μg de cromo III, 10 μg de cobre II y 22 μg de vanadio V en 10 ml de la solución absorbente.
2. La solución es altamente tóxica y debe manipularse como tal. En el Anexo C figura un método de recuperación del mercurio previo análisis. Si dicha solución absorbentes e derramara sobre la piel hay que lavarse inmediatamente con agua.

4.3. **Ácido clorhídrico, 1 mol/l**

Diluir en un litro 86 ml de ácido clorhídrico concentrado HCl ($p = 1,19 \text{ g/ml}$).

4.4. **Solución madre de clorhidrato de pararosanilina, al 0,2%**

Disolver 0,2 g de clorhidrato de pararosanilina $\text{C}_{14} \text{H}_{17} \text{N}_3\text{HCl}$ en 100 ml de ácido clorhídrico (punto 4.3).

Advertencia

El clorhidrato de pararosanilina utilizado en la preparación de la solución madre debe tener una pureza superior al 95 % (ver Anexo D) y un máximo de absorción de 540 nm en la solución tampón de ácido acético/acetato de sodio (0,1 moles/l). Además, la absorbencia de la determinación en blanco no debe ser superior a 0,10 cuando está preparada como se indica en el punto 6.2.

Los reactivos que no cumplan estas exigencias deben eliminarse o purificarse. Dicha purificación puede hacerse por cristalización o por extracción (ver Anexo D).

4.5. **Ácido fosfórico, 3 moles/l**

Diluir en un litro de agua 205 ml de ácido fosfórico concentrado H_3PO_4 ($p = 1,69 \text{ g/ml}$).

4.6. **Reactivo de pararosanilina**

En un matraz aforado de 250 ml, introducir con ayuda de una pipeta 20 ml de la solución madre de clorhidrato de pararosanilina (punto 4.4) y 25 ml de ácido fosfórico (punto 4.5) llenándolo de agua hasta la señal.

Este reactivo es estable durante varios meses si se conserva el abrigo de la luz.

4.7. **Formaldehído, solución de ensayo**

En un matraz aforado de un litro, introducir con ayuda de una pipeta de 5 ml de la solución de formaldehído HCHO al 40% llenándola de agua hasta la señal. Deberá prepararse diariamente.

4.8. **Ácido sulfámico solución de ensayo de 0,6%**

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

4.9. **Solución madre de bisulfito de sodio**

Disolver 0,3 g de metabisulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en 500 ml de agua destilada recién hervida y enfriada (preferentemente agua bidestilada desaireada). La solución contiene de 320 a 400 μg de equivalente de dióxido de azufre por mililitro. Se determina la concentración real añadiendo un exceso de yodo a una parte alícuota de la solución y titulando con una solución calibrada de tiosulfato de sodio (ver Anexo B).

La solución inestable.

4.10. **Solución normal de bisulfito de sodio**

Inmediatamente después del calibrado de la solución madre de bisulfito de sodio (punto 4.9.), introducir con ayuda de una pipeta en un matraz aforado de 100 ml, 2,0 ml de la solución y llenar hasta la señal con la solución de tetracloromercurato de sodio (4.2).

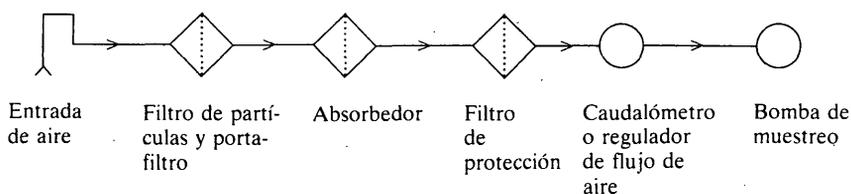
Esta solución es estable durante 30 días si se conserva a 5 °C. Conservada a la temperatura ambiente, sólo es estable durante un día.

5. EQUIPO

5.1. **Equipo de muestreo**

El equipo que debe utilizarse para el muestreo se define en la norma ISO/DIS/4219, calidad del aire — determinación de los compuestos gaseosos en el medio atmosférico — equipo de muestreo (Figura 1).

