

1
2EJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**DESARROLLO DE UN METODO PARA MEDIR
CONCENTRACIONES DE GASES
ATMOSFERICOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
FISICO**

**P R E S E N T A
ALFREDO ALBