



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOBIS IMPONETUR VIRILISTOGA. 1948

FACULTAD DE QUÍMICA-FARMACIA
DEPARTAMENTO DE LIC. QUÍMICA

Trabajo de Diploma

Título: Validación de las técnicas analíticas y de los métodos de medida en el laboratorio para la cuantificación de dióxido de nitrógeno y ozono troposférico

Autor: Dismey Sosa Rodríguez

Tutor: Lic. Daniellys Alejo Sánchez

MSc. Jorge Basilio de la Torre López

"Año 52 de la Revolución"

Santa Clara

Curso 2009 2010

El revolucionario verdadero está guiado por grandes sentimientos de amor.





Pensamiento

"La verdadera grandeza de la ciencia acaba valorándose por su utilidad."

Autor: Gregorio Marañón





Dedicatoria

*Este trabajo de diploma realizado con tanto esfuerzo, se lo quiero dedicar primeramente a la mujer que me dio la vida, mi madre **Leidy Rodríguez García** porque siempre ha estado ahí apoyándome y sacrificándose por mi.*

*A mi papito **Rolando Sosa Pérez** ya que también a estado a mi lado en los momentos buenos y malos, dándome fuerzas y diciéndome ¡tu sí puedes!*

*A mis abuelos queridos **María Luisa García Febles** y **Leoncio Rodríguez Acebedo** por estar conmigo los primeros años de mi vida dándome todo su amor, cariño y dedicación.*

*A mi hermana **Disleny Sosa Rodríguez** porque quiero que esto sea un ejemplo y a la vez un gran reto para ella.*

*A todos quiero decirles que los **quiero mucho** y gracias por ayudarme tanto.*



Agradecimientos

En el transcurso de mi carrera, mi desempeño en la investigación y mis conocimientos se los debo a aquellas personas que tuvieron que ver con mi formación.

*A mi tutora **Daniellys Alejo Sánchez.***

Por ayudarme tanto y enseñarme a organizarme a la hora de enfrentar un trabajo. Quiero decirte que aprendí mucho. Gracias por dedicarme tantos ratos de tu tiempo.

*A mis otros tutores **Jorge de la Torre** y **Mayra Morales.***

También le doy las gracias por estar ahí para aclararme mis dudas y ayudarme en todo momento.

*A todos los técnicos de laboratorio **Mirian, Yosly, Luisito, Manuel** y **Francisco** gracias por su ayuda durante las semanas de trabajo.*

*A todos los **profesores** les agradezco que hayan contribuido de una forma u otra a mejorar mi formación.*

Existen otras personas que no puedo dejar de agradecerles ya que me han apoyado y han formado parte de 5 años de carrera.

*A mi **mamá** y a mi **papá.***

Hoy tengo la oportunidad con todo mi corazón de agradecerles por quererme tanto, por darme su apoyo incondicional y por estar ahí siempre. Les digo que sin ustedes este gran sueño no hubiese sido posible.

*A mis **abuelos maternos.***

Les doy las gracias por creer en mí, por todo su amor y por cuidarme tan bien.

*A mi **hermana.***

Te agradezco que hayas llegado a nuestras vidas, gracias por darme fuerzas para demostrarte que todo con esfuerzo e interés se alcanza.

*A mi novio **David Velázquez Torres.***

Te doy las gracias por estar a mi lado ayudándome y dándome ánimo cuando más lo necesité.

*A mi tía **Liset Rodríguez**.*

Te agradezco por haber estado a mi lado desde pequeña, por enseñarme mis primeras palabras y a tomar decisiones importantes en mi vida.

*A la memoria de mi tío **Nelson Aguiar**.*

Aunque no estas acompañándome en vida, siempre estas conmigo y hoy me siento orgullosa por ser una graduada universitaria al igual que fuiste tú.

*A mis **abuelos paternos**.*

Gracias por darle la vida y hacer de mi padre un hombre de bien. Ha sabido darme un buen ejemplo.

*A mis compañeros de aula **David, Yalaisy, Edelvis, Yasser, Anileidy y Osmel**.*

Quiero decirles que de todos aprendí mucho, pasé buenos momentos con ustedes que nunca los voy a olvidar. Espero que siempre pueda contar con ustedes aunque estemos un poco lejos.

*A la memoria de **Luis Manuel Escobar Gonzáles**.*

Aunque hoy no te encuentres aquí, yo sé que estas muy orgulloso de cada uno de nosotros.

*A **Delvis Acosta Martínez**.*

Gracias por hacerme reír tanto.

*A mis **amistades de ingeniería química del 403** les agradezco por darme la oportunidad de pasar momentos divertidos con ustedes.*

A todos mis tíos, tías, primos y demás familiares les doy mis más sinceros agradecimientos por formar parte de esta gran felicidad.



Índice

Índice

Introducción	2
Capítulo I Revisión Bibliográfica	5
1.1 Óxidos de nitrógeno	5
1.2 Ozono	7
1.3 Efectos de el dióxido de nitrógeno y el ozono troposférico sobre la salud humana y los ecosistemas	9
1.3.1 Dióxido de nitrógeno	10
1.3.1.1 Efectos en la salud humana	10
1.3.1.2 Efectos sobre el medio ambiente	10
1.3.2 Ozono	10
1.3.2.1 Efectos en la salud	10
1.3.2.2 Efectos sobre el medio ambiente	11
1.3.2.3 El smog fotoquímico	11
1.4 Concentración límite permisible de NO ₂ y O ₃ según diferentes normas	12
1.5 Metodologías para la medición de contaminantes	12
1.5.1 Sistemas Pasivos de Monitoreo	13
1.5.2 Sistemas Activos de Monitoreo	13
1.5.3 Analizadores Automáticos	13
1.5.4 Sensores Remotos	14
1.5.5 Bioindicadores	14
1.6 Ventajas y desventajas de las técnicas de monitoreo del aire	15
1.7 Métodos de medición pasivos.	16
1.8 Aspectos a tener en cuenta en el uso de captadores pasivos	17
1.9 Desarrollo de captadores pasivos para medir NO ₂	18
1.10 Desarrollo de captadores pasivos para medir ozono	19
1.11 Método de medición pasivo Radiello	20
1.12 Técnicas analíticas para cuantificar dióxido de nitrógeno (NO ₂)	22
1.12.1 Método de Quimioluminiscencia en fase gaseosa (Método de referencia: ISO-7996/85. EPA 40 CFR Pt. 50 App. F)	22
1.12.2 Método de Griess-Saltzman modificado para determinación de NO ₂ (Método de referencia ISO-6768/85)	22
1.12.3 Análisis por cromatografía iónica	22
1.12.5 Métodos reportados en Cuba	24
1.13 Técnicas analíticas para el ozono	24
1.13.1 Método de Quimioluminiscencia con etileno (Método de referencia ISO- 10313/93. EPA 40 CFR Pt. 50 App.D)	24
1.13.2 Fotometría ultravioleta (ISO 13964:1998)	25
1.13.3 Métodos reportados en Cuba	25
1.14 Fundamento teórico del análisis por Espectrofotometría UV-VIS	25
Capítulo II Materiales y Métodos	29
2.1 Validación de los métodos de medida	29

2.2 Método de medida de Dióxido de Nitrógeno Radiello	30
2.2.1 Validación de la técnica de análisis espectrofotometría UV-VIS	30
2.2.1.1 Precisión y curva de calibración	30
2.2.1.2 Límite de detección y límite de cuantificación	30
2.2.1.3 Sensibilidad de la técnica analítica	30
2.2.2 Validación del método de medida en el laboratorio	30
2.2.2.1 Factor de recuperación del analito de los filtros	30
2.2.2.2 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros	31
2.2.2.3 Estabilidad de las soluciones extraídas	31
2.2.2.4 Precisión y exactitud	31
2.3 Método de medida de Ozono Radiello	31
2.3.1 Validación de la técnica de análisis espectrofotometría UV-VIS	31
2.3.1.1 Precisión y curva de calibración	31
2.3.1.2 Límite de detección y límite de cuantificación	32
2.3.1.3 Sensibilidad de la técnica analítica	32
2.3.2 Validación del método de medida en el laboratorio	32
2.3.2.1 Factor de recuperación del analito de los filtros	32
2.3.2.2 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros	32
2.3.2.3 Estabilidad de las soluciones extraídas	33
2.3.2.4 Precisión y exactitud	33
2.4 Medición con captadores pasivos Radiello de Ozono y Dióxido de Nitrógeno	33
2.4.1 Preparación de las muestras	33
2.4.2 Equipamiento necesario	33
2.4.3 Cartuchos impregnados para medida de NO ₂	34
2.4.4 Cartuchos impregnados para medida de O ₃	34
2.4.5 Ensamblaje de los captadores pasivos	34
2.4.6 Desensamblaje y preparación de cartuchos muestreados para análisis	35
2.4.6.1. Preparación de los viales de extracción	35
2.4.6.2 Desmontaje de las muestras	35
2.4.6.3 Limpieza de los componentes del captador	35
2.5 Análisis de los cartuchos muestreados de Dióxido de Nitrógeno	36
2.5.1 Preparación de las muestras para el análisis	36
2.5.1.1 Extracción de los filtros muestreados	36
2.5.2 Análisis de las muestras Dióxido de Nitrógeno por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS	36
2.5.2.1 Reactivos, materiales y equipos	36
2.5.2.2 Procedimiento	37
2.5.2.3 Cálculo de las concentraciones muestreadas	38
2.6 Análisis de cartuchos muestreados de Ozono	38
2.6.1 Preparación de las muestras para el análisis	39
2.6.1.1 Reactivos, materiales y equipos	39
2.6.1.2 Extracción de los filtros muestreados	40
2.6.1.3 Filtración de las muestras extraídas	40
2.6.1.4 Análisis de las muestras de Ozono por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS	41
2.6.1.5 Cálculo de las concentraciones muestreadas	42
2.7 Períodos y frecuencia del muestreo	43
2.8 Situación de los puntos de muestreo	43
2.8.1 Consideraciones previas	43
2.8.2 Puntos de muestreo NO ₂	44
2.8.3 Puntos de muestreo O ₃	44
Capítulo III Análisis y Discusión de los Resultados	47
3.1 Comprobación de la longitud de onda para cada uno de los contaminantes	47

3.2 Validación de la técnica analítica para el NO ₂	47
3.3 Validación del método de medida en el laboratorio para el NO ₂	49
3.4 Validación de la técnica analítica para el O ₃	53
3.5 Validación del método de medida en el laboratorio para el O ₃	54
3.6 Medición en el terreno de NO ₂ con captadores pasivos Radiello	62
3.7 Medición en el terreno de O ₃ con captadores pasivos Radiello	65
<i>Conclusiones</i>	70
<i>Recomendaciones</i>	72
<i>Bibliografía</i>	74
<i>Anexos</i>	78



Resumen

Resumen

En el trabajo se desarrollará la validación parcial de las técnicas analíticas espectrofotometría UV-VIS para cuantificar dióxido de nitrógeno y ozono troposférico planteado por los fabricantes de los muestreadores pasivos tipo Radiello, así como la validación parcial de los métodos de medida de ambos compuestos bajo condiciones de laboratorio. Se analizarán también muestras de estos contaminantes colectadas en el período seco del año en la zona bajo estudio en la ciudad de Santa Clara.

Palabras claves: dióxido de nitrógeno, ozono troposférico, muestreadores pasivos tipo Radiello.



Abstract

Abstract

In this paper the partial validation of UV-VIS spectrophotometry analytical techniques to quantify nitrogen dioxide and tropospheric ozone proposed by the manufacturers of Radiello passive samplers and the partial validation of methods of measurement of both compounds under laboratory conditions were developed. Also, samples of these pollutants collected in the dry period of the year in the area under study on Santa Clara City were analyzed.

Keywords: nitrogen dioxide, tropospheric ozone, Radiello type passive samplers



Introducción

Introducción

Los aspectos relacionados con la protección del medio ambiente constituyen una premisa fundamental para el desarrollo de la vida con sentido de sostenibilidad.

La contaminación del aire, hoy, es uno de los principales problemas ambientales de todas las ciudades del mundo, tanto en los países desarrollados como en los que están en vías del desarrollo. En los primeros se debe a un alto volumen y diversificación de la producción industrial y al flujo intenso de vehículos automotores, mientras que en los segundos se debe al desarrollo no planificado de las escasas industrias, al uso de tecnologías obsoletas en la producción, los servicios y el transporte, a la mala calidad del saneamiento básico y al crecimiento urbanístico no planificado.

Cuba no es un aparte en esta problemática, debido a deficiencias en la planificación territorial en cuanto a la ubicación de asentamientos industriales y humanos, así como en el empleo de tecnologías obsoletas en las actividades productivas y otras fuentes como el transporte automotor.

Con el advenimiento de la era industrial el problema de la contaminación o de la polución atmosférica adquiere toda su magnitud, llegando en nuestros días a constituir un motivo de inquietud creciente en las zonas urbanas e industriales

Desde la década del '70, en Cuba se realizan acciones de prevención y control de la contaminación del aire. Con vista al perfeccionamiento de ese trabajo, surge la iniciativa de integrar, por vía de proyectos, las Unidades de Observación, Diagnóstico y Pronóstico de la Contaminación Atmosférica a estudios que garantizan las acciones de prevención y control.

La mayor fuente de contaminación del aire es la combustión de combustible fósil para la generación de electricidad.(Radojeric M 2006)

Entre las fuentes fundamentales de contaminación atmosférica se encuentran las fuentes estacionarias y las fuentes móviles o vehículo automotor que generan entre otros contaminantes los óxidos de nitrógeno.

En torno al 67% de las emisiones de NO_x (total emisiones 25-99 Kg/año) son de origen antropogénico de las cuales aproximadamente un 90% de la contaminación de una ciudad no industrial proviene de los gases de combustión de los automotores. Los óxidos de nitrógeno están

siempre presentes en cualquier tipo de combustión, independientemente del combustible utilizado (nafta, gasoil, GNC, leña, carbón) por lo tanto pueden ser tomados como indicativos del grado de contaminación atmosférica urbana. (Andres 1997)

La contribución del NO_2 al aire contaminado en las ciudades es significativa, pues concentraciones relativamente bajas pueden causar efectos nocivos sobre la salud humana, suprimen el crecimiento de la vegetación y aceleran la corrosión de los metales.

La evaluación química consistió en la determinación de la concentración de NO_2 , mediante muestreadores pasivos. La elección del NO_2 , como indicador, se basó en la alta correlación que presenta la concentración de este compuesto con la de monóxido de carbono (CO) y de hidrocarburos policíclicos aromáticos particulados (prioni 1997). Por otra parte, el mencionado compuesto es el de mayor toxicidad entre los óxidos de nitrógeno (Glasius M 1999) y está altamente relacionado con las emisiones producidas por el autotransporte en su proceso de combustión.

En numerosos países se llevan a cabo mediciones en continuo de los contaminantes atmosféricos, sin embargo, la monitorización automática de la calidad del aire es muy costosa, tanto por el equipamiento necesario como por su operatividad y mantenimiento. Los muestreadores pasivos, tales como los tubos de difusión o dosímetros, ofrecen una alternativa eficaz frente a este problema

En Cuba se han cuantificado en pequeña escala los NO_x según la técnica establecida por el Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera (CECONT), basado en una modificación de la reacción de Griess Saltzman. De manera general estos estudios han estado encaminados a vincular la calidad de aire con su influencia sobre la salud humana, teniendo en cuenta que, en el mundo, las enfermedades con una alta tasa de mortalidad e incidencia tales como: el cáncer de pulmón, las enfermedades cardiovasculares o respiratorias están estrechamente relacionadas con los efectos dañinos de la contaminación atmosférica. También el Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET) realiza estudios de diagnóstico ambiental en las áreas de interés con un analizador automático, Multiwarn II, basado en un método electroquímico.

En la provincia de Villa Clara existen 2 equipos de captación de pequeño volumen a través de los cuales se cuantifica el dióxido de azufre y partículas suspendidas totales, no así los óxidos de nitrógeno. Estas muestras se toman de forma discontinua.

En trabajos realizados, en conjunto, CITMA-UCLV sólo se ha hecho la modelación de la emisión de los NO_x partiendo de datos obtenidos de mediciones in situ con analizador automático, o sea, no se lleva a cabo el monitoreo pasivo o activo del contaminante y su posterior cuantificación en el laboratorio. Ejemplo de ello son mediciones realizadas en la zona hospitalaria de la ciudad.

Problema Científico:

No se cuenta con procedimientos de muestreo pasivo y técnicas analíticas fiables para la cuantificación de dióxido de nitrógeno y ozono troposférico que permitan conocer la dosis a la que esta expuesta la población en la zona estudiada.

Hipótesis:

La validación de los procedimientos de muestreo pasivo y de las técnicas analíticas para la cuantificación de dióxido de nitrógeno y ozono troposférico permitirán conocer de manera fiable la dosis a la que esta expuesta la población en la zona estudiada.

Objetivo general:

Validar las técnicas analíticas espectrofotometría UV-VIS y los métodos de medida en el laboratorio para cuantificar dióxido de nitrógeno y ozono troposférico.

Objetivos Específicos:

- Estudiar el estado del arte relacionado con esta temática.
- Validar la técnica analítica espectrofotometría UV-VIS para cuantificar dióxido de nitrógeno.
- Validar el método de medida en el laboratorio para cuantificar dióxido de nitrógeno.
- Validar la técnica espectrofotometría UV-VIS para cuantificar ozono troposférico.
- Validar el método de medida en el laboratorio para cuantificar ozono troposférico.
- Realizar las mediciones de NO₂ y O₃ en el periodo seco del año en la zona bajo estudio.



Revisión Bibliográfica

Capítulo I Revisión Bibliográfica

1.1 Óxidos de nitrógeno

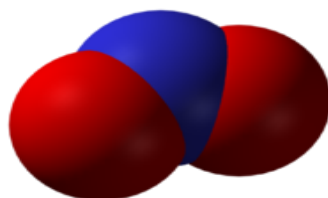


Fig. 1.1 Representación del dióxido de nitrógeno

El término general de los óxidos de nitrógeno engloba desde un punto de vista formal los siguientes compuestos: NO, NO₂, N₂O₂, N₂O₄, N₂O, N₂O₃, N₂O₅ y NO₃ siendo éste último inestable. Sin embargo, generalmente dicho término se aplica solo al NO y al NO₂ por su presencia mayoritaria y facilidad de transformación mutua en presencia del O₂ del aire.

En realidad, la EPA regula sólo el dióxido de nitrógeno (NO₂) porque es la forma más predominante de NO_x en la atmósfera.

El NO₂ es un líquido pardo amarillento a temperatura normal. Es muy volátil y el gas tiene una coloración parda rojiza. Su olor es irritante muy asfixiante y se disuelve en el agua, ya que reacciona con ella. Es extremadamente venenoso, es un oxidante enérgico y en estado líquido se auto-ioniza en muy pequeña extensión dando iones NO^{2+} y NO^{2-} , lo que explica que al disolverlo en agua fría se formen los ácidos nítrico y nitroso. A temperaturas inferiores a – 10°C se polimeriza en su dímero N₂O₄, coexistiendo ambos, y al aumentar la temperatura se disocia el dímero. Por encima de 200°C, el NO₂ se disocia en NO y oxígeno. El NO₂ es más denso que el aire.

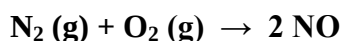
El 89% de los NO_x emitidos a la atmósfera provienen de fuentes naturales, siendo el 11% restante de origen antropogénico.

De forma natural se producen en las tormentas (rayos) erupciones volcánicas y por descomposición de los nitratos del suelo. Las actividades humanas que los producen son

principalmente las combustiones realizadas a altas temperaturas, los combustibles fósiles, el transporte y la quema de biomasa.

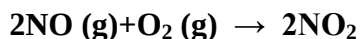
Los motores de combustión interna son la fuente de estos compuestos más importantes en las ciudades. El transporte se estima que emite un 45% de los NO_x antropogénicos. Otras actividades de producción de energía emiten el 30% y la industria (siderúrgica, fertilizantes, explosivos, cemento, refinerías) un 15%. El resto es debido a actividades agrícolas y otros (10%).

Los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen cuando el combustible se quema en aire bajo una llama caliente. A elevadas temperaturas en la que ocurre la combustión, los gases nitrógeno y oxígeno del aire se combinan entre ellos para formar óxido nítrico, NO:

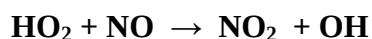
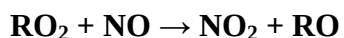
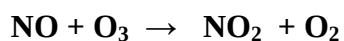


Cuanto mayor sea la temperatura de la llama, más NO se forma. Puesto que esta reacción es muy endotérmica, su constante de equilibrio es muy pequeña a las temperaturas normales, pero aumenta rápidamente al incrementarse la temperatura. Cabría esperar que, una vez se enfriasen los gases de escape, las elevadas concentraciones de NO que se producen en condiciones de combustión, revertisiesen a nitrógeno y oxígeno molecular, ya que la constante de equilibrio es pequeña a bajas temperaturas. Sin embargo, la energía de activación de la reacción inversa a la mostrada es bastante elevada, de tal manera que el proceso no puede ocurrir en una extensión apreciable, excepto a elevadas temperaturas. Así pues, las altas concentraciones de óxido nítrico producidas durante la combustión se mantienen en los gases de escape una vez enfriados; es decir, el equilibrio no se restablece de forma rápida.

Este al mezclarse con el aire, rápidamente se combina con el oxígeno para formar NO₂.



Las reacciones fotoquímicas son las de mayor conversión de NO a NO₂ (Harrison R. M 2001) (Stranger 2005; Radojeric M 2006).



Las reacciones químicas de los compuestos nitrogenados en la atmósfera son muy importantes en el contexto de los procesos de transformación que ocurren en ese medio. El NO_x en la atmósfera reacciona en presencia de la luz solar para formar ozono (O_3), uno de los contaminantes criterios para el que se han establecido Normas Nacionales de la calidad del Aire Ambiental en base a efectos en la salud (Harrison R. M 2001).

Estos óxidos son precursores en la formación de ozono troposférico.

Finalmente, gran parte del dióxido de nitrógeno atmosférico se convierte en ácido nítrico y sales de nitrato:



Las sales de nitrato forman material particulado y/o sedimentan o son arrastradas por la lluvia.

Cuando cualquiera de estos óxidos se disuelve en agua y se descompone, forma ácido nítrico (HNO_3) o ácido nitroso (HNO_2). El ácido nítrico forma sales de nitrato cuando es neutralizado. El ácido nitroso forma sales de nitrito. De esta manera, los NO_x y sus derivados existen y reaccionan ya sea como gases en el aire, como ácidos en gotitas de agua, o como sales. Estos gases, ácidos y sales contribuyen en conjunto a los efectos de contaminación que han sido observados y atribuidos a la lluvia ácida (L. 1998; 456/F-00-002 1999).

1.2 Ozono

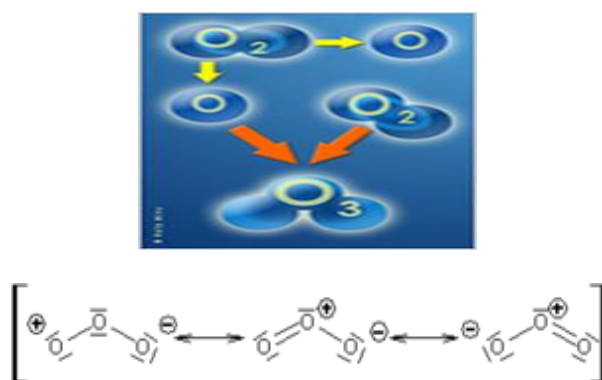


Fig.1.2 Representación del ozono

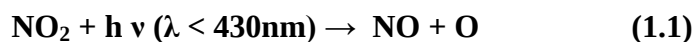
El ozono está presente de forma natural en pequeñas proporciones por toda la atmósfera, particularmente en la estratosfera a una distancia de unos 19 a 30Km sobre la superficie de la Tierra, donde forma la conocida Capa de Ozono. A esas altitudes, el ozono tiene un

comportamiento beneficioso puesto que filtra la radiación ultravioleta que llega a la Tierra proveniente del Sol. Por el contrario, al nivel del suelo el ozono tiene efectos negativos causando problemas sobre la salud y sobre la vegetación(Ibarz 1974)

Es un gas azulado, inestable con un olor fuerte y penetrante, peligroso para la respiración, pues ataca a las mucosas. Su densidad es 1,66 respecto al aire y hierve a -112°C , dando un gas azul índigo muy inestable. Es mucho más soluble en agua que en el oxígeno, y es absorbido por la esencia de trementina y otros disolventes orgánicos.

El origen clásico del ozono troposférico era el ozono transportado desde la estratosfera y que era destruido en la superficie(Regener 1949).La producción fotoquímica como fuente de ozono en atmósferas no contaminadas no se reconoció hasta que Crutzen (1973) y Chameides (1973) propusieron que la oxidación del metano (CH_4) y el monóxido de carbono (CO) en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) daban lugar a una considerable producción de ozono.

Actualmente, el ozono es, entre los oxidantes fotoquímicos presentes en el aire, el de mayor importancia, el mejor estudiado y cuyos efectos son mejor comprendidos. A pesar de que el ozono troposférico es un gas traza, es de suma importancia puesto que es el compuesto iniciador de las cadenas de oxidación en la troposfera, ya que indirectamente produce OH y HO_2 que son especies altamente oxidantes. El ozono y sus derivados fotoquímicos OH y HO_2 son los principales oxidantes para la mayoría de los gases reducidos. Por lo tanto el ozono juega un papel importante controlando la capacidad oxidativa de la atmósfera. Sin el ozono, gases reducidos como el CO , los hidrocarburos y la mayoría de los compuestos de azufre y nitrógeno reactivos, se acumularían considerablemente en la atmósfera. En la troposfera, donde sólo están presentes radiaciones de λ mayor a 280nm , la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO_2 . Su fotodisociación por la radiación solar en el ultravioleta cercano es un proceso clave:



El oxígeno resultante reacciona con el molecular formando ozono según la reacción (1.1).



En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con el O_3 completa el ciclo regenerando una molécula de NO_2 según la reacción:



Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O_3 dada por la relación de un estado fotoestacionario:

$$[\text{O}_3] = K [\text{NO}_2] / [\text{NO}] \quad (1.4)$$

De modo que la concentración de ozono dependerá de la relación $(\text{NO}_2)/(\text{NO})$ y del valor $K=k_{1,1}/k_{1,3}$ la cual a su vez depende de la intensidad solar. En ausencia de otros agentes oxidantes el ozono oxidará al NO para regenerar al NO_2 sin resultar ganancia neta de ozono. Sólo puede existir acumulación de ozono si existe un paso alternativo que evite el consumo a través de la reacción (1.3). Esa alternativa viene dada por diversas reacciones químicas que tienen lugar por la presencia de contaminantes atmosféricos y son inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios.

El ozono suele ser considerado como un contaminante secundario ya que por lo común no es vertido directamente a la atmósfera sino que se forma a partir de contaminantes primarios (precursores) a través de reacciones provocadas por la luz solar.

La formación de O_3 a partir de sus precursores es una función compleja que depende de muchos factores, que incluyen la intensidad de la luz solar, el mezclado atmosférico, la concentración de los precursores en el aire ambiente, la relación entre sus concentraciones y la reactividad de los precursores orgánicos (COV's).

El fenómeno en el cual se emiten y acumulan los precursores y se dan las reacciones fotoquímicas necesarias para la formación del ozono se denomina smog fotoquímico.

1.3 Efectos de el dióxido de nitrógeno y el ozono troposférico sobre la salud humana y los ecosistemas

La mayoría de los contaminantes atmosféricos pueden afectar directamente la salud de las personas, ya que ingresan al organismo a través del sistema respiratorio o de la piel. El transporte de contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie terrestre se produce por sedimentación de las partículas del aire y/o por absorción y arrastre de las lluvias.

1.3.1 Dióxido de nitrógeno

1.3.1.1 Efectos en la salud humana

Los efectos del NO₂ en la salud humana se centran sobre todo en el aparato respiratorio, habiéndose observado que cuando se supera una concentración media de NO₂ de 190µg/m³ en el 40% de los días, aumenta la frecuencia de las infecciones de las vías respiratorias. Se ha comprobado que el NO₂ provoca daños al parénquima pulmonar, e incluso ante exposiciones crónicas a concentraciones bajas el resultado es la aparición de cambios patológicos semejantes a los del enfisema pulmonar. Adicionalmente, determina la inhibición de la depuración mucociliar, la fagocitosis y la respuesta inmunológica en el pulmón, produciendo una disminución de la resistencia del pulmón ante las infecciones. Por último, incrementa la sensibilidad pulmonar a los broncoconstrictores, afectando, por lo tanto, especialmente a las personas asmáticas. Otros efectos son sensación de ahogo y dolor en el pecho (Fenger 1999) (Utell 1990).

1.3.1.2 Efectos sobre el medio ambiente

Las emisiones de NO₂ y SO₂ procedentes de los combustibles fósiles pueden mantenerse en el aire varios días y ser transportadas a miles de kilómetros cuando se convierte en los ácidos sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico (HNO₃). Al depositarse, generan cambios en la composición química del suelo y de las aguas superficiales, causando grandes daños a aguas dulces, bosques, suelos y ecosistemas naturales sensibles a la acidificación.

1.3.2 Ozono

1.3.2.1 Efectos en la salud

El ozono es un irritante respiratorio. La influencia sobre la salud del ozono como contaminante se basa en su toxicidad. Debido a su pequeña capacidad de disolución, el ozono penetra en las vías respiratorias e irrita las mucosas y los tejidos pulmonares.

Altas concentraciones de ozono, largas exposiciones temporales y exhaustivos grados de actividad física durante la exposición causan graves efectos en la salud:

- Irritación de los ojos y vías respiratorias provocando tos, irritación en la garganta y/o una sensación incómoda en el pecho (causados por elementos que acompañan al ozono), dolor de cabeza y respiración dificultosa se observan en concentraciones superiores a los 200µg/m³.

- Irritación del tejido pulmonar interno desde las $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ después de 6 horas de exposición. Inflama y daña las células que conforman la capa interna de los pulmones. Al cabo de unos pocos días, las células dañadas son reemplazadas y las células viejas se desprenden.
- Cambios transitorios en las funciones pulmonares en exposiciones entre las 160 a $300\mu\text{g}/\text{m}^3$. La población más sensible muestra una reducción promedio en la función pulmonar del 10% a $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ y una reducción del 30% a $300\mu\text{g}/\text{m}^3$. Resulta más difícil la respiración profunda y vigorosa normal. Cuando esto sucede, la respiración comienza a sentirse incómoda.
- Reducción de la capacidad física (incremento de la fatiga), desde 240 a $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el 15-30% de las personas examinadas. Cuando se realizan ejercicios o se trabaja al aire libre, la respiración es más rápida y superficial de lo normal.
- Empeora el asma. Cuando los niveles de ozono son altos, aumenta el número de personas con asma que sufren ataques y requieren atención médica o el uso adicional de medicamentos.

1.3.2.2 Efectos sobre el medio ambiente

Desde mediados del siglo XX se han estudiado los efectos que provoca la contaminación del aire sobre los cultivos, los árboles y otro tipo de vegetación, revelando que el ozono es tóxico para las plantas y para diversos cultivos comerciales.

1.3.2.3 El smog fotoquímico

El proceso de formación de smog fotoquímico involucra centenares de reacciones diferentes, que a su vez implican docenas de compuestos químicos actuando simultáneamente.

La principal característica del smog fotoquímico es su elevada concentración en oxidantes, principalmente ozono y compuestos peróxidos, producidos por las reacciones fotoquímicas (Baird 2001).

Los episodios de smog fotoquímico son el principal proceso de producción de ozono troposférico. La manifestación más obvia del smog es la formación de una neblina de un color amarillento-gris-pardusca, aerosol de baja humedad, que es debida a la presencia en el aire de pequeñas gotas de agua que contienen productos de reacciones químicas, las cuales tienen lugar entre los contaminantes del aire.

El smog fotoquímico puede reducir la visibilidad, puede además dañar materiales, causar irritación en los ojos, puede afectar seriamente la salud de los residentes urbanos especialmente jóvenes, ancianos y aquellos que sufren enfermedad respiratoria. Puede provocar o exacerbar ataques de asma (Porteous 2000) (Vanloon G. W 2001) (Radojeric M 2006).

Produce efectos adversos sobre el crecimiento de las plantas y está implicado en otros problemas ecotoxicológicos serios (Vanloon G. W 2001).

1.4 Concentración límite permisible de NO₂ y O₃ según diferentes normas

Tabla 1.1 Concentración límite permisible de NO₂ y O₃(A. 2000).

Normas/Contaminantes	CMA (NO ₂)	CMA (O ₃)
NC 39:1999. Calidad de Aire. Requisitos higiénicos Sanitarios	40µg/m ³ (24 horas)	30µg/m ³ (24 horas)
Organización Mundial de la Salud (OMS)	40µg/m ³ (promedio anual)	120µg/m ³ (máximo 8 horas)
Calidad de Aire Chile año 2000	100µg/m ³ (media anual)	160µg/m ³ (máximo 8horas)
Normas Nacional Calidad de Aire Ambiental, EPA.	0.053ppm (media anual)	-

1.5 Metodologías para la medición de contaminantes

Existen diversas metodologías para la medición de una sustancia gaseosa en aire, entre ellas, las más importantes son las siguientes(GEMS/AIR 1994):

- Sistemas pasivos de monitoreo
- Sistemas activos de monitoreo
- Sistemas de monitoreo automáticos
- Sensores remotos

- Bioindicadores

1.5.1 Sistemas Pasivos de Monitoreo

Estos sistemas se basan en la absorción sobre un sustrato específico que retenga al contaminante que se quiere analizar. Dicho contaminante llega al sustrato por medio de la difusión molecular a través del aire. Luego de la exposición, las muestras son llevadas al laboratorio donde se extrae el contaminante y se analiza cuantitativamente.

Los muestreadores pasivos tienen un costo inicial muy bajo. Son sistemas simples sobre todo en la toma de muestra y el análisis en el laboratorio no necesita de personal altamente capacitado.

Debido a su bajo costo inicial, pueden instalarse muchos sistemas de monitoreo de este tipo, pudiéndose obtener una importante información sobre la distribución espacial y geográfica del contaminante.

Existen varias técnicas de muestreos pasivos disponibles o en desarrollo para los principales contaminantes urbanos, entre las que se incluyen las de NO₂, SO₂, NH₃, VOC's, y O₃ (Radojeric M 2006).

1.5.2 Sistemas Activos de Monitoreo

Los sistemas activos de monitoreo se basan en el pasaje forzado del aire, mediante una bomba de aspiración, a través de un reactivo químico específico o de un medio físico de colección.

La muestra así obtenida es llevada luego a un laboratorio donde se realiza el análisis cuantitativo de la misma. El volumen de aire muestra es superior al de los sistemas pasivos, por tanto la sensibilidad del método es mayor, pudiéndose obtener promedios diarios de concentraciones de contaminantes.

Existen técnicas de muestreadores activos disponibles y validadas para casi todos los principales contaminantes atmosféricos, tanto de material particulado como de contaminantes gaseosos (NO₂, SO₂, O₃, etc.) a excepción del CO (P. 1997).

1.5.3 Analizadores Automáticos

Los sistemas automáticos de análisis de aire utilizan alguna propiedad física o química del contaminante, que puede ser detectado y cuantificado en forma continua, generalmente por métodos óptico-electrónicos. La muestra de aire entra a una cámara de reacción donde alguna

propiedad óptica del contaminante puede ser medida en forma directa o puede producirse una reacción química que produzca luz fluorescente o quimiluminiscente. Una fotocélula detecta luego la luz que le llega, produciendo una señal electrónica que es proporcional a la concentración del contaminante.

Se encuentran disponibles en el mercado gran cantidad de analizadores continuos aprobados y validados para la mayoría de los contaminantes atmosféricos (P. 1997).

1.5.4 Sensores Remotos

Los sensores remotos son instrumentos desarrollados recientemente que usan técnicas espectroscópicas de larga trayectoria para medir las concentraciones de varios contaminantes en tiempo real. Los datos se obtienen mediante la integración entre un detector y una fuente de luz a lo largo de una ruta determinada (Helmer 2004).

Los equipos de análisis automático proveen mediciones de un contaminante específico en un punto determinado del espacio. Los Sensores Remotos pueden proveer una medición integrada de multicomponentes a lo largo de un espacio especificado (normalmente superior a 100m).

1.5.5 Bioindicadores

Además de los cuatro sistemas de monitoreo de aire que se han descrito, existe un quinto sistema por el cual se está mostrando mucho interés en los últimos años, y es la utilización de Bioindicadores.

El término "Biomonitoreo" (que para aire generalmente implica el uso de plantas) cubre un extenso rango de sistemas de muestreo y análisis con muy diferente grado de sofisticación y desarrollo. Los métodos de biomonitoreo se basan en la acción que produce el contaminante a estudiar sobre algún ser vivo susceptible al mismo.

1.6 Ventajas y desventajas de las técnicas de monitoreo del aire

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de las técnicas de monitoreo (Helmer 2004)

Método de medida	Ventajas	Desventajas
Captadores pasivos	- Muy económicos - Muy sencillo en la manipulación - Útiles para estudios de base - Estudio de efectos a largo plazo - Estudio de amplias zonas de muestreo - No dependen de cables de electricidad - Se pueden colocar en números muy grandes - Muy bajo costo de adquisición y analítico	- No se han probado para algunos contaminantes - Medidas semanales, quincenales o mensuales - Transporte de muestras y análisis en el laboratorio - Determinan promedio del tiempo de muestreo - Requieren mano de obra intensiva para su funcionamiento y el consiguiente análisis
Captadores activos	- Económicos - De fácil manejo - Operación y rendimiento confiables - Cuentan con base de datos históricos	- Suministran promedios diarios - Requieren de mano de obra intensiva para la recolección y análisis de muestras - Requieren de análisis de laboratorio
Analizadores automáticos	- Información en tiempo real - Determina máximos, mínimos, ciclos diarios y situaciones de alerta - Altas prestaciones - Han sido debidamente probados - Información en línea	- Requiere de personal técnico calificado - Son equipos pesados - Necesitan electricidad - Poco versátiles en el emplazamiento - Sofisticados y costosos - Costosos en inversión y mantenimiento

1.7 Métodos de medición pasivos.

Son una técnica alternativa al uso de medidores en continuo, son los captadores o permeadores pasivos, que se han empleado para medir contaminantes como el SO₂ y el NO₂ (Krochmal D 1997).

Estos dispositivos de toma de muestra, generalmente con forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición durante un apropiado periodo de muestreo, que varía desde un par de horas hasta un mes, la muestra regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y después se analiza cuantitativamente.

Los resúmenes del "First International Symposium on Diffusive Sampling" que tuvo lugar en Luxemburgo en el año 1986 definían a los captadores pasivos como: "Un difusor pasivo es un dispositivo capaz de captar muestras de contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de una movimiento activo de aire a través del captador".

Dicha definición implica la diferenciación de los denominados "denuders" en los cuales se combina el muestreo mediante bombeo con el muestreo pasivo. Además también denota la imposibilidad de utilizar estos captadores pasivos para medida de partículas. Finalmente el hecho de que sean gobernados por un proceso físico de difusión, se traduce en que las dimensiones físicas del captador son el principal factor que gobierna la velocidad de muestreo (Brown 2002).

En estudios de calidad del aire, también pueden ser útiles usados en combinación con muestreadores activos o monitores automáticos. En este tipo de estudios híbridos, el muestreador pasivo provee los datos de calidad de aire de resolución geográfica, mientras que los otros instrumentos ofrecen información relacionada con el tiempo, como variaciones diurnas de la concentración y sus picos. Estudios de este tipo pueden ser económicamente muy convenientes y un ejemplo de ellos es el uso de muestreadores de tubo de difusión para coleccionar NO₂, SO₂, NH₃, H₂S, O₃, benceno, tolueno, xileno, en el barrido de áreas y selección de sitios de monitoreo en varios países europeos (Radojeric M 2006).

La tecnología de muestreo pasivo ha sido aceptada extensamente en el mundo para el muestreo medioambiental lo que se evidencia por muchas pautas regulatorias, manuales y protocolos publicados por varias autoridades ambientales a través del mundo. Las organizaciones contribuyentes incluyen la EPA, NIOSH, American Society for Testing and Materials (ASTM), Health and Safety Executive(HSE), Occupational Health and Safety Administration (OSHA), International Organization for Standardization (ISO), el Comité Europeo de Normalisation (CEN), ITRC, etc.

Esta tecnología es más ventajosa comparada con las técnicas de muestreo activo tradicional debido al bajo costo, pocos requisitos de mantenimiento, funcionamiento sin atención e independiente de fuentes de energía. Su exactitud es considerada igual a la de las técnicas tradicionales pero en la práctica depende de varios factores tales como: condiciones ambientales que afectan los cálculos obtenidos y la exactitud de la determinación de los cálculos obtenidos en el laboratorio. Sin embargo, para muchos usos incluyendo el monitoreo a largo plazo para determinar concentraciones promedio ponderadas en el tiempo (TWA) solamente las técnicas de muestreo pasivas pueden ser prácticamente utilizadas. Además, es impráctico utilizar las técnicas tradicionales costosas y a menudo complicadas cuando se hace un llamado al monitoreo de un área grande de manera simultánea en múltiples localizaciones (Suresh S 2007) (Kot-Wasik A).

1.8 Aspectos a tener en cuenta en el uso de captadores pasivos

1. Linealidad en la reacción de respuesta del muestreador para diferentes concentraciones de contaminantes.

Se han realizado estudios de la respuesta de muestreadores pasivos para diferentes sistemas absorbentes y un mismo contaminante concluyéndose que varía la linealidad de la respuesta sobre el rango de contaminante acumulado y su límite máximo y mínimo.

2. Especificidad de la reacción respuesta del absorbente para el contaminante de interés, sin interferencias de otros constituyentes químicos en la atmósfera.

Este aspecto es importante porque puede haber compuestos que interfieran y se absorban de la misma manera que el compuesto de interés resultando así la sobreestimación de la concentración del contaminante deseado en el captador pasivo cuando es comparado con el valor obtenido por

un muestreador continuo. Esta interferencia en general no es un problema ya que el contaminante estudiado se puede someter a un tratamiento de separación previo a la cuantificación.

3. Efectos de la turbulencia del aire en la eficiencia de colección del muestreador.

La velocidad del viento y la turbulencia del aire pueden afectar la eficacia del muestreo pasivo ya que afecta la proporción de la colección del muestreador. Usando un dispositivo protector se pueden obtener constantes flujos de colección sobre un ancho rango de velocidades del viento.

4. Comparación de los valores obtenidos por muestreo pasivo con la correspondiente medición continua (Krupa S.V 2000).

1.9 Desarrollo de captadores pasivos para medir NO₂

Todas las técnicas desarrolladas para medir NO₂ se basan en la adsorción del NO₂ por la trietanolamina (TEA) donde se convierte a nitrito.

- Levaggi et al (1972): propuso que el NO₂ reacciona con la trietanolamina para dar nitrito de trietanolamina y nitrato de trietanolamina.
- Gold (1977): descubrió que con el gas de NO₂ concentrado los productos de reacción fueron nitrito y nitrato de trietanolamina (1:1).
- Levaggi et al and Gold (1972): descubrieron un factor de conversión para el NO₂ en iones nitrito de solo 0.5, contrariamente al factor de conversión observado por Palmes et al, 1976.
- Aoyama y Yashiro (1983): detectaron nitrosodietanolamina como el producto de reacción.
- Palmes and Johnson (1987): demostraron que la hidratación de la TEA es importante para el muestreo cuantitativo del NO₂. (Glasius M 1999) (**Delgado** 2004)
- Atkins et al (1986): describieron una técnica de muestreo; un tubo cerrado e impregnado con TEA, el NO₂ retenido es determinado espectrofotométricamente usando una variante de la reacción de Zaltzman. El NO₂ puede también ser medido por cromatografía iónica (Glasius M 1999).

Existen algunos diseños en forma de disco con diferentes geometrías, pero con el mismo principio básico. Uno de ellos, descrito por Mulik al denominado “captador pasivo de alta eficiencia”. Un captador alternativo fue desarrollado por Krochmal y Gorski cuyas variaciones eran en el área del filtro absorbente y en la longitud de paso. Los autores determinaron que dicho

captador se veía afectado por la humedad y la temperatura.

El muestreo conjunto de NO y NO₂ puede ser llevado a cabo con los tubos Palmes si el NO ha sido oxidado previamente a NO₂. El NO muestreado difunde junto con el NO₂, a través de la rejilla impregnada de TEA donde encuentra una capa oxidante y difunde de forma inversa como NO₂. El NO se determina como diferencia entre tubos que llevan la capa oxidante y tubos que no la llevan.

Otro captador que puede ser utilizado tanto para medir NO como NO_x es el captador distribuido por Ogawa. La tecnología fue desarrollada por Hirano en Yokohama, Japón. Es un captador de dos caras. En una de ellas se determina NO₂ y en la otra NO_x. La cantidad de NO se calcula como la diferencia entre ambos extremos.

Cocheo al frente de La Fundación Salvatore Maugeri también ha desarrollado un captador con geometría radial para muestrear NO₂, el cual, como los anteriores está basado en un filtro o cartucho impregnado de TEA para captar el NO₂ (Brown 2002).

1.10 Desarrollo de captadores pasivos para medir ozono

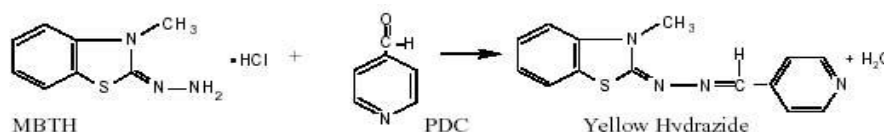
La tecnología de captadores pasivos para captación de ozono troposférico se ha venido desarrollando en la última década. Algunos de ellos, no han cumplido todos los requisitos exigibles a un método de captación de contaminantes, sobre todo por no ser específicos del ozono troposférico, sino por comportarse como captadores pasivos de contaminantes oxidantes en general (O₃, NO_x, SO_x...) (Hackney J.D 1995).

Grosjean y Hisham (1992) desarrollaron un sistema pasivo colorimétrico de muestreo de ozono usando como colorante el carmín de índigo. Sin embargo, este sistema mostraba una interferencia positiva con NO₂ (de aproximadamente un 15%), el cual es otro importante oxidante atmosférico.

Kanno y Yanagisawa (1992) desarrollaron un captador de ozono pasivo basado en la reacción con yoduro con detección colorimétrica. Este método es un captador de oxidantes totales y mostró una interferencia positiva con el NO₂ (Fox 1995) (Delgado 2004).

Sin embargo, otros de ellos sí que han cumplido este requisito de especificidad respecto al ozono, siendo actualmente los más empleados para la medición del ozono troposférico por captación pasiva. Entre ellos podemos destacar los captadores pasivos Ogawa®, desarrollados

por Koutrakis (1993) en la Universidad de Harvard, basados en la oxidación del nitrito a nitrato por ozono; los captadores pasivos Radiello®, desarrollados por Cocheo (1999) en la Fondazione Salvatore Maugeri y los captadores pasivos Passam AG®, desarrollados por Monn y Hangartner (1995) en la Swiss Federal Institute of Technology. Estos dos últimos están basados en la reacción del 4-4'dipiridiletileno con el ozono para dar 4-piridilaldehído, que reacciona con el 3-metil-2-benzotiazolinonahidrazona (MBTH) para producir la correspondiente hidracida de color amarillo tal y como se muestra en la siguiente reacción. Estos han sido probados con éxito en diversos emplazamientos geográficos.



1.11 Método de medición pasivo Radiello

El captador pasivo Radiello, se presentó como novedad en la Conferencia internacional "Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s" que tuvo lugar en Venecia en Mayo de 1999. Tras las medidas realizadas en el laboratorio y en campo, se ha contrastado su sensibilidad y especificidad hacia el ozono (Cocheo, 1999). El captador Radiello tiene una geometría radial, la cual permite unas velocidades de difusión del gas extremadamente elevada y constante. El diseño radial permite una superficie de difusión mayor lo cual repercute en una mayor sensibilidad para medir la concentración de los contaminantes.

El captador Radiello está compuesto por los siguientes componentes:

- Soporte triangular.
- Cartucho captador. Dicho cartucho varía según el tipo de contaminante que se va a medir.
- Cuerpo difusor que restringe el tipo de moléculas que se difunden a través de él y minimiza la sensibilidad del sistema frente a la velocidad del viento y las turbulencias. El cuerpo difusor varía en función del gas que va a ser muestreado.
- El adaptador sirve para cambiar la orientación del tubo difusor, permitiendo el muestreo en posición vertical y horizontal.
- La carcasa protectora conveniente para muestreo en exteriores está diseñada para proteger los filtros de las inclemencias atmosféricas como lluvia, viento, etc.



Fig.1.3 Captador pasivo Radiello montado



Fig.1.4 Cartucho o filtro impregnado



Fig.1.5 Captador desensamblado

La novedad que presenta este sistema de captación pasivo es que a diferencia de los anteriores, en los que la difusión se producía axialmente, en este caso la difusión se produce radialmente, con lo cual hay mayor superficie de difusión y facilita la reacción del contaminante con el filtro y se reduce el tiempo de exposición (Cocheo V 1999).

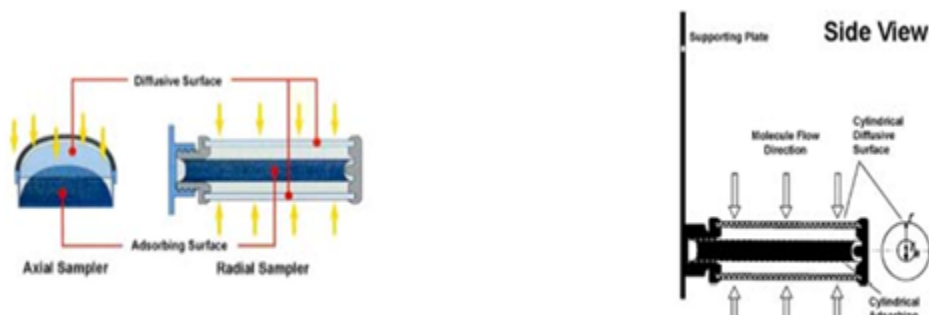


Fig.1.6 Fundamento de la difusión radial (R&P-Co, 2001)

Los muestreadores difusivos Radiello son caracterizados por altos y constantes valores de velocidad de muestreo, alta sensibilidad y corto tiempo de exposición. La velocidad de muestreo es invariante hacia rangos de humedad de 15-90% y velocidad del viento entre 0.1 y 10m.s⁻¹.

El captador pasivo Radiello ® para medición de NO₂ está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso adsorbente, impregnado con trietanolamina (TEA). Al reaccionar el NO₂ con el TEA, forma nitrito ((HOCH₂CH₂)₃NH⁺NO₂⁻) que posteriormente es extraído con agua y analizado mediante cromatografía iónica y/o espectrofotometría UV-VIS (R&P-Co 2001) (*Delgado* 2004) (Stranger 2005).

En este caso la temperatura ambiente influye en el valor de la velocidad del muestreo (Stranger 2005).

El captador pasivo Radiello® para medición de O_3 está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso adsorbente, relleno de 4-4'-dipiridiletileno impregnado en gel de sílice. Durante la exposición este compuesto es transformado por ozonólisis en un aldehído (4-piridilaldehído). Después del muestreo se le hace reaccionar con una solución ácida de MTBH produciendo un azida de color amarillo, la cual se mide su absorbancia. La determinación espectrofotométrica a 430nm de la absorbancia se relaciona con los niveles de ozono en el ambiente (Stranger 2005).

1.12 Técnicas analíticas para cuantificar dióxido de nitrógeno (NO_2)

1.12.1 Método de Quimioluminiscencia en fase gaseosa (Método de referencia: ISO-7996/85. EPA 40 CFR Pt. 50 App. F)

Principio del método: La muestra se pasa por un convertidor (horno a 400° C constante) para reducir el NO_2 a monóxido antes de hacerla entrar a la cámara de reacción. La señal eléctrica obtenida en este caso es proporcional a la cantidad total de óxidos de nitrógeno presente en la muestra. La cantidad de dióxido de nitrógeno se obtiene por diferencia entre este valor y el obtenido en la medición de NO .

1.12.2 Método de Griess-Saltzman modificado para determinación de NO_2 (Método de referencia ISO-6768/85)

Principio del método: Se absorbe el dióxido de nitrógeno presente en la muestra haciéndola pasar a través de un reactivo que forma azo colorante (grupo $-N=N-$), resultando la formación de un color rosado en 15 minutos. Se determina la absorbancia de la solución para una longitud de onda entre 540 y 550nm, con un espectrofotómetro apropiado (o colorímetro), evaluando la concentración másica de dióxido de nitrógeno por medio de una calibración gráfica con mezcla de gases de calibración.

1.12.3 Análisis por cromatografía iónica

La cromatografía iónica (CI) puede ser utilizada para cuantificar iones específicos en soluciones acuosas. La técnica se basa en la afinidad de los iones en la fase móvil líquida por los iones de carga opuesta en la fase estacionaria. La fase estacionaria consiste en una fase sólida porosa, generalmente una resina en la cual se fijan químicamente sitios de intercambio iónico. La fase móvil contiene contra-iones con carga opuesta a la de los sitios de intercambio y pueden ser

intercambiados por los iones del analito de carga similar. La competencia entre los contra-iones y los iones del analito rigen la retención cromatográfica. Las columnas de intercambio de aniones consisten comúnmente en resinas de aminas cuaternarias (Stranger 2005).

1.12.4 Otras técnicas analíticas propuestas por la EPA

- Método 7. Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources.

La muestra es colectada en un frasco evacuado que contiene una solución absorbente de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno y los óxidos de nitrógeno excepto el óxido nitroso son medidos colorimétricamente usando el procedimiento del ácido fenoldisulfónico (PDS). (7:)

- Método 7A. Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (ion chromatographic method).

La muestra es colectada en un frasco evacuado que contiene una solución absorbente de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno excepto el óxido nitroso son oxidados a nitrato y medido por cromatografía iónica.

- Método 7B. Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (ultraviolet spectrophotometric method).

La muestra es colectada en un frasco evacuado que contiene una solución absorbente de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno excepto el óxido nitroso son medidos por espectrofotometría ultravioleta. (7B)

- Método 7C. Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (alkaline permanganate/colorimetric method).

Una muestra de gas es extraída de la chimenea y pasada a través de unos impingers que contienen solución alcalina de permanganato de potasio, los NO_x son oxidados a NO_2^- y NO_3^- . El NO_3^- es reducido a NO_2^- con cadmio y el NO_2^- es analizado colorimétricamente.

- Método 7D. Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (alkaline permanganate/ion chromatographic method).

Una muestra de gas es extraída de la chimenea y pasada a través de unos impingers que contienen solución alcalina de permanganato de potasio, los NO_x son oxidados a NO_2^- el que es analizado por cromatografía iónica. (7D)

- Norma EPA 5/1995. Determination of nitric oxide, nitrogen dioxide and NO_x emission from stationary combustion sources by electrochemical analyzer (E. 1995).

Una muestra de gas es continuamente extraída de una chimenea y una porción de la muestra es llevada a un analizador electroquímico instrumental para determinar concentraciones de NO, NO₂ y NO_x.

1.12.5 Métodos reportados en Cuba

- Método de Griess Saltzman modificado según la Guía Operativa para el Trabajo Sistemático de las Estaciones de la Red de Monitoreo de la Contaminación Atmosférica Perteneciente al Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera (CECONT) (Cuesta O 1995) (Wallo A 2003) (E 2006).

Se basa en tomar la muestra haciendo pasar un flujo de aire a través de una columna de gránulos de vidrio recubiertos por una solución de yoduro de potasio y luego la determinación del NO₂ por reacción de este con un reactivo compuesto por soluciones de ácido sulfanílico y 1-naftilamina, con lo cual se forma un complejo de color rojizo que absorbe a una longitud de onda de 540 nm (Wallo A 2003).

- Método establecido en la NC: 93-02-212 (1987). Determinación de dióxido de nitrógeno.

Se basa, en la reacción específica del ion nitrito con el reactivo de Griess Saltzman para dar un complejo rosa violeta que se determina en un colorímetro o espectrofotómetro a una longitud de onda de 550nm pero con la diferencia de la anterior de que el aire se hace pasar a través de un frasco borboteador que contiene la solución de absorción formada por ácido sulfanílico, diclorhidrato de N-(1-naftil) etilendiamina y ácido acético.

- Método electroquímico mediante un analizador automático utilizado por el Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET).

1.13 Técnicas analíticas para el ozono

1.13.1 Método de Quimioluminiscencia con etileno (Método de referencia ISO- 10313/93. EPA 40 CFR Pt. 50 App.D)

Principio del método: La muestra de aire es pasada continuamente, a flujo constante, a través de un filtro de partículas antes de hacerlo incidir sobre el analizador de quimioluminiscencia. Luego

fluye a una cámara de reacción donde se mezcla con un exceso de etileno (C_2H_4). El ozono y el etileno reaccionan instantáneamente emitiendo luz en la región visible con un máximo en la longitud de onda alrededor de 400nm. La concentración del ozono se determina al comparar el número de pulsaciones de la muestra con el número de pulsaciones de una muestra con concentración conocida de ozono. Así, este principio se basa en la emisión de luz de una especie molecular excitada electrónicamente, la cual se produce durante la reacción entre el ozono y el etileno.

1.13.2 Fotometría ultravioleta (ISO 13964:1998)

Este método utiliza para la medida continua de ozono la intensa banda de absorción que presenta este gas en la región ultravioleta del espectro cuyo máximo se sitúa muy cerca de la línea de emisión del mercurio en 254nm.

Los analizadores automáticos actuales basados en esta técnica determinan la concentración de ozono en aire a partir de la relación entre las intensidades de luz transmitidas secuencialmente, en la línea del espectro de 253,7nm, por una muestra de aire ambiental filtrada de ozono (ciclo de referencia) y una muestra de aire ambiente (ciclo de medida), que llenan una cámara de absorción con una longitud de paso óptico entre 70 y 100cm (CIEMAT 2002).

1.13.3 Métodos reportados en Cuba

Las concentraciones de ozono son determinadas vía satelital.

1.14 Fundamento teórico del análisis por Espectrofotometría UV-VIS

La determinación de los contaminantes en la región UV del espectro electromagnético se fundamenta en la ley de Bouguer – Lambert – Beer, midiendo la absorbancia de la solución a una longitud de onda previamente seleccionada y fijando el camino óptico.

La ley de Bouguer – Lambert – Beer se basa en dos postulados esenciales:

Cuando un haz de luz, cuyos rayos son paralelos y monocromáticos incide perpendicularmente sobre una superficie en un medio homogéneo, cada capa o segmento infinitesimal de ese medio hace decrecer la intensidad de la radiación incidente en una fracción constante.

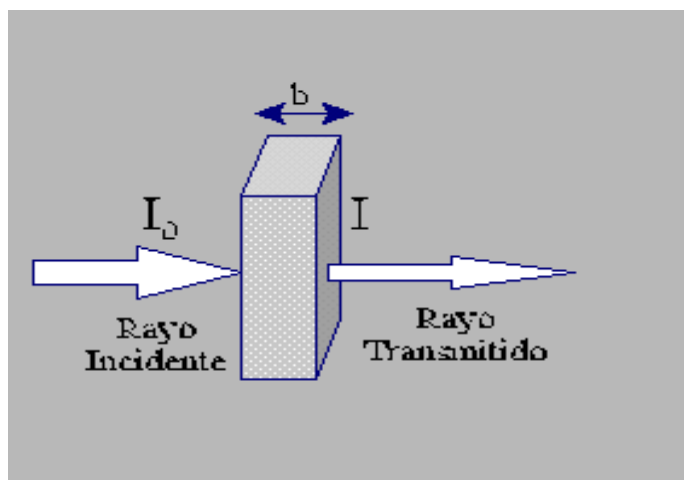


Fig. 1.7 Atenuación de un rayo de luz monocromática al pasar a través de una celda de espesor b

El decrecimiento infinitesimal dI con el espesor del medio absorbente también infinitesimal db , puede ser denotado mediante la expresión:

$$-dI = Kdb \quad (1.5)$$

Donde: K es una constante que depende de la longitud de onda y de la naturaleza del medio; I es la intensidad de la radiación incidente y b es el camino óptico.

El incremento de la concentración del medio absorbente también disminuye la intensidad de la radiación, en condiciones similares a las anteriormente citadas, lo que se expresa según la siguiente ecuación:

$$-dI/I_0 = Kdc \quad (1.6)$$

La combinación de las expresiones (1.5) y (1.6) integrada y expresada en forma logarítmica es conocida clásicamente como ley de Bouguer- Lambert –Beer:

$$A = -\log_{10} [I/I_0] = a \cdot b \cdot c \quad (1.7)$$

En la ecuación (1.7) I e I_0 representan las intensidades de la luz incidente y transmitida por el disolvente puro y la solución con la sustancia que absorbe de concentración c , respectivamente. El parámetro b es el espesor del paso óptico de luz incidente sobre la muestra, y a es el coeficiente de absortividad (también se conoce como el coeficiente de extinción molar (ξ)) de la especie que absorbe, que es una constante de proporcionalidad característica de cada sustancia. El valor de a depende de la longitud de onda de la radiación utilizada para irradiar la muestra y

es característica para cada especie química. Por lo tanto, la función de absorptividad identifica la sustancia que absorbe.

La expresión (1.7) establece la relación lineal de la absorbancia en función de la concentración de la solución, para un valor fijado del camino óptico. La construcción de una curva de calibrado empleando soluciones de diferentes concentraciones, obtenidas a partir de un patrón, permite determinar la concentración de una muestra problema.



Materiales y métodos

Capítulo II Materiales y Métodos

2.1 Validación de los métodos de medida

El objetivo de la validación de un método de medida es evaluar la capacidad de un determinado procedimiento de muestreo y técnica analítica para identificar correctamente las concentraciones de un contaminante específico. Para ello, la validación se divide en tres etapas sucesivas:

- Validación de la técnica de análisis
- Validación del método de medida en el laboratorio
- Validación del método de medida en el campo

La validación de la técnica de análisis persigue conocer si la técnica de análisis empleada es correcta y suficiente para la determinación de las concentraciones del analito en cuestión. Para ello se determina la Precisión y curva de calibración, los límites de detección y cuantificación y la sensibilidad de la técnica de análisis.

La validación del método de medida en el laboratorio pretende determinar si el diseño del captador y de sus componentes, filtros y reactivos, cumplen unos determinados criterios necesarios para asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos tras el manejo de los captadores en el laboratorio. Para ello se determina el factor de recuperación del analito de los filtros, la estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros, la estabilidad de las soluciones extraídas y la precisión y exactitud de los resultados obtenidos.

La validación del método de medida en campo pretende asegurar el buen comportamiento del captador en situaciones reales. Para ello se estudia la selectividad del método, se determina el coeficiente de captación y se calcula la desviación, precisión y exactitud de los valores proporcionados por el captador pasivo en el campo.

En este trabajo solo se realiza la validación de la técnica de análisis y del método de medida en el laboratorio.

2.2 Método de medida de Dióxido de Nitrógeno Radiello

2.2.1 Validación de la técnica de análisis espectrofotometría UV-VIS

2.2.1.1 Precisión y curva de calibración

Se preparan disoluciones de nitrito con tres concentraciones diferentes, valores bajo, medio y alto, basado en resultados de muestreos preliminares y en el valor límite permisible establecido en la (NC39 1999). Las concentraciones trabajadas fueron, 0.4µg/ml, 2.0µg/ml y 4.0µg/ml equivalentes a la cantidad de nitrito que se obtendría para concentraciones de NO₂ aproximadas de 5.0µg/m³, 25.0µg/m³ y 50.0µg/m³, considerando el coeficiente de captación de 78ml/min, una semana de muestreo y un volumen de extracción de 10ml de agua Milli-Q. Se realizan 3 réplicas por cada concentración.

Se calibra el espectrofotómetro UV-VIS con patrones de 0.5mg/l, 1.0mg/l, 2.0mg/l, 8.0mg/l y 10mg/l de nitrito. El desarrollo de la técnica analítica se realiza según lo descrito en el epígrafe 2.5.2.

2.2.1.2 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección se define como la masa de analito que produce una señal tres veces superior a la desviación estándar de la medida de la señal del blanco.

El límite de cuantificación se define como la masa de analito que produce una señal diez veces superior a la desviación estándar de la medida de la señal del blanco (R 1995).

Para determinar el límite de detección y el límite de cuantificación se analizan 5 cartuchos blancos, o sea, no expuestos mediante los procedimientos descritos en los epígrafes 2.5.1 y 2.5.2.

2.2.1.3 Sensibilidad de la técnica analítica

La sensibilidad del método es la pendiente de la recta de calibrado concentración-respuesta.

2.2.2 Validación del método de medida en el laboratorio

2.2.2.1 Factor de recuperación del analito de los filtros

El factor de recuperación mide la capacidad de recuperar un analito del filtro (R 1995).

Para ello se impregnan 9 cartuchos, 3 para cada uno de los tres niveles de concentración con 40µl de solución. Primero, se añaden 20µl y cuando el cartucho se seca, se añaden 20µl más.

Posteriormente, cuando el cartucho haya adsorbido toda la solución impregnada se procede a la extracción y al desarrollo de la técnica analítica a través de los procedimientos detallados en los epígrafes 2.5.1 y 2.5.2.

2.2.2.2 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

La estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros es la capacidad de recuperar el analito tras un período de tiempo bajo unas determinadas condiciones ambientales (R 1995). Para realizar este estudio se impregnan 45 filtros, 15 para cada uno de los tres niveles de concentración escogidos. Estos filtros se analizan los días 0, 1, 7, 14 y 28 desde que se han impregnado los filtros. Los filtros desde que se impregnan hasta que se miden se almacenan en lugar seco y refrigerado.

2.2.2.3 Estabilidad de las soluciones extraídas

La estabilidad de las soluciones extraídas es la capacidad de mantener el analito tras un período de tiempo bajo unas determinadas condiciones ambientales en la solución de extracción (R 1995). Para analizar la estabilidad del analito en la solución extraída se impregnan 9 filtros, 3 para cada uno de los tres niveles de concentración escogidos y se extraen todos el mismo día de la impregnación. Estas soluciones se almacenan en lugar seco y refrigerado y se analizan los días 0, 1 y 7.

2.2.2.4 Precisión y exactitud

Para el estudio de la precisión y la exactitud del método de determinación de nitritos se analizan 3 réplicas de patrones a las distintas concentraciones de nitrito escogidas.

2.3 Método de medida de Ozono Radiello

2.3.1 Validación de la técnica de análisis espectrofotometría UV-VIS

2.3.1.1 Precisión y curva de calibración

Se preparan disoluciones de 4-piridilaldehído con tres concentraciones diferentes, valores bajo, medio y alto teniendo en cuenta el valor límite permisible establecido en la (NC39 1999) y los valores reportados por el Instituto de Meteorología de Cuba (2000) equivalentes a la cantidad de 4-piridilaldehído que se obtendría para concentraciones de O_3 aproximadas de $9.9\mu g/m^3$,

25.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 49.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, considerando además, coeficiente de captación de 24.6ml/min y una semana de muestreo. Se realizan 3 réplicas por cada concentración.

Se calibra el espectrofotómetro UV-VIS con patrones de 4-piridilaldehído equivalentes a una masa de ozono de 1.12 μg , 1.37 μg , 1.77 μg , 2.47 μg , 4.12 μg y 6.18 μg teniendo en cuenta que: 1 μg de PDAL = 0.224 μg de O_3 . El desarrollo de la técnica analítica se realiza según lo descrito en el epígrafe 2.6.1.4.

2.3.1.2 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección se define como la masa de analito que produce una señal tres veces superior a la desviación estándar de la medida de la señal del blanco.

El límite de cuantificación se define como la masa de analito que produce una señal diez veces superior a la desviación estándar de la medida de la señal del blanco (R 1995).

Para determinar el límite de detección y el límite de cuantificación se analizan 5 cartuchos blancos, o sea, no expuestos mediante los procedimientos descritos en el epígrafe 2.6.

2.3.1.3 Sensibilidad de la técnica analítica

La sensibilidad del método es la pendiente de la recta de calibrado masa-respuesta.

2.3.2 Validación del método de medida en el laboratorio

2.3.2.1 Factor de recuperación del analito de los filtros

El factor de recuperación mide la capacidad de recuperar un analito del filtro (R 1995). Para ello se impregnan 9 cartuchos, 3 para cada uno de los tres niveles de concentración con 5 μl de solución. Cuando el cartucho haya adsorbido toda la solución impregnada se guarda en lugar seco y refrigerado y al día siguiente se procede a la extracción y al desarrollo de la técnica analítica a través de los procedimientos descritos en el epígrafe 2.6.

2.3.2.2 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

La estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros es la capacidad de recuperar el analito tras un período de tiempo bajo unas determinadas condiciones ambientales. (R 1995). Para realizar este estudio se impregnan 27 filtros, 9 para cada uno de los tres niveles de concentración escogidos. Estos filtros se analizan los días 0, 1 y 7 desde que se han impregnado los filtros. Los filtros desde que se impregnan hasta que se miden se almacenan en lugar seco y refrigerado.

2.3.2.3 Estabilidad de las soluciones extraídas

La estabilidad de las soluciones extraídas es la capacidad de mantener el analito tras un período de tiempo bajo unas determinadas condiciones ambientales en la solución de extracción (R 1995). Para analizar la estabilidad del analito en la solución extraída se impregnan 9 filtros, 3 para cada uno de los tres niveles de concentración escogidos y se extraen todos el mismo día de la impregnación. Estas soluciones se almacenan en lugar seco y refrigerado y se analizan los días 0, 1 y 7.

2.3.2.4 Precisión y exactitud

Para el estudio de la precisión y la exactitud del método de determinación de masa equivalente de ozono por espectrofotometría UV-VIS se analizan 3 réplicas de patrones de 4-piridilaldehído equivalentes a distintas masas de ozono.

2.4 Medición con captadores pasivos Radiello de Ozono y Dióxido de Nitrógeno

2.4.1 Preparación de las muestras

En el caso de la medida de O_3 y NO_2 con captadores pasivos Radiello, la preparación de las muestras y el desensamblaje y preparación de cartuchos muestreados para análisis se realiza de la misma forma.

2.4.2 Equipamiento necesario

Captador pasivo compuesto de los siguientes elementos:

- Cuerpo difusivo de polietileno con una membrana azul microporosa, $25\mu m$ de tamaño de poro, 1.7mm de espesor de membrana, 16mm de diámetro y 60mm de longitud.
- Soporte triangular de policarbonato con bolsillito transparente para colocar la identificación.
- Pegatinas identificativas.
- Carcasa protectora.
- Cartuchos impregnados código 172 para medir O_3 .
- Cartuchos impregnados código 166 para medir NO_2 .(R&P-Co 2001)

2.4.3 Cartuchos impregnados para medida de NO₂

Los cartuchos adsorbentes (código 166) son tubos de polietileno microporoso impregnados de Trietanolamina (TEA).

Los cartuchos son estables al menos 12 meses antes y 4 meses después de la exposición si se guardan en la oscuridad a 4°C.

Para la realización del presente estudio, los cartuchos limpios y los cartuchos muestreados se han guardado durante todo el período en lugar refrigerado. Después de la exposición, los cartuchos han de ser guardados en la misma forma, junto con los blancos no expuestos (2000).

2.4.4 Cartuchos impregnados para medida de O₃

Los cartuchos adsorbentes (código 172) son tubos de polietileno microporoso rellenos con gel de sílice impregnada de 4,4'-dipiridiletileno.

Los cartuchos deben ser protegidos de la luz directa, por lo tanto se deben guardar en un lugar oscuro. En estas condiciones el valor del blanco se mantiene por debajo de 0,015 unidades de absorbancia hasta un máximo de 6 meses. Como norma general, el aumento del valor del blanco repercute en una bajada de la sensibilidad analítica.

Para la realización del presente estudio, los cartuchos limpios y los cartuchos muestreados se han guardado durante todo el período en lugar refrigerado. Después de la exposición, los cartuchos han de ser guardados en la misma forma, junto con los blancos no expuestos (2000).

2.4.5 Ensamblaje de los captadores pasivos

El captador pasivo Radiello puede ser ensamblado en posición horizontal o en posición vertical. En el presente estudio se han ensamblado en posición horizontal.

Para realizar el ensamblaje de estos captadores se deben seguir los siguientes pasos:

- Retirar la bolsita de plástico que contiene el tubo de almacenamiento.
- Abrir el tubo de almacenamiento e insertar el cartucho en el cuerpo difusivo sin tocarlo con las manos ni los dedos.

- Tener cuidado: el cartucho no debe salirse del cuerpo difusor ni siquiera medio milímetro. Si sale, no sirve la medida. Si se queda fuera, dar unos golpecitos en el captador hasta que el cartucho quede totalmente dentro.
- Manteniendo el soporte triangular boca abajo, es decir con el clip de sujeción hacia abajo, enroscar el cuerpo difusivo en el soporte.
- Rellenar la etiqueta adhesiva e introducirla en el bolsillo transparente sin despegar la pegatina.
- Colocar el soporte triangular en la carcasa protectora (2002).

2.4.6 Desensamblaje y preparación de cartuchos muestreados para análisis

2.4.6.1. Preparación de los viales de extracción

Los viales de extracción son los mismos viales donde vienen contenidos los cartuchos impregnados limpios.

2.4.6.2 Desmontaje de las muestras

Para desmontar los captadores se debe seguir el siguiente protocolo:

- Abrir el vial vacío que ha contenido cartuchos impregnados.
- Desenroscar el cuerpo difusor del soporte triangular y separarlo.
- Verter el cartucho impregnado muestreado directamente al vial sin tocarlo con los dedos.
- Tapar el vial con el propio tapón.
- Sacar la etiqueta adhesiva del bolsillito del soporte triangular.
- Despegar la etiqueta adhesiva.
- Pegarla en la parte superior del vial tapado.
- Guardar los viales cargados de cartuchos muestreados en lugar refrigerado dentro de una bolsita ziploc.

2.4.6.3 Limpieza de los componentes del captador

Si el cuerpo difusivo se ensucia, se puede lavar en agua con jabón en un baño de ultrasonidos. Se debe enjuagar con agua destilada y secado al aire.

No se deben usar disolventes para limpiar ninguna parte del Radiello (2002).

2.5 Análisis de los cartuchos muestreados de Dióxido de Nitrógeno

Para el análisis del NO_2 se considera que es quimiadsorbido por la trietanolamina (TEA) y se convierte en nitrito totalmente. El Nitrito se puede analizar mediante espectrofotometría utilizando una variante de la reacción de Griess-Salzman o directamente por Cromatografía iónica. En este caso se determina el nitrito a partir de una variante de la reacción de Griess-Salzman en la cual se produce una reacción de diazotación.

El nitrito extraído del cartucho se hace reaccionar con sulfanilamida para que se produzca la diazotación de la sulfanilamida. Se hace reaccionar esta sal de diazonio con N-(1-naftil)etilendiamina bicloruro para que a través de un mecanismo de complejación se produzca un colorante azoico rojo-violeta.

La determinación espectrofotométrica a 537nm de la absorbancia se relaciona con los niveles de NO_2 en el ambiente (2002).

2.5.1 Preparación de las muestras para el análisis

2.5.1.1 Extracción de los filtros muestreados

La extracción de los filtros muestreados se lleva a cabo de la siguiente forma:

- Abrir el vial que contiene el cartucho muestreado
- Añadir 10ml de agua Milli-Q
- Agitar durante 5 minutos
- Colocar el captador en reposo por 30 minutos
- Virarlo y dejarlo en reposo 30 minutos más (Stranger 2008).

2.5.2 Análisis de las muestras Dióxido de Nitrógeno por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS

2.5.2.1 Reactivos, materiales y equipos

Reactivos

- Sulfanilamida: disolver 10g de sulfanilamida en 100ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado y diluirlo a 1000ml con agua Milli-Q.

- NEDA: disolver 250mg de N-(1-naphtil)etilendiamina bicloruro en 250ml de agua. Desecharlo si sale marrón.
- Soluciones estándar: Se realizan el calibrado con disoluciones de nitrito a distintas concentraciones a partir de nitrito sódico. Fueron preparados los siguientes patrones de nitrito:

 0.5mg/l

 1.0mg/l

 2.0mg/l

 4.0mg/l

 8.0mg/l

 10.0mg/l

El nitrito de sodio es previamente secado en la estufa durante 2 horas a una temperatura de 110°C.

Materiales

- Beakers
- Probetas
- Pipetas
- Micropipetas

Equipos

- Balanza analítica Sartorius (± 0.1 de precisión)
- Espectrofotómetro con cubetas de 1cm de espesor Genesys 10 UV

2.5.2.2 Procedimiento

Se transfieren 0.5ml de la solución extraída en un tubo plástico previamente identificado con 5.0ml de sulfanilamida, se tapa y se agita bien y se espera 5 minutos. Se adiciona 1.0ml de NEDA, se agita y se espera 10 minutos. Hacer lo mismo con los cartuchos no expuestos. Se mide la absorbancia a 537nm.

De la misma manera se preparan las soluciones patrones para la curva de calibración.

2.5.2.3 Cálculo de las concentraciones muestreadas

Los patrones de concentración conocida de nitrito se pasan por el espectrofotómetro y se hace un calibrado con las variables concentración de nitrito vs. absorbancia.

Una vez obtenida la recta de calibrado se puede obtener la concentración de nitrito ($\mu\text{g/ml}$) que se ha extraído de la muestra.

Conociendo el volumen de extracción, el tiempo muestreado, la concentración medida en el espectrofotómetro UV y el coeficiente de captación se puede obtener la concentración de NO_2 para cualquier punto de muestreo según la siguiente ecuación:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2^-} \cdot V_{\text{ext}}}{Q \cdot t} \cdot 10^6 \quad (1)$$

Donde:

C_{NO_2} : es la concentración de NO_2 obtenida con el captador pasivo Radiello ($\mu\text{g/m}^3$)

$m_{\text{NO}_2^-}$: es la masa de nitrito formada tras la quimiadsorción del NO_2 y que ha sido analizada ($\mu\text{g/ml}$)

V_{ext} : es el volumen de extracción empleado en el análisis (ml)

Q : es el coeficiente de captación efectivo propuesto por los fabricantes del captador Radiello (cm^3/min)

t : es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo (min).(2002)

2.6 Análisis de cartuchos muestreados de Ozono

En el análisis del O_3 el DPE (1,2-di (4-dipiridil) etileno) impregnado en gel de sílice tras la exposición, por ozonólisis se convierte en 4-piridilaldehído el cual se hace reaccionar con una solución ácida de MTBH produciendo un azida de color amarillo. La determinación espectrofotométrica a 430nm de la absorbancia se relaciona con los niveles de O_3 en el ambiente (2002).

2.6.1 Preparación de las muestras para el análisis

2.6.1.1 Reactivos, materiales y equipos

Reactivos

- MBTH: 3-metil-2-benzotiazolinahidrazona: disolver 5g en un litro de agua y añadir 5ml de ácido sulfúrico concentrado. Si se guarda en oscuridad, la solución es estable por lo menos durante un mes.
- Solución patrón concentrada: 110.289ppm de disolución de 4-piridialdehído (disolver 100μl (112,2mg a 20°C) de 4-piridialdehído en 1 litro de agua.
- Soluciones estándar: Se realiza el calibrado con disoluciones patrones de 4-piridialdehído a distintas concentraciones realizando las siguientes diluciones del patrón concentrado: (2002)

$$\text{1/10} = 10.0263\text{mg/l}$$

$$\text{1/8} = 12.2543\text{mg/l}$$

$$\text{1/6} = 15.7556\text{mg/l}$$

$$\text{1/4} = 22.0578\text{mg/l}$$

$$\text{1/2} = 36.7630\text{mg/l}$$

$$\text{1/1} = 55.1445\text{mg/l}$$

Materiales

- Beakers
- Probetas
- Pipetas
- Micropipetas

Equipos

- Balanza analítica Sartorius (± 0.1 de precisión)
- Espectrofotómetro con cubetas de 1cm de espesor Genesys 20 UV

2.6.1.2 Extracción de los filtros muestreados

La extracción de los filtros muestreados se lleva a cabo de la siguiente forma:

- Extraer el cartucho del tubo de plástico, retirar el tapón de PTFE y verter el gel de sílice en el tubo de plástico que lo ha contenido.
- Introducir 5ml de solución MBTH
- Tapar el tubo y agitar bien durante 1 minuto
- Dejarlo al menos 75 minutos a temperatura ambiente en un lugar oscuro.(Plaisance 2006)

Hacer lo mismo con los cartuchos no expuestos.

2.6.1.3 Filtración de las muestras extraídas

- Tomar una jeringuilla de 10ml.
- Unir la jeringuilla con el filtro microporoso de polipropileno código RAD174 de 13mm de diámetro y 0.45µm de tamaño de poro.
- Verter el contenido de un vial en la jeringuilla con la precaución de que el fondo del gel de sílice se quede en el vial de extracción. No debe pasar gel de sílice a la jeringuilla. En caso contrario se dificulta la filtración.
- Filtrar el líquido sobre un vial limpio previamente identificado.
- Separar la jeringuilla del filtro. Sacar el émbolo de la jeringuilla y eliminar cualquier resto de líquido que quede en las paredes de la jeringuilla.
- Volver a unir la jeringuilla con el filtro y expulsar la mayoría de líquido que queda retenido en el filtro forzando aire a través del conjunto jeringuilla-filtro para eliminar totalmente el líquido del filtro.
- Repetir este punto hasta que ya no salga líquido del filtro.
- Separar la jeringuilla del filtro y expulsar todo el líquido remanente en la jeringuilla.
- Eliminar el filtro cuando se dificulte mucho la filtración.

2.6.1.4 Análisis de las muestras de Ozono por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS

Las muestras extraídas se pasan directamente por el espectrofotómetro UV-VIS a la longitud de onda de 430nm.

Para la curva de calibración se le realiza el siguiente procedimiento a las soluciones estándar de 4-piridialdehído.

- Se toman unos viales y se identifican con el nombre del patrón
- Se añade 0,5ml de la solución patrón
- Se añade 4,5ml de MBTH
- Tapar el tubo y agitar bien durante 1 minuto
- Dejarlo al menos 75 minutos a temperatura ambiente en un lugar oscuro para que se complete la reacción
- Se pasan por el espectrofotómetro y se realiza la curva de calibración con las variables masa de ozono (μg) vs. absorbancia a partir de la siguiente relación (2002)

Tabla 2.1. Soluciones patrones. Relación entre 4-PDAL y O_3

Solución estándar	Masa de 4-PDAL (μg)	Masa de O_3 equiv. (μg)
1/10	5.0130	1.1229
1/8	6.1270	1.3724
1/6	7.8800	1.7651
1/4	11.0300	2.4707
1/2	18.3800	4.1171
1/1	27.5700	6.1757

Esta relación se ha obtenido teniendo en cuenta los siguientes datos:

- Peso Molecular del 4-piridialdehído, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (PDAL) = 107g/mol
- Peso Molecular del ozono = 48g/mol
- Riqueza del reactivo 4-PDAL = 97%
- Densidad del reactivo 4-PDAL = 1,137g/ml

- Volumen de solución estándar que se hace reaccionar con MBTH = 0,5ml
- Relación estequiométrica: 1mol de ozono produce 2 moles de 4-PDAL

2.6.1.5 Cálculo de las concentraciones muestreadas

La concentración de ozono en el ambiente se puede conocer teniendo en cuenta que 1mol de ozono oxida a 1mol de DPE impregnado en gel de sílice y como producto se obtiene 2moles de 4-piridilaldehído. Los moles de ozono que han reaccionado con el DPE dan el doble de moles de 4-piridialdehído.

Por lo tanto si se conoce la cantidad de 4-piridilaldehído presente en una muestra, se puede relacionar con la cantidad de ozono presente en la atmósfera que ha originado ese aldehído y sabiendo el tiempo de muestreo y el coeficiente de captación del captador se obtendrá la concentración ambiental promedio de ozono durante el período muestreado.

Una vez obtenida la recta de calibrado μg de ozono vs. absorbancia se puede obtener los μg de ozono presentes en la muestra problema.

Conociendo el tiempo muestreado, la masa equivalente medida de ozono en el espectrofotómetro UV y el coeficiente de captación se puede obtener el valor de la concentración de ozono ambiental en cualquier punto de muestreo según la siguiente ecuación:

$$c_{O_3} = \frac{m_{O_3}}{Q \cdot t} \cdot 10^6 \quad (2)$$

Donde:

c_{O_3} : es la concentración de ozono obtenida con el captador pasivo Radiello ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

m_{O_3} : es la masa de ozono equivalente a la concentración de 4-piridilaldehído medida en el espectrofotómetro UV (μg)

Q : es el coeficiente de captación efectivo propuesto por los fabricantes del captador Radiello (cm^3/min)

t : es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo (minutos)

2.7 Períodos y frecuencia del muestreo

Se realizó una campaña de muestreo que comenzó en enero del 2010 y se extendió hasta abril del 2010 que se corresponde con el período de seca.

Para ambos contaminantes los períodos de muestreo son semanales por cada punto. Para ello se tuvo en cuenta el tiempo de exposición recomendado por los fabricantes del captador.

En la siguiente tabla se muestra el período de muestreo.

Tabla 2.2. Distribución de los períodos y frecuencia del muestreo por contaminante

Semana	Período de muestreo	Contaminante medido	
		NO ₂	O ₃
1	03.01.10 – 10.01.10	x	
2	10.01.10 – 17.01.10	x	
3	17.01.10 – 24.01.10	x	
4	07.02.10 – 14.02.10	x	
5	14.02.10 – 21.02.10	x	
6	21.02.10 – 28.02.10	x	x
7	28.02.10 – 07.03.10	x	x
8	07.03.10 – 14.03.10	x	x
9	14.03.10 – 21.03.10	x	x
10	21.03.10 – 28.03.10		x
11	28.03.10 – 04.04.10	x	x
12	04.04.10 – 11.04.10	x	x
13	11.04.10 – 18.04.10		x

Los datos meteorológicos del período de muestreo fueron obtenidos de los reportes del Instituto Meteorológico Provincial de Villa Clara.

2.8 Situación de los puntos de muestreo

2.8.1 Consideraciones previas

Para la ubicación de los captadores pasivos en sus respectivos puntos de muestreo se han tenido en cuenta los siguientes criterios, a fin de ser representativos del emplazamiento:

1. Los captadores se sitúan lo suficientemente lejos de barreras u otras superficies que reduzcan la concentración de los contaminantes en las proximidades del captador. Generalmente una distancia adecuada es de 20cm o más desde superficies verticales y entre 2.5 y 3.0 metros desde el suelo (Krochmal D 1997).

2. El captador se coloca en el interior de una carcasa protectora previniendo el contacto con la lluvia y actuando también como barrera del viento, para estabilizar la velocidad de captación (2002).

2.8.2 Puntos de muestreo NO₂

Para medir el dióxido de nitrógeno se escogen emplazamientos representativos de los niveles de NO₂. Se han seleccionado puntos localizados en las principales arterias de la zona y no muy alejado de las fuentes fijas de mayor incidencia. La distribución de los puntos de muestreo de NO₂ queda de la siguiente forma:

Tabla 2.3. Distribución y localización de los puntos muestreo para NO₂

Puntos	Código	Localización	Coordenadas
1	CN	Centro Negocios	22°24' 56.31"N 79°59'41.81"W
2	MA	Escuela Marta Abreu	22°24'49.56"N 79°59'18.68"W
3	TM	Tienda Militar	22°24'40.84"N 79°58'59.06"W
4	C	Cementerio	22°24'40.19"N 79°58'41.38"W
5	T	Terminal Intermunicipal	22°24'20.14"N 79°58'20.21"W
6	A	Tienda Artex	22°24'19.64"N 79°58'46.45"W

2.8.3 Puntos de muestreo O₃

Para medir el ozono se han seleccionado puntos de muestreo lejos de fuentes locales de óxidos de nitrógeno. Un punto se localiza al noreste y el otro al suroeste del área bajo estudio. Estos

puntos coinciden con la zona de entrada y salida del aire de acuerdo con la información anual de la rosa de los vientos reportada por el Instituto Provincial de Meteorología. Su distribución queda de la siguiente forma:

Tabla 2.4. Distribución y localización de los puntos muestreo para O_3

Puntos	Código	Localización	Coordenadas
1	FP	Circunvalación e/carretera a Sagua y Maleza.	22°25'04.59"N 79°59'19.51"W
2	EIA	Escuela Instructores de Arte	22°24' 14.88"N 79°59'29.40"W

En la figura 2.1 se muestra la zona bajo estudio y los puntos de muestreo para ambos contaminantes.

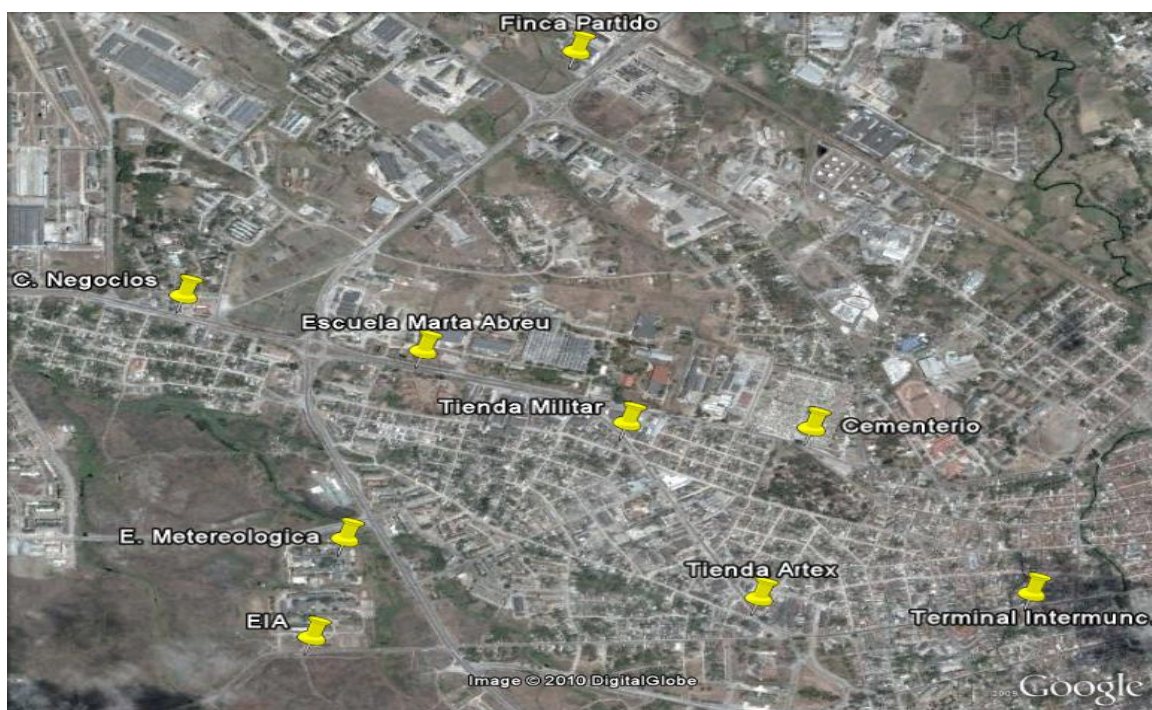


Fig. 2.1 Zona bajo estudio. Puntos de muestreo NO_2 y O_3



Análisis y discusión de los resultados

Capítulo III Análisis y Discusión de los Resultados

3.1 Comprobación de la longitud de onda para cada uno de los contaminantes

Para corroborar las longitudes de onda propuestas en el procedimiento descrito por Radiello para cuantificar dióxido de nitrógeno y ozono se realizó el espectro en la región visible.

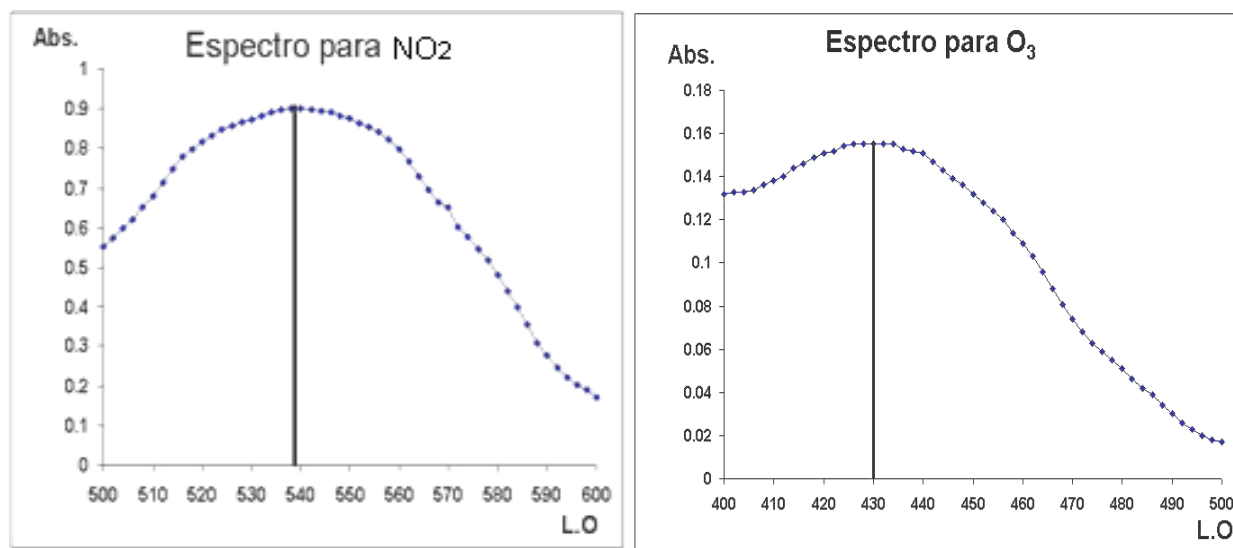


Gráfico 3.1 a) espectro del NO₂

b) espectro del O₃

Los gráficos muestran que las longitudes de ondas propuestas en ambas técnicas analíticas, 537nm para cuantificar NO₂ y 430nm para O₃ son correctas.

3.2 Validación de la técnica analítica para el NO₂

Se calibra el espectrofotómetro UV-VIS con los patrones de nitrito obteniéndose la siguiente recta de calibración; gráfico en el anexo 1

$$c(\text{NO}_2) = 0,0897(A) + 0,0019$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$\text{RSD}_f = 4.69 < 5\%$$

Donde $c(\text{NO}_2)$ es la concentración de dióxido de nitrógeno, A es la absorción medida en el espectrofotómetro UV, R^2 es el coeficiente de determinación de la recta y RSD_f es la desviación estándar relativa de los factores respuesta (pendiente de cada punto)

Se realizó el test de linealidad de acuerdo a la (NC39 1999) y los resultados muestran que la pendiente es diferente de 0 y que el intercepto es igual a 0, tablas en el anexo 2

Las concentraciones de las soluciones de nitrito trabajadas determinadas en el espectrofotómetro UV-VIS se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados de la precisión de la técnica analítica

Conc. de nitrito sol. Estándar ppm	Conc. de nitrito Medida ppm	Conc. de nitrito Promedio ppm	SD	RSD	CVR% teor.
0.4	0.391	0.383	6.43646E-06	1.68	6.53
	0.380				
	0.380				
2	1.896	1.900	6.43646E-06	0.34	5.14
	1.907				
	1.896				
4	4.070	4.074	6.43646E-06	0.16	4.58
	4.070				
	4.081				
			Promedio	0.72	5.42

Los resultados muestran que el valor promedio del coeficiente de variación del 0.72% es menor que el límite de 3% para laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso, por tanto es aceptable para las concentraciones de trabajo seleccionadas y la técnica analítica tiene buena precisión.

Límite de detección y cuantificación

Los resultados obtenidos de los límites de detección y cuantificación se muestran en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Cálculos de los límites de detección y cuantificación

Número del blanco	Espectrofotometría UV-VIS	
	Masa de O ₃ (µg)	SD
<i>B1</i>	<i>0.10</i>	0.004
<i>B2</i>	<i>0.10</i>	
<i>B3</i>	<i>0.10</i>	
<i>B4</i>	<i>0.10</i>	
<i>B5</i>	<i>0.09</i>	
	LOD = 0.01 mg/L LOQ =0.04 mg/L	

Teniendo en cuenta el valor de la desviación estándar relativa obtenida, los límites de detección y cuantificación son 0.01mg/L y 0.04 mg/L respectivamente. El límite de detección muestra valores más bajos que los esperados, por lo que la curva de calibración es adecuada para el propósito de medir las concentraciones en las muestras.

La sensibilidad analítica es de 20.9

3.3 Validación del método de medida en el laboratorio para el NO₂

Factor de recuperación del analito de los filtros

La eficiencia de la recuperación viene dada por el cociente entre la cantidad de analito recuperado del filtro y la cantidad de analito impregnada en el filtro. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos. **Tabla 3.3 Factor de recuperación del analito en los filtros**

Conc. NO ₂ Equiv. µg/m ³	Conc. Nitrito Impregnada µg/ml	Conc. Nitrito Medida µg/ml	Conc. Nitrito promedio µg/ml	Factor. Recuperac. %
5.000	0.400	0.303	0.357	89.16
		0.379		
		0.387		
25.000	2.000	1.489	1.513	75.63
		1.525		
		1.524		
50.000	4.000	2.802	2.811	70.27
		2.830		
		2.781		
			Promedio	78.35

El factor de recuperación promedio obtenido es de 78.35%. El criterio establecido por NIOSH del 75% solo se cumple a bajas y medias concentraciones. Estos valores de FR bajos pueden ser causados por el método de extracción empleado para el análisis.

Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

La tabla 3.4 muestra los resultados del estudio de la estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros.

Tabla 3.4 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

Conc. NO ₂ Equiv. µg/m ³	Conc. nitrito Impreg µg/ml	Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml	
		0 Día	Prom.	1 Día	Prom.	7 Día	Prom.	14 Día	Prom.	28 Día	Prom.
5.000	0.400	0.451	0.421	0.399	0.413	0.408	0.423	0.432	0.417	0.394	0.444
		0.391		0.413		0.448		0.409		0.531	
		0.423		0.426		0.411		0.415		0.406	
25.000	2.000	1.451	1.468	1.500	1.482	1.375	1.432	1.517	1.502	1.512	1.468
		1.462		1.473		1.478		1.499		1.430	
		1.490		1.473		1.442		1.491		1.462	
50.000	4.000	2.801	2.816	2.801	2.853	2.847	2.830	2.891	2.847	2.735	2.833
		2.862		2.838		2.771		2.868		2.931	

Para comprobar si el tiempo de almacenamiento afecta la estabilidad del analito en el filtro se aplicó un análisis ANOVA de un factor, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 3.5 ANOVA de un factor a la estabilidad del analito en el filtro

ANOVA. espectrofotometría UV-VIS		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Conc. 0.4 mg/L	Inter grupos	0.002	4	0.000	0.264	0.895
	Intra grupos	0.015	10	0.002		
	Total	0.017	14			
Conc. 2.0 mg/L	Inter grupos	0.008	4	0.002	1.866	0.193
	Intra grupos	0.010	10	0.001		
	Total	0.018	14			
Conc. 4.0 mg/L	Inter grupos	0.003	4	0.001	0.148	0.959
	Intra grupos	0.042	10	0.004		
	Total	0.045	14			

F teor. (4, 10) = 3.48 > F-test

La F teórica (4, 10) para los tres casos es 3.48, la cual es siempre superior a las F experimentales, lo que indica que el almacenamiento no afecta a la estabilidad del analito en el filtro.

Estabilidad de las soluciones extraídas

Los resultados de la estabilidad de las soluciones extraídas se muestran en la tabla 3.6

Tabla 3.6 Estabilidad del analito en la solución extraída

Conc. NO ₂ Equiv µg/m ³	Conc. nitrito Impreg. µg/ml	Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml		Conc. nitrito calculada µg/ml	
		0 Día	Media.	1 Día	Media	7 Día	Media
5.000	0.400	0.303	0.357	0.267	0.383	0.289	0.391
		0.379		0.429		0.437	
		0.387		0.452		0.449	
25.000	2.000	1.489	1.513	1.521	1.531	1.551	1.571
		1.525		1.531		1.587	
		1.524		1.543		1.574	
50.000	4.000	2.802	2.811	2.923	2.889	2.969	2.957
		2.830		2.935		3.017	
		2.781		2.807		2.885	

Para comprobar si el tiempo de almacenamiento afecta la estabilidad del analito en la solución extraída se aplicó un análisis ANOVA de un factor, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla3.7 ANOVA de un factor a la estabilidad del analito en la solución extraída

ANOVA. espectrofotometría UV-VIS		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Conc. 0.4 mg/L	Inter grupos	0.002	2	0.001	0.145	0.868
	Intra grupos	0.041	6	0.007		
	Total	0.043	8			
Conc. 2.0 mg/L	Inter grupos	0.049	2	0.025	3.322	0.107
	Intra grupos	0.044	6	0.007		
	Total	0.093	8			
Conc. 4.0 mg/L	Inter grupos	0.032	2	0.016	4.925	0.054
	Intra grupos	0.019	6	0.003		
	Total	0.051	8			

F teor. (2,6) = 5.14 > F-test

La F teórica (2, 6) para los tres casos es 5.14, la cual es superior a las F experimentales para concentraciones bajas, medias y altas, por tanto el almacenamiento no afecta la estabilidad del analito en la solución extraída.

Precisión y exactitud

Los resultados de la precisión y la exactitud se reflejan en las tablas 3.8 y 3.9 respectivamente.

Tabla 3.8 Precisión del método espectrofotométrico para cuantificar nitritos

Conc. NO ₂ Equiv µg/m ³	Conc. nitrito Impreg µg/ml.	Conc. nitrito Medición µg/ml	Conc. nitrito Promedio µg/ml	SD	RSD	CVR% Teor
5.000	0.400	0.379	0.386	0.006	1.58	6.529
		0.391				
		0.387				
25.000	2.000	1.489	1.513	0.020	1.35	5.32
		1.525				
		1.524				
50.000	4.000	2.802	2.806	0.022	0.79	4.84
		2.830				
		2.786				
				Promedio	1.24	5.56

El coeficiente de variación promedio es de 1.24% que es menor que el límite de 3% para laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso, por tanto la precisión del método es buena.

Tabla 3.9 Exactitud del método espectrofotométrico para cuantificar nitritos

Conc. NO ₂ Equiv µg/m ³	Conc nitrito Impreg. µg/ml	Conc. Nitrito Medición µg/ml	Conc. Nitrito Promedio µg/ml	SD	% no Exact.
5.0000	0.4000	0.379	0.386	0.006	3.53
		0.391			
		0.387			
25.0000	2.0000	1.489	1.513	0.020	24.37
		1.525			
		1.524			
50.0000	4.0000	2.802	2.811	0.016	29.72
		2.801			
		2.830			
				Promedio	19.21

El valor promedio de la exactitud del método expresada como por ciento del error relativo es 19.21%. La peor exactitud se obtiene a altas concentraciones, lo que se corresponde con los valores obtenidos del factor de recuperación. A bajas y medias concentraciones sí cumple con el criterio establecido por NIOSH del 25%.

3.4 Validación de la técnica analítica para el O₃

Se realizó la curva de calibrado, obteniéndose la siguiente recta de calibración: gráfico en el anexo 3.

$$M(O_3) = 0,1412 (A) + 0,008$$

$$R^2 = 0.9992$$

$$RSD_f = 4.34 < 5\%$$

Donde **M (O₃)** es masa de ozono, **A** es la absorción medida en el espectrofotómetro UV, **R²** es el coeficiente de determinación de la recta y **RSD_f** es la desviación estándar relativa de los factores respuesta (pendiente de cada punto)

Se realizó el test de linealidad de acuerdo a la (NC39 1999) y los resultados muestran que la pendiente es diferente de 0 y que el intercepto es igual a 0. Anexo 4

Las concentraciones de las soluciones de ozono trabajadas determinadas en el espectrofotómetro UV-VIS se muestran en la tabla 3.10

Tabla 3.10 Resultados de la precisión de la técnica analítica

Conc. O ₃ Equivalente (µg/m3)	Masa O ₃ equivalente (µg)	Conc. O ₃ Calculada (µg/m3)	Conc. O ₃ Promedio (µg/m3)	SD	RSD	CV %Teor
9.863	2.445	9.118	9.152	4.521E-08	0.97	12.69
		9.252				
		9.085				
25.105	6.2502	24.203	23.946	2.123E-07	1.74	10.98
		23.466				
		24.170				
49.316	12.228	46.731	47.468	5.930E-07	2.45	9.91
		46.865				
		48.809				
				Promedio	1.72	11.19

Los resultados muestran que el valor promedio del coeficiente de variación del 1.72% es menor que el límite de 3% para laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso por tanto es

aceptable para las concentraciones de trabajo seleccionadas y la técnica analítica tiene buena precisión.

Límite de detección y cuantificación

Los resultados obtenidos de los límites de detección y cuantificación se muestran en la tabla 3.11

Tabla 3.11 Cálculos de los límites de detección y cuantificación

	Espectrofotometría UV-VIS	
Número del blanco	Masa de O ₃ (µg)	SD
B1	0.266	0.004
B2	0.257	
B3	0.257	
B4	0.257	
B5	0.257	
	LOD = 0.037 mg/L LOO =0.011 mg/L	

Teniendo en cuenta el valor de la desviación estándar relativa obtenida, los límites de detección y cuantificación son 0.037mg/L y 0.011 mg/L respectivamente. El límite de cuantificación muestra valores más bajos que los esperados, por lo que la curva de calibración es adecuada para el propósito de medir las concentraciones en las muestras.

La sensibilidad analítica es de 23.6

3.5 Validación del método de medida en el laboratorio para el O₃.

Factor de recuperación del analito de los filtros

La eficiencia de la recuperación viene dada por el cociente entre la cantidad de analito recuperado del filtro y la cantidad de analito impregnada en el filtro. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.12 Factor de recuperación del analito en los filtros

Conc. O ₃ Equiv. µg/m ³	Masa O ₃ Impreg. µg	Masa O ₃ Medida µg	Masa O ₃ prom. µg	Factor. Recup. %
9.863	2.445	2.457	2.402	98.25
		2.348		
25.105	6.250	6.124	6.224	99.58
		6.124		
		6.424		
49.316	12.228	13.121	12.557	102.69
		12.357		
		12.193		
			Promedio	100.17

El factor de recuperación promedio obtenido es de 100.17%. El criterio establecido por NIOSH del 75% se cumple para todos los valores de concentraciones propuestas.

Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

La tabla 3.13 muestra los resultados del estudio de la estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros.

Tabla 3.13 Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros

Masa O ₃ impreg. (µg)	Masa O ₃ calculada (µg)		Masa O ₃ calculada (µg)		Masa O ₃ Calculada (µg)	
	Día 0	Prom.	Día 1	Prom.	Día 7	Prom.
2.445	2.336	2.269	2.457	2.402	1.830	1.920
	2.328		2.348		1.965	
	2.145				1.965	
6.2502	5.320	5.278	6.124	6.224	5.346	5.270
	5.278		6.124		5.194	
	5.237		6.424			
12.228	9.792	10.030	13.121	12.557	9.815	10.011
	11.089		12.357		10.236	
	9.210		12.193		9.983	

Para comprobar si el tiempo de almacenamiento afecta la estabilidad del analito en el filtro se aplicó un análisis ANOVA de un factor, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 3.14 ANOVA de un factor a la estabilidad del analito en el filtro

ANOVA. espectrofotometría UV-VIS		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Masa 2.45µg	Inter grupos	0.325	2	0.163	19.632	0.004
	Intra grupos	0.041	5	0.008		
	Total	0.367	7			
Masa 6.25(µg)	Inter grupos	1.689	2	0.844	56.293	0.000
	Intra grupos	0.075	5	0.015		
	Total	1.764	7			
Masa 12.23(µg)	Inter grupos	12.865	2	6.432	15.876	0.004
	Intra grupos	2.431	6	0.405		
	Total	15.296	8			

Fteor. = 5.79 < 19.632

Fteor. = 5.79 < 56.293

Fteor. = 5.14 < 15.876

La F (teórica) para los tres casos es menor que la F (experimental) por tanto hay diferencias significativas que indica que el almacenamiento afecta a la estabilidad del analito en el filtro.

Para conocer cuales son las masas promedios medidas que difieren significativamente se realiza el test Post Hoc multiple comparison mediante el procedimiento de Tukey. Los resultados se muestran en las tablas 3.15, 3.16 y 3.17 respectivamente.

Tabla 3.15 Post hoc multiple comparison test

Post hoc multiple comparison test was used by means the Tukey procedure

- Variable Dependiente: masa 2.45µg
- Tukey HSD

(I) FACTOR	(J) FACTOR	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
1.00	2.00	-.1328	.08310	.329	-.4032	.1376
	3.00	.3497(*)	.07433	.012	.1078	.5915
2.00	1.00	.1328	.08310	.329	-.1376	.4032
	3.00	.4825(*)	.08310	.005	.2121	.7529
3.00	1.00	-.3497(*)	.07433	.012	-.5915	-.1078
	2.00	-.4825(*)	.08310	.005	-.7529	-.2121

* La diferencia entre las medias es significativa al nivel .05.

La masa determinada el día 7 difiere de las determinadas el día 0 y 1.

Tabla 3.16 Post hoc multiple comparison test

Post hoc multiple comparison test was used by means the Tukey procedure

○ Dependent Variable: masa 6.25(µg)

○ Tukey HSD

(I) FACTOR	(J) FACTOR	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
1.00	2.00	-.9457(*)	.10000	.001	-1.2711	-.6203
	3.00	.0083	.11180	.997	-.3555	.3721
2.00	1.00	.9457(*)	.10000	.001	.6203	1.2711
	3.00	.9540(*)	.11180	.001	.5902	1.3178
3.00	1.00	-.0083	.11180	.997	-.3721	.3555
	2.00	-.9540(*)	.11180	.001	-1.3178	-.5902

* La diferencia entre las medias es significativa al nivel .05.

La masa determinada el día 1 difiere de las determinadas el día 0 y 7.

Tabla 3.17 Post hoc multiple comparison test

Post hoc multiple comparison test was used by means the Tukey procedure

○ Dependent Variable: masa 12.23 (µg)

○ Tukey HSD

(I) FACTOR	(J) FACTOR	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
1.00	2.00	-2.5267(*)	.51972	.007	-4.1213	-.9320
	3.00	.0190	.51972	.999	-1.5756	1.6136
2.00	1.00	2.5267(*)	.51972	.007	.9320	4.1213
	3.00	2.5457(*)	.51972	.006	.9510	4.1403
3.00	1.00	-.0190	.51972	.999	-1.6136	1.5756
	2.00	-2.5457(*)	.51972	.006	-4.1403	-.9510

* La diferencia entre las medias es significativa al nivel .05.

La masa determinada el día 1 difiere de las determinadas el día 0 y 7.

Estabilidad de las soluciones extraídas

Los resultados de la estabilidad de las soluciones extraídas se muestran en la tabla 3.18.

Tabla 3.18 Estabilidad del analito en la solución extraída

Masa de O ₃ impreg. (µg)	Masa de O ₃ Calculada (µg)		Masa de O ₃ Calculada (µg)		Masa de O ₃ Calculada (µg)	
	Día 0	Prom.	Día 1	Prom.	Día 7	Prom.
2.445	2.336	2.269	2.639	2.614	2.378	2.411
	2.145		2.584		2.521	
	2.328		2.621		2.336	
6.2502	5.320	5.278	5.896	5.845	5.430	5.365
	5.278		5.860		5.363	
	5.237		5.778		5.304	
12.228	11.089	10.030	12.138	11.222	11.096	10.169
	9.792		10.810		9.764	
	9.210		10.719		9.646	

Para comprobar si el tiempo de almacenamiento afecta la estabilidad del analito en el filtro se aplicó un análisis ANOVA de un factor, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 3.19 ANOVA de un factor a la estabilidad del analito en el filtro

ANOVA. espectrofotometría UV-VIS		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Masa 2.45µg	Inter grupos	0.180	2	0.090	12.376	0.007
	Intra grupos	0.044	6	0.007		
	Total	0.224	8			
Masa 6.25(µg)	Inter grupos	0.558	2	0.279	89.449	0.000
	Intra grupos	0.019	6	0.003		
	Total	0.577	8			
Masa 12.23(µg)	Inter grupos	2.550	2	1.275	1.735	0.254
	Intra grupos	4.409	6	0.735		
	Total	6.959	8			

F teor.=5.14 < 12.376

F teor.=5.14 < 89.449

F teor.=5.14 > 1.735

La F teórica es superior a las F experimentales para valores de masas bajas y medias no así para valores altos donde la F experimental es menor y por tanto para este nivel, el almacenamiento no afecta la estabilidad del analito en la solución extraída. Para conocer cuáles son las masas promedios medidas que difieren significativamente se realiza el test Post Hoc multiple comparison mediante el procedimiento de Tukey. Los resultados se muestran en las tablas 3.20 y 3.21 respectivamente.

Tabla 3.20 Post hoc multiple comparison test

Post hoc multiple comparison test was used by means the Tukey procedure

- Variable Dependiente: masa 2.45µg
- Tukey HSD

(I) FACTOR	(J) FACTOR	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
1.00	2.00	-.3450(*)	.06971	.006	-.5589	-.1311
	3.00	-.1420	.06971	.184	-.3559	.0719
2.00	1.00	.3450(*)	.06971	.006	.1311	.5589
	3.00	.2030	.06971	.061	-.0109	.4169
3.00	1.00	.1420	.06971	.184	-.0719	.3559
	2.00	-.2030	.06971	.061	-.4169	.0109

* La diferencia entre las medias es significativa al nivel .05.

La masa determinada el día 0 difiere de la determinada el día 1.

Tabla 3.21 Post hoc multiple comparison test

Post hoc multiple comparison test was used by means the Tukey procedure

○ Dependent Variable: masa 6.25(μg)

○ Tukey HSD

(I) FACTOR	(J) FACTOR	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
1.00	2.00	-.5663(*)	.04559	.000	-.7062	-.4264
	3.00	-.0873	.04559	.215	-.2272	.0526
2.00	1.00	.5663(*)	.04559	.000	.4264	.7062
	3.00	.4790(*)	.04559	.000	.3391	.6189
3.00	1.00	.0873	.04559	.215	-.0526	.2272
	2.00	-.4790(*)	.04559	.000	-.6189	-.3391

* La diferencia entre las medias es significativa al nivel .05.

La masa determinada el día 1 difiere de las determinadas el día 0 y 7.

Precisión y exactitud

Los resultados de la precisión y la exactitud se reflejan en las tablas 3.22 y 3.23 respectivamente.

Tabla 3.22 Precisión del método espectrofotométrico para cuantificar nitritos

C O ₃ amb. equiv. µg/m ³	masa O ₃ Impreg. (µg)	Conc O ₃ calculada (µg/m ³)	Conc O ₃ promedio (µg/m ³)	SD	RSD	CV% Teor
9.8627	2.4456	9.908	9.687	1.587E-07	3.21	12.58
		9.467				
25.2050	6.2503	24.696	25.099	3.564E-07	2.78	10.90
		24.696				
		25.907				
49.3160	12.2288	52.914	50.639	1.018E-06	3.94	9.81
		49.832				
		49.171				
				Promedio	3.32	11.1

El coeficiente de variación promedio es de 3.32% que es ligeramente mayor que el límite de 3% para laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso por tanto el método tiende a una ligera dispersión de los datos.

Tabla 3.23 Exactitud del método espectrofotométrico para cuantificar nitritos

c(O ₃) amb. equiv. (µg/m3)	Masa O ₃ Impregn (µg)	Masa O ₃ medida (µg)	Masa O ₃ Promedio (µg)	Conc. O ₃ calculada (µg/m3)	Conc. O ₃ promedio (µg/m3)	% no exactitud
9.8627	2.4456	2.457	2.402	9.908	9.687	1.78
		2.348		9.467		
25.2050	6.2503	6.124	6.224	24.696	25.099	0.42
		6.124		24.696		
		6.424		25.907		
49.3160	12.2288	13.121	12.557	52.914	50.639	2.68
		12.357		49.832		
		12.193		49.171		
Promedio						1.63

El valor promedio de la exactitud del método expresada como por ciento del error relativo es 1.63%. El criterio establecido por NIOSH del 25% se cumple para las tres concentraciones.

3.6 Medición en el terreno de NO₂ con captadores pasivos Radiello

Análisis de las muestras de dióxido de nitrógeno por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS.

La siguiente tabla muestra los valores de concentración de NO₂ medidas en el período de muestreo.

Tabla 3.24 Cuantificación de la concentración de NO₂ en el terreno

Ptos de muestreo	Período de muestreo	$C_{NO_2} = \frac{m_{NO_2}}{Q_K \cdot t}$ (µg/m ³)	C_{NO_2} prom. (µg/m ³)	SD	RSD
Centro de Negocios	<u>Enero</u> 3-10	19.374 12.401 10.656	14.143	4.6	32.6
	10-17	13.605 14.701 9.070	12.458	3.0	24.0
	17-24	15.876 12.261 8.803	14.165	0.3	2.3
	<u>Febrero</u> 7-14	7.593 16.221 16.566	13.461	5.1	37.8
	14-21	7.084 15.842 11.369	11.431	4.4	38.3
	21-28	14.884 11.256 11.503	12.548	2.0	16.2
	<u>Marzo</u> 28-7	13.722 15.347 14.625	14.565	0.8	5.6
	7-14	15.143 10.680 10.361	12.062	2.7	22.2
	14-21	11.851 14.855 17.525	14.744	2.8	19.3
	<u>Abril</u> 28-4	13.788 12.176	12.982	1.1	8.8
	4-11	13.032 11.159 14.140	12.777	1.5	11.8
	<u>Enero</u> 3-10	13.908 14.101	14.005	0.1	1.0
	10-17	16.058 18.949 15.876	16.961	1.7	10.2
	17-24	15.876 12.261 8.803	12.313	3.5	28.7
	<u>Febrero</u> 7-14	13.979 8.284	10.815	2.9	26.8

Escuela Marta Abreu		10.182			
	14-21	11.556 13.792 11.928	12.425	1.2	9.6
	21-28	8.452 11.916 11.668	10.679	1.9	18.1
	<u>Marzo</u> 28-7	10.833 17.695 20.403	16.310	4.9	30.2
	7-14	11.957 9.725 7.971	9.884	2.0	20.2
	14-21	19.060 19.227 14.212	17.501	2.8	16.3
	<u>Abril</u> 28-4	13.141 13.382	13.261	0.2	1.3
	4-11	9.718 13.639 7.842	10.401	3.0	28.4
Tienda Militar	<u>Enero</u> 3-10	22.739 21.005 15.995	19.913	3.5	17.6
	10-17	13.191 9.527 15.756	12.824	3.1	24.4
	17-24	9.254 9.881 13.175	10.770	2.1	19.6
	<u>Febrero</u> 7-14	10.876 7.768 8.459	9.034	1.6	18.1
	14-21	19.015 18.455 16.032	17.834	1.6	8.9
	21-28	13.478 9.521 9.521	10.840	2.3	21.1
	<u>Marzo</u> 28-7	11.913 14.982 11.552	12.816	1.9	14.7
	7-14	11.481 8.614 9.567	9.886	1.5	14.8
	14-21	17.881 17.211 16.375	17.155	0.8	4.4
	<u>Abril</u> 28-4	11.529 14.271 13.061	12.954	1.4	10.6
	4-11	11.687 13.990 11.345	12.341	1.4	11.7
	<u>Enero</u> 3-10	11.976	12.620	2.8	21.9

Cementerio		15.646 10.238			
	10-17	6.788 11.742	9.265	3.5	37.8
	17-24	4.237 7.219 5.179	5.545	1.5	27.5
	<u>Febrero</u> 7-14	10.364 12.437 15.546	12.782	2.6	20.4
	14-21	12.307 11.002 10.443	11.251	1.0	8.5
	21-28	8.947 6.885 11.998	9.277	2.6	27.7
	<u>Marzo</u> 28-7	10.474 12.099 16.253	12.942	3.0	23.0
	7-14	7.333 9.246 9.883	8.820	1.3	15.0
	14-21	14.180 12.846 12.512	13.179	0.9	6.7
	<u>Abril</u> 28-4	4.195 4.356 4.517	4.356	0.2	3.7
	4-11	5.1088 5.1088	5.109	0.0	0.0
	<u>Enero</u> 3-10	25.653 25.460	25.556	0.1	0.5
	10-17	27.039 20.826 21.376	23.081	3.4	14.9
	17-24	23.471 21.593 21.280	22.111	1.2	5.4
	<u>Febrero</u> 7-14	15.537 20.198 18.817	18.184	2.4	13.2
	14-21	22.191 24.055 20.699	22.315	1.7	7.5
	21-28	17.102 20.069 22.954	20.042	2.9	14.6
	<u>Marzo</u> 28-7	19.945 19.945	19.945	0.0	0.0
	7-14	21.832 24.222 23.266	23.107	1.2	5.2
	14-21	25.036 25.871 14.187	22.315	1.7	7.5

Terminal Intermunicipal	<u>Abril</u> 28-4	15.970 22.423 16.696	20.042	2.9	14.6
	4-11	17.783 17.783	19.945	0.0	0.0
Tienda Artex	<u>Enero</u> 3-10	30.885 31.078 28.955	30.306	1.2	3.9
	10-17	13.976 16.428 12.777	15.394	2.3	14.8
	17-24	13.319 12.849 14.102	13.423	0.6	4.7
	<u>Febrero</u> 7-14	10530 16.918 20.370	15.941	5.0	31.3
	14-21	10.256 16.969 16.223	14.4830	3.7	25.4
	21-28	12.985 13.645 16.035	14.2216	1.6	11.3
	<u>Marzo</u> 28-7	18.601 19.865 19.143	19.2030	0.6	3.3
	7-14	12.432 9.404 13.707	11.848	2.2	18.7
	14-21	17.870 18.538 19.206	18.538	0.7	3.6
	<u>Abril</u> 28-4	9.514 10.320 8.224	9.353	1.1	11.3
	4-11	11.709 14.017 11.367	12.364	1.4	11.7

El valor promedio de NO₂ medido durante el período de muestreo en la zona estudiada es de 13.1µg/m³ con una desviación estándar de 3.2. El valor promedio de la desviación estándar relativa es 15.4%, relativamente elevado, el cual resulta de las bajas concentraciones medidas del contaminante.

3.7 Medición en el terreno de O₃ con captadores pasivos Radiello

Análisis de las muestras de Ozono por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS.

La siguiente tabla muestra los valores de concentración de ozono medidas en el período de muestreo.

Tabla 3.25 Cuantificación de la concentración de ozono en el terreno

Ptos de muestreo	Período de muestreo	C _{NO2} (µg/m ³)	C _{NO2} prom. (µg/m ³)	SD	RSD
Finca del PCC	21.02.10 – 28.02.10	39.604 42.147 42.147	41.299	1.47	3.55
	28.02.10 – 07.03.10	55.762 55.271 58.156	56.396	1.54	2.74
	07.03.10 – 14.03.10	57.958 58.776 59.116	58.617	0.60	1.02
	14.03.10 – 21.03.10	68.615 76.317 75.963	73.632	4.35	5.91
	21.03.10 – 28.03.10	48.537 50.972 50.079	49.863	1.23	2.47
	28.03.10 – 04.04.10	71.930 78.089 72.796	74.272	3.34	4.49
	04.04.10 – 11.04.10	67.566 71.388 66.533	68.496	2.56	3.73
	11.04.10 – 18.04.10	54.091 50.397	52.244	2.61	5.0
	21.02.10 – 28.02.10	36.995 42.247 39.988	39.744	2.64	6.63
EIA	28.02.10 – 07.03.10	49.440 50.299 48.949	49.563	0.68	1.38
	07.03.10 – 14.03.10	60.337 62.722 61.563	61.541	1.19	1.94
	14.03.10 – 21.03.10	68.847 70.442 72.126	70.472	1.64	2.33
	21.03.10 – 28.03.10	49.067 47.205 50.444	48.905	1.63	3.32
	28.03.10 – 04.04.10	38.401 32.619 37.630	36.216	3.14	8.67
	04.04.10 – 11.04.10	43.357 35.799 36.219	38.458	4.25	11.05
	11.04.10 – 18.04.10	26.395 40.843 30.563	32.600	7.44	22.81

El valor promedio de O_3 medido durante el período de muestreo en la zona estudiada es de $53.3\mu g/m^3$ con una desviación estándar de 12.5. El valor promedio de la desviación estándar relativa es 5.4%.

En la tabla 3.26 se reflejan datos meteorológicos promedios para el dióxido de nitrógeno, los cuales son analizados gráficamente en la figura 3.3 y 3.4 respectivamente.

Tabla 3.26 Datos meteorológicos promedios de NO_2

SEMANA	T promedio (°C)	Hr (%)	Veloc viento (m/s)
03.01.10-10.01.10	15.87	75.30	1.82
10.01.10-17.01.10	18.09	73.23	3.03
17.01.10-24.01.10	23.77	81.20	2.03
07.02.10-14.02.10	19.52	72.75	1.96
14.02.10-21.02.10	18.22	72.20	1.19
21.02.10-28.02.10	20.61	77.40	2.32
28.02.10-07.03.10	17.15	70.75	1.66
07.03.10-14.03.10	21.63	70.07	2.28
14.03.10-21.03.10	19.86	69.77	1.16

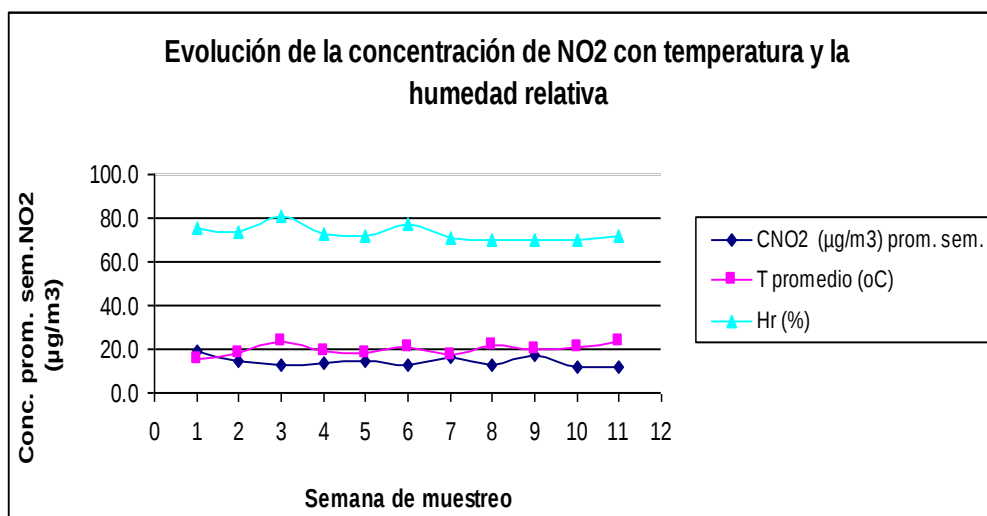


Gráfico 3.3 Dependencia de la concentración de NO_2 con la temperatura y la humedad

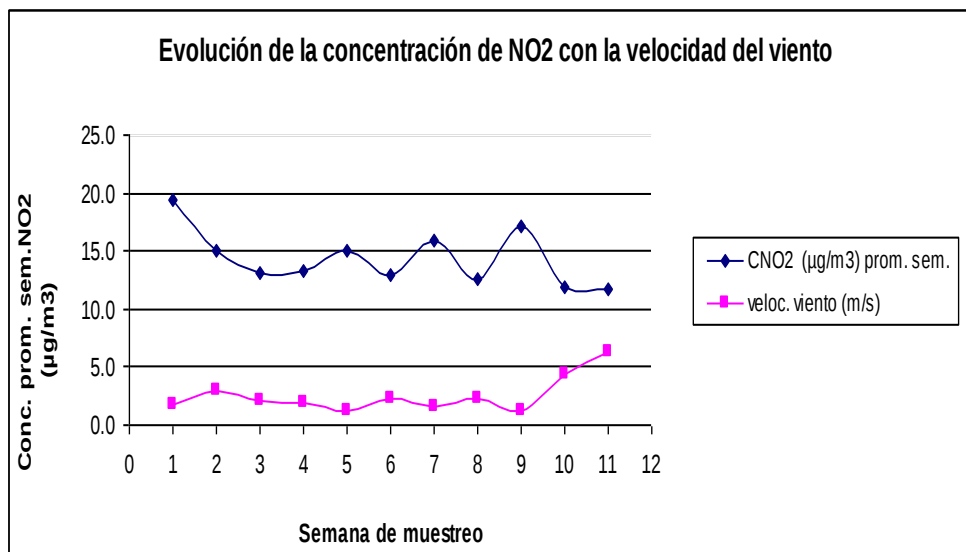


Gráfico 3.4 Dependencia de la concentración de NO₂ con la velocidad del viento

Los gráficos muestran que hay influencia de la velocidad del viento, la temperatura y la humedad relativa sobre los niveles de NO₂ presentes en el ambiente. Es evidente que cuando la velocidad del viento es mínima la concentración es máxima. Hay un comportamiento similar entre la temperatura y la humedad relativa incidiendo en que los menores valores de concentración se obtienen a valores de temperatura y humedad relativa más altos.



Conclusiones

Conclusiones

En la validación parcial realizada de la técnica analítica se realizó el test de linealidad donde mostró que existe regresión y la recta pasa por el origen de coordenadas, también se determinó la precisión de la técnica analítica donde el valor promedio del coeficiente de variación para el NO₂ es de 0.72% y para el O₃ de 1.72% siendo menor que el límite de 3% para laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso.

En la validación parcial del método de medida en el laboratorio se determinó el factor de recuperación promedio donde para el NO₂ fue de 78% y para el O₃ fue de 100.17%. El criterio establecido por NIOSH de 75% se cumple para ambos.

En el parámetro de la precisión del método de medida en el laboratorio los coeficientes de variación promedio son de 1.2% para el NO₂ y 3.32% para el O₃ siendo menor que el límite de 3% para los laboratorios analíticos de trazas aceptado por consenso para el NO₂, y ligeramente superior para el O₃.

El valor promedio de la no exactitud del método expresada como por ciento del error relativo es 19.20% para el NO₂ y 1.63% para el O₃. El criterio establecido por NIOSH del 25% se cumple para ambos.

Para el muestreo en el terreno se determinó el valor de la concentración promedio de NO₂ y O₃ medida durante el período de muestreo en la zona estudiada, esta fue de 13.1µg/m³ y 53.3µg/m³ respectivamente para 7 días. La NC 39, 1999 establece que para NO₂ el valor máximo permisible es de 40µg/m³ y para el O₃ 30µg/m³ para 24 horas, por lo que no existe evidencia de incumplimiento de los límites establecidos.



Recomendaciones

Recomendaciones

- Hacer un estudio comparando los resultados de los factores de recuperación obtenidos utilizando diferentes métodos de extracción. (ultrasonido y agitación).
- Repetir el estudio de estabilidad de almacenamiento del analito en el filtro y en la solución extraída para el caso del ozono.
- Elaborar modelos matemáticos que expliquen el comportamiento de la concentración de dióxido de nitrógeno y ozono, con las variables meteorológicas temperatura, humedad relativa y velocidad del viento.
- Realizar el estudio de adsorción de los contaminantes.



Bibliografía

Bibliografía

(2000). "El ozono troposférico y los cambios climáticos. Efectos sobre las especies agronómicas fundamentales."

(2000). "Instructions for NO₂ sampling by Radiello® NO₂-UK-0900., Fondazione Salvatore Maugeri."

(2002). "Manual Radiello."

7:, M. "*Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources.*

7B, M. (). "*Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (ultraviolet spectrophotometric method).*"

7D, M. "*Determination of nitrogen oxide emission from stationary sources (alkaline permanganate/ion chromatographic method).*"

456/F-00-002 (1999). " Óxidos de nitrógeno (NO_x), ¿Por que y como se controlan? ."

A., Z. C. (2000). Introducción a la Ingeniería Ambiental para la Industria de procesos.

Andres (1997).

Baird (2001).

Brown (2002).

CECONT "Guía operativa para el trabajo sistemático de las estaciones de la red de monitoreo de la contaminación atmosférica perteneciente al Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera."

CIEMAT (2002). Química analítica de los Contaminantes Medioambientales.

Cocheo V, B. C., Cocheo L, Sacco P. (1999). Radial path in difusión: the idea to improve the passive sampler performances., International Conference Air Quality in Europe Challenges for the 2000s, Italy.

Cuesta O, T. H., Vidaillet J. (1995). Características del NO₂ y los tipos de situaciones sinópticas en 2 localidades de la Ciudad de La Habana. Rev Cubana Hig Epidemiol.

Delgado (2004).

E, M. (2006). Contaminación del aire interior en un proyecto de viviendas con climatización centralizada. Rev Cubana Hig Epidemiol.

E. (1995). "Determination of nitric oxide, nitrogen dioxide and NO_x emission from stationary combustion sources by electrochemical analyzer."

Fenger (1999).

Fox (1995).

GEMS/AIR (1994).

Glasius M, C. M. F., Hansen, T. S, Lohse C. (1999). "Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes. *Atmospheric Environment*. 1999; 33(8): 1177-1185."

Hackney J.D, K. P., Yanagisawa Y (1995). "Development of personal ozone samplers: Three Approaches. Synopsis Research Report Number 63, The Health Effects Institute."

Harrison R. M, e. P. (2001). Causes, Effects and Control.

Helmer (2004). "Guías de calidad de aire."

Ibarz, B. a. (1974).

Kot-Wasik A, Z. B., Urbanowicz M, Dominiak Ewa, Wasik A, Namiesnik J. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta*. 2007; 602: 141-163.

Krochmal D, K. A. (1997). "Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. *Environmental Pollution*."

Krupa S.V, L. A. H. (2000). "Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*."

L., E. (1998). Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. *Universidad de Navarra*.

NC39 (1999). "Calidad del aire. Requisitos higienico-sanitarios."

P., M. A. (1997). Introducción al monitoreo atmosférico. México.

Plaisance, H. (2006). "Radial diffusive sampler for the determination of 8-h ambient ozone concentrations."

Porteous (2000).

prioni, F. (1997).

R, E. (1995). "Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation."

R&P-Co (2001). "Radiello ® Model 3310 Passive Sampling System .Passive Gas Sampling System for Industrial, Indoor/Outdoor and Personal Exposure Assessment, Rupprecht & Patashnick Co, Inc."

Radojeric M, B. V. (2006) *Practical Environmental Analysis*. The Royal Society of Chemistry.

Regener (1949).

Stranger (2005). Characterization of health related particulate and gas phase compounds in multiple indoor and outdoor sites in Flanders. belgica.

Stranger, M. (2008). "Monitoring of NO₂ in the ambient air with passive samplers before and after a road reconstruction event."

Suresh S, T. G., Xiaojing L. (2007). "Passive sampling in environmental analysis. Journal of Chromatography A."

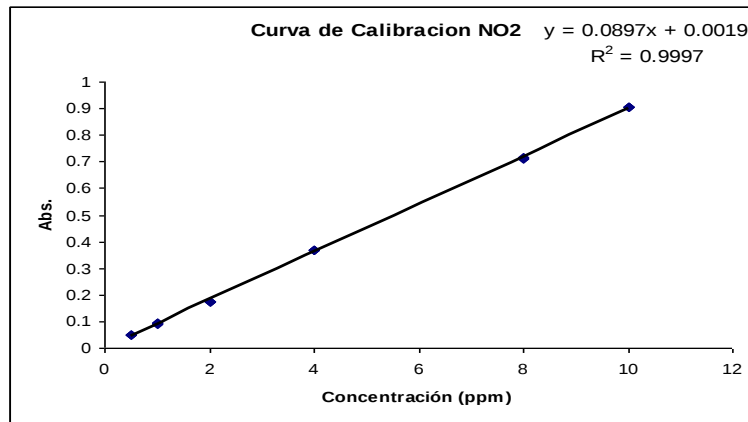
Utell, S. a. (1990).

Vanloon G. W, D. S. J. (2001). *Environmental Chemistry a Global Perspective*., University of Oxford.

Wallo A, C. O. (2003). "*Estudio de la Influencia del NO₂ Sobre el Asma Bronquial en el Municipio Regla*".



Anexos

Anexos*Anexo 1***Curva de calibración del dióxido de nitrógeno***Anexo 2 prueba de linealidad y de proporcionalidad para el NO2*Test de Linealidad

Grado de significación de la pendiente

Límites de confianza de la pendiente ($b \pm tS_b$)

$$S_{xy}^2 = 4.37938E-05$$

$$t^*S_b = 0.000924$$

$$S_b^2 = 1.89892E-07$$

$$LC_b = 0.0857 \pm 0.0002$$

$$S_b = 0.000435766$$

$$0.0855 \text{-----} 0.0859$$

$$S_{brel} = 0.485803269\%$$

$$H_0: b = 0, H_1: b \neq 0$$

$$t_{exp} = |b|/S_b = 205.8446421$$

$$t_{tab} = 2.12 [(n=18)-2=16, p=0,05]$$

$$t_{exp} > t_{tab} \quad b \neq 0$$

Test de proporcionalidad

Grado de significación del intercepto

Límites de confianza del intercepto ($a \pm tS_a$)

$$S_a^2 = 5.8629E-06$$

$$t^*S_a = 0.005133$$

$$S_a = 0.002421343$$

$$LC_a = 0.0085 \pm 0.0014$$

$$Sa_{Rel}=127.4391182\%$$

$$-0.00323325-----0.00703325$$

$$H_0: a=0, \quad H_1: a \neq 0$$

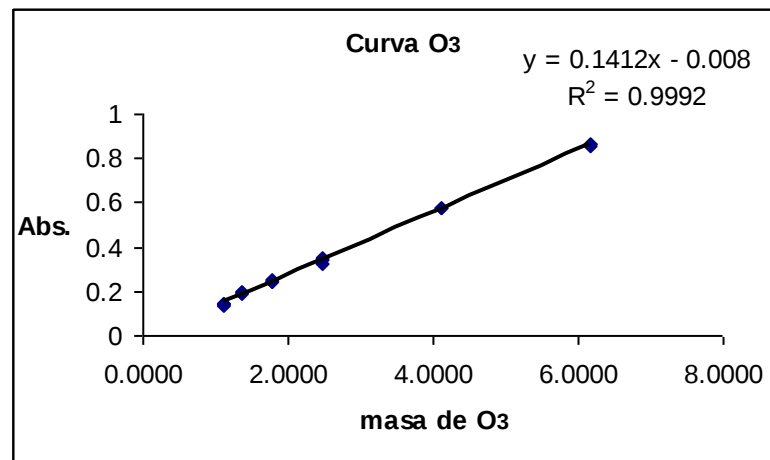
Estos límites incluyen el 0

$$t_{exp}=|a|/Sa=0.784688417$$

$$t_{tab}=2.12$$

$$t_{exp} < t_{tab} \quad a = 0$$

Anexo 3



Curva de calibración del ozono

Anexo 4 prueba de linealidad y proporcionalidad para el O3

Test de Linealidad

Grado de significación de la pendiente

Límites de confianza de la pendiente ($b \pm tS_b$)

$$S_{xy}^2 = 0.0001$$

$$t^*S_b = 0.0028$$

$$S^2b = 1.73242E-06$$

$$LCb = 0,1412 \pm 0,0028$$

$$S_b = 0.0013$$

$$S_{brel} = 0.93 \%$$

$$H_0: b=0, \quad H_1: b \neq 0$$

$$t_{exp}=|b|/S_b = 107.28$$

$$t_{tab} = 2.145 \text{ (n=16)-2=14, p=0,05)}$$

texp>ttab b≠ 0

Test de proporcionalidad

Test de proporcionalidad del intercepto

Límites de confianza del termino indep. ($a \pm tSa$)

$Sa^2 = 1.98718E-05$

$t^*Sa = 0.0096$

$Sa = 0.0045$

LCa = - 0,008 ± 0,0096

$SaRel = -55.72$

-0.0176 ----- 0.0016

$H_0:a=0, H_1:a \neq 0$

Estos límites incluyen el 0

$texp = |a|/Sa = -1.79$

ttab = 2.145

texp<ttab a= 0