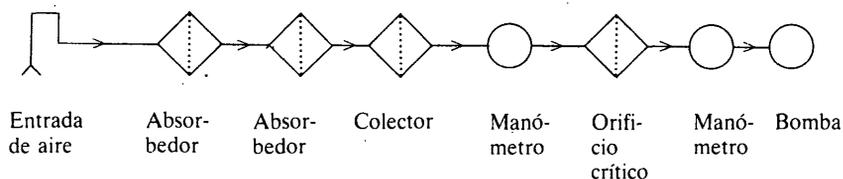
Figura 1

Esquema de un dispositivo de muestreo

En lugar del caudalómetro, se puede utilizar una aguja hipodérmica como orificio crítico en una caja termoregulada. En este caso, la bomba debe poder alcanzar $p_d/p_u \leq 0,5 r_d$ y p_u quedando las presiones respectivamente por debajo y por encima de la aguja (punto 5.5).

El esquema de dicho dispositivo aparece en la figura 2.

Figura 2

5.2. **Absorbedor**

Los absorbedores deberían tener una eficacia de absorción del 95 % al menos para el dióxido de azufre. En el Anexo A figuran ejemplos de absorbedores adecuados.

La eficacia de absorción varía con la forma del frasco, la dimensión de las burbujas de gas y su tiempo de contacto con la solución. Es posible determinar la introduciendo en el dispositivo un segundo absorbedor montado en serie con el primero y estableciendo la relación entre la cantidad de dióxido de azufre encontrada en el primer absorbedor y la suma de las cantidades de dióxido de azufre en los dos absorbedores. Cuando se utilizan pequeños conímetros en las condiciones descritas en el punto 6.1, la eficacia de absorción es superior al 98 %.

La utilización de las mezclas de dióxido de azufre y de aire para el calibrado, como se describe en el punto 6.3.1, da automáticamente la eficacia de absorción del sistema.

5.3. **Absorbedor de ácido sulfhídrico.**

Tubo de vidrio lleno de lana de cuarzo impregnada de una solución que contenga un 0,5 % de sulfato de plata Ag_2SO_4 y un 2,5 % de hidrógeno-sulfato de potasio $KHSO_4$. La impregnación se realiza haciendo pasar la solución dos veces a través del tubo, secando a continuación la lana de cuarzo mediante calentamiento en una corriente de nitrógeno.

5.4. **Botellas para muestreos**

Botellas de polietileno de una capacidad de 100 ml para transportar al laboratorio las soluciones de absorción expuestas.

5.5. **Manómetros**

Dos manómetros precisos hasta 1 000 Pa para medir las presiones cuando se utiliza un orificio crítico en lugar de un caudalómetro.

5.6. **Espectrofotómetro o colorímetro**

Espectrofotómetro o colorímetro adecuado para medir la absorbencia a 550 nm aproximadamente. Con un espectrofotómetro, conviene utilizar una longitud de onda de 548 nm. Con un colorímetro, el filtro debería tener su transmisión máxima a 550 nm aproximadamente. Pueden surgir problemas para el ensayo en blanco con aparatos que tengan una banda espectral de una anchura superior de 20 nm.

En el momento de medir la absorbencia, utilizar la misma cuba óptica para las muestras y para las soluciones patrón. Si se utilizan varias cubas, éstas deben ajustarse espectrofotométricamente.

6. **PROCEDIMIENTO**

6.1. **Muestreo**

Transvasar 10 ml de la solución de TCM (punto 4.2) a un observador e introducir éste en el dispositivo de muestreo (figura 1). Durante el muestreo, proteger la solución absorbente de la luz del sol cubriendo el absorbedor con un envoltorio adecuado, como una hoja de aluminio, con el fin de evitar la descomposición. La duración y el flujo de aspiración dependen de la concentración de dióxido de azufre en el aire. Con conímetros pequeños, el flujo debería ser de 0,5 a 1 litro por minuto. La cantidad mínima de aire aspirado debería ser de 25 l.

Para obtener los mejores resultados, el flujo y la duración de muestreo deberían escogerse para alcanzar una absorción de 0,5–3,0 μg (0,2–1,2 μl a 25 °C y 101,325 KPa) de dióxido de azufre por ml de solución absorbente.

Si hay motivos para creer que el aire contiene ácido sulfhídrico, éste debe eliminarse por un absorbente adecuado (punto 5.3). Introducir dicho absorbente entre el filtro de partícula y el otro absorbedor.

Después del muestreo, determinar el volumen de aire tomado y anotar la temperatura y la presión atmosféricas (punto 7.1, observación). Si la muestra debe conservarse más de 24 h antes de analizarse, deberá mantenerse a 5 °C.

Advertencia

Si la solución de muestra presenta un precipitado, es probablemente debido a la reacción de Hg II con un compuesto azufrado reducido. Eliminar el precipitado por filtración o centrifugación antes del análisis.

6.2. **Análisis**

Las muestras deben reposar durante 20 mn al menos después del muestreo para permitir que el ozono retenido se descomponga. Transferir entonces cuantitativamente la solución de muestra en un frasco aforado de 25 ml utilizando para el enjuagado aproximadamente 5 ml de agua.

Preparar un ensayo en blanco depositando 10 ml de la solución absorbente no expuesta (punto 4.2) en un matraz aforado de 25 ml, añadir los reactivos como a continuación se describe y leer la absorbencia en relación al agua destilada utilizando cubas de 10 mm. Comparar este valor con el registrado para el ensayo en blanco obtenido en el momento de la preparación de la curva patrón. Una diferencia superior al 10% entre estos dos valores indica una contaminación del agua destilada o de los reactivos o incluso una descomposición de éstos últimos, en cuyo caso deben prepararse reactivos nuevos. Añadir un ml de la solución de ácido sulfámico (punto 4.8) en cada matraz y dejar reaccionar durante 10 m para destruir el nitrito de los óxidos de nitrógeno. Luego, por medio de pipetas, extraer con precisión 2 ml de la solución de formaldehído (punto 4.7) y 5 ml del reactivo de pararosanilina (punto 4.6) e introducirlos en los matraces. Llenarlos hasta la señal con agua destilada recién hervida y enfriada y conservar en un termostato a 20 °C. Después de 30 a 60 m, medir la absorbencia de la muestra y del ensayo en blanco con agua destilada en la cuba de referencia.

No dejar la solución coloreada en la cuba, ya que entonces se depositaría una película de coloración en las paredes.

Advertencia

Si se añaden los diferentes reactivos a intervalos regulares, por ejemplo de minuto en minuto, se obtiene una mejor reproductibilidad del desarrollo de los colores.

Las soluciones de absorbencia superior a la de la concentración más alta utilizada para el calibrado pueden diluirse hasta seis veces con el ensayo en blanco, de forma que se obtenga una lectura de escala. Sin embargo, dicha lectura solo tiene valor indicativo en los límites del 10% aproximadamente del valor de absorción real.

6.3. **Calibrado**6.3.1. *Calibrado con una mezcla de dióxido de azufre y de aire*

Las mezclas de dióxido de azufre y de aire están preparadas de conformidad con la norma ISO/DIS/6349.

Para preparar la curva patrón, que pone en relación la absorbencia y la concentración de dióxido de azufre, es indispensable tener por lo menos cuatro concentraciones diferentes de dióxido de azufre en la gama indicada en el punto 2.

Los procedimientos de muestreo y de análisis descritos respectivamente en los puntos 6.1 y 6.2 se aplican a cada una de las mezclas gaseosas. Los valores de absorbencia se ponen en relación con las concentraciones de dióxido de azufre, lo que permite establecer una curva patrón.

6.3.2. *Calibrado con la solución de bisulfito de sodio*

Con ayuda de una pipeta graduada, extraer sucesivamente 0-1, 0-2, 0-3, 0-5 ml de la solución patrón de bisulfito de sodio (punto 4.10) e introducir dichas cantidades en una serie de matraces aforados de 25 ml. Añadir en cada matraz una cantidad de solución de tetracloruromercurato de sodio (punto 4.2) suficiente para que alcance el volumen unos 10 ml aproximadamente. Añadir los reactivos como se indica en el punto 6.2. Medir las absorbencias con agua destilada en la cuba de referencia. Para una mayor precisión, es necesario utilizar un baño a temperatura constante. La temperatura del calibrado no debe diferir de la temperatura de análisis en más de ± 1 °C.

Llevar al eje de ordenadas las absorbencias de las soluciones en relación a los microgramos de dióxido de azufre calculados como se indica en el Anexo B. Se obtiene una relación lineal. La intersección con el eje vertical de la recta que mejor une los puntos está generalmente en los límites de 0,02 unidad de absorbencia de la lectura para el ensayo en blanco (patrón cero) si se utilizan cubas de 10 mm. Evaluar el factor de calibrado (inversa de la pendiente de la recta). Este factor de calibrado puede utilizarse para calcular los resultados, con tal de que no se dé un cambio notable de la temperatura ni del pH. Se recomienda tomar por lo menos una muestra de control por serie de determinaciones, con el fin de garantizar la fiabilidad de dicho factor.

7. **EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS**7.1. **Cálculo**

Calcular la concentración en masa de dióxido de azufre por medio de la fórmula siguiente

$$\text{SO}_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

en la cual:

SO_2 = concentración en masa de dióxido de azufre, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

f = factor de calibrado (punto 6.3.2),

a_s = absorbencia de la solución de muestra,

a_b = absorbencia del ensayo en blanco,

V = volumen de aire tomado, en m^3 .

Advertencia

Si se quiere obtener la concentración en masa de dióxido de azufre en las condiciones de referencia (25 °C, 1 bar), conviene sustituir el volumen de aire tomado V por el valor correspondiente del volumen en las condiciones de referencia V_R :

$$V_R = \frac{298 V_p}{273 + T}$$

en la cual:

p = presión barométrica, en bares,

T = temperatura de la muestra de aire, en °C.

7.2. **Límite de detección**

El límite de detección del dióxido de azufre en 10 ml de solución de muestreo de TCM está comprendido entre 0,2 y 1,0 μg (basado en dos veces la desviación tipo). Esto corresponde a unas concentraciones en masa de dióxido de azufre de 7 a 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002–0,011 ppm) en una muestra de aire de 30 l (por ejemplo 1 h de muestreo a 0,5 l/m).

7.3. **Exactitud y precisión**

La exactitud y la precisión del método no se han calculado todavía con certeza para una variedad de concentraciones de dióxido de azufre y su eficacia absoluta no se conoce todavía para la amplia gama de sistemas de muestreo y control posibles.

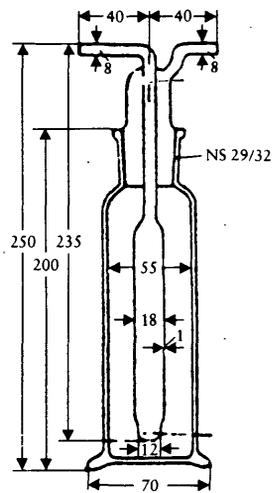
Por lo que respecta a la reproducibilidad, se ha establecido que para un método del TCM comparable, la desviación tipo relativa era de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en una concentración de 1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1).

8. **Bibliografía**

- (1) H. C. McKee, R.E. Childers, O. Sáenz: Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contract CPA 70-40, SwRI Project 21-2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., Sept. 1971

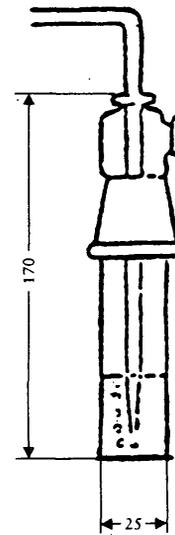
ANEXO A

MODELOS DE ABSORBEDORES



Frasco de Muenke

75 ml
4 aberturas, 1 en el fondo
 \varnothing 1,5 cada una



Pequeño conímetro

ANEXO B

CALIBRADO DE LA SOLUCIÓN MADRE DE BISULFITO DE SODIO (punto 4. 9)

B.1. **Reactivos**B. 1.1. *Solución madre de yodo, 0.05 moles/l*

Pesar 12,7 g de yodo I₂, en un vaso de precipitados de 250 ml, añadir 40 g de yoduro potásico KI y 25 ml de agua. Agitar hasta conseguir una disolución completa y transferir cuantitativamente la solución en un matraz aforado de 1 l. Llenarlo de agua hasta la señal.

B. 1.2. *Solución de ensayo de yodo, 0.005 moles/l aproximadamente*

Diluir 50 ml de la solución madre de yodo (punto B.1.1) en 500 ml de agua.

B. 1.3. *Solución de almidón al 0,2 %*

Triturar 0,4 g de almidón soluble y 0,002 de yoduro de mercurio II Hg I₂ (estabilizante) con un poco de agua añadir poco a poco la pasta a 200 ml de agua hirviendo. Proseguir la ebullición hasta que la solución se vuelva clara, enfriar y transvasarlo a un frasco con tapón.

B. 1.4. *Solución de tiosulfato de sodio, 0.1 moles/l aproximadamente*

Disolver 25 g de tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ · 5 H₂O en un litro de agua destilada recién hervida y añadir 0,1 g de carbonato de sodio a la solución. Dejar reposar la solución durante un día antes del calibrado.

Para calibrar, pesar 1,5 g de yodato potásico KIO₃ (pureza patrón primaria), secado a 180 °C, en un matraz aforado de 500 ml y llenarlo de agua hasta la señal. En un matraz de yodo de 500 ml, introducir 50 ml de la solución de yodato extraídos con ayuda de una pipeta. Añadir 2 g de yoduro potásico y 10 ml de una solución diluida a una décima parte de ácido clorhídrico concentrado. Tapar el frasco. Transcurridos 5 m, titular con la solución de tiosulfato de sodio hasta obtener un color amarillo pálido. Añadir 5 ml de almidón (punto B 1.3) y terminar la titulación. Calcular la molaridad M de la solución de tiosulfato de sodio de la siguiente manera:

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml de la solución de tiosulfato de sodio} \times 35,67}$$

B. 1.5. *Solución de tiosulfato de sodio, 0.01 moles/l aproximadamente*

Diluir 50.0 ml de la solución de tiosulfato de sodio (punto B.1.4) en 500 ml de agua y mezclar. La solución no es estable y debe prepararse cada día por dilución de la solución calibrada de tiosulfato de sodio (punto B.1.4).

B. 2. **Procedimiento**

Verter 25 ml de agua en un matraz de 500 ml y, con ayuda de una pipeta, extraer 50 ml de la solución de yodo (punto B.1.2) e introducirlos en el matraz (matraz A/blanco). Con ayuda de una pipeta extraer 25 ml de la solución madre de bisulfito de sodio (punto 4.9) e introducirlos en un segundo matraz de 500 ml, luego extraer, con ayuda de una pipeta, 50 ml de la solución de yodo (punto B.1.2) e introducirlos en este matraz (matraz B/muestra). Tapar las matraces y dejar reaccionar durante 5 m. Por medio de una bureta que contenga solución de tiosulfato de sodio (punto B.1.5), titular cada matraz hasta obtener un color amarillo pálido. Añadir 5 ml de la solución de almidón (punto B.1.3) y continuar la titulación hasta la desaparición del color azul. Calcular la concentración de dióxido de azufre en la solución madre de bisulfito de sodio (punto 4.9) de la manera siguiente:

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g/ml}) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

donde

A: volumen de solución de tiosulfato de sodio (punto B.1.5) necesario para la titulación de la prueba en blanco, en ml,

B: volumen de solución de tiosulfato de sodio (punto B.1.5) necesario para la titulación de la muestra en ml.

M: molaridad de la solución de tiosulfato de sodio (= 0,01),

K: microequivalente en masa de dióxido de azufre (32,030),

V: solución madre de bisulfito de sodio utilizado, en ml.

Se obtiene la concentración de dióxido de azufre en la solución patrón de bisulfito (punto 4.10) dividiendo el resultado por 50.

ANEXO C

ELIMINACIÓN DEL MERCURIO DE LAS SOLUCIONES RESIDUALES

Este Anexo describe un procedimiento de eliminación del mercurio de las soluciones residuales que resulten de la utilización de la solución absorbente (punto 4.2).

C. 1. Reactivos

C. 1.1. Hidróxido de sodio (NaOH), solución a 400 g/l aproximadamente.

C. 1.2. Peróxido de hidrógeno (H₂O₂, solución al 30 % aproximadamente, de calidad técnica.

C. 1.3. Sulfuro de sodio (Na₂S.9 H₂O), de calidad técnica.

C. 2. Procedimiento

En un recipiente de polietileno de una capacidad de 50 l aproximadamente, recoger las soluciones residuales cuyo contenido en mercurio sea demasiado elevado para permitir su vertido en el sumidero. Cuando el volumen recogido alcance 40 l aproximadamente, añadir por este orden, agitando por barboteo de aire, un volumen de solución de hidróxido de sodio (punto C.1.1) suficiente para la neutralización y otros 400 ml, 100 g de sulfuro de sodio (punto C.1.3) y, diez minutos después, lentamente, 400 ml de solución de peróxido de hidrógeno (punto C.1.2).

Dejar reposar la mezcla durante 24 h, luego, aspirar y eliminar el líquido claro. Transferir el residuo a otro recipiente.

ANEXO D

PROPIEDADES Y PURIFICACIÓN DEL CLORHIDRATO DE PARAROSANILINA

D. 1. Test de pureza del reactivo

Diluir un ml de la solución de PRA (punto 4.4) en 100 ml de agua destilada. Transvasar 5 ml de la solución obtenida a un matraz aforado de 50 ml y añadir 5 ml de una solución tampón de ácido acético 0,1 M/acetato de sodio. Llenarlo de agua hasta la marca y mezclar.

Esperar una hora y medir luego la absorbencia de la solución en un espectrofotómetro de 540 nm en una cuba de 10 mm.

Calcular la concentración de pararosanilina (PRA) de la siguiente manera:

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{absorbencia K}}{100 \text{ mg}}$$

donde

K = 21 300.

Si la pureza de la pararosnilina es inferior al 95 %, debe purificarse el reactivo por uno de los métodos descritos en los puntos D. 2 y D. 3.

D. 2. Purificación por extracción

En un embudo de separación de 250 ml, mezclar 100 ml de butanol-1 y 100 ml de HCl 1 M. Pesar 0,1 g de clorhidrato de pararosnilina (PRA) en una vaso de precipitados. Añadir 50 ml de la mezcla ácida y dejar en reposo durante varios minutos. Verter 50 ml de la mezcla butanol-1/HCl en un embudo de separación de 125 ml. Transferir la solución ácida que contenga el colorante al embudo y proceder a la extracción. La impureza violeta pasará en la fase orgánica. Transferir la fase inferior (acuosa) a otro embudo de separación y añadir fracciones de 20 ml de butanol-1. Normalmente, basta esto para quitar la mayor parte de la impureza violeta que contribuye al blanco. Si el violeta sigue apareciendo en la fase butanol-1 tras cinco extracciones, rechazar ese lote de colorante.

Tras la última extracción, filtrar la fase acuosa en un tapón de algodón a un matraz aforado de 50 ml y llenar el volumen con el HCl 1 M. Dicha solución madre de reactivo será de color rojo amarillento.

Advertencia

Determinados lotes de butanol-1 contienen oxidantes que crean una demanda de dióxido de azufre. Comprobarlo agitando 20 ml de butanol-1 con 5 ml de una solución de yoduro potásico al 15%. Si aparece un color amarillo en la fase alcohólica, volver a destilar el butanol-1 con el óxido de plata.

D. 3. Purificación por recristalización

Disolver 1 g de clorhidrato de pararosnilina en 250 ml de ácido clorhídrico 2,5 M. Dejar reposar la solución durante 2 h a temperatura ambiente. Después de la filtración, la pararosnilina se reprecipita por adición de un ligero excedente de solución de hidróxido de sodio 2,5 M.

Recoger el precipitado en un embudo con filtro de porosidad 3. El filtrado debe ser incoloro. Lavar el precipitado con agua destilada a fin de eliminar el exceso de hidróxido de sodio y el cloruro de sodio formado.

Disolver el precipitado en 70 ml de metanol llevado a ebullición, luego añadir 300 ml de agua a 80 °C. Dejar reposar la solución a temperatura ambiente. La pararosnilina se vuelve a precipitar lentamente. El rendimiento de recristalización es del 64% aproximadamente. La pararosnilina se vuelve oscura entre 200 y 205 °C y se descompone a 285 °C.

Bibliografía

H. G. C. King y U. G. Pruden: «The determination of sulphur dioxide with rosoline dyes». Analyst 94, 43-48 (1969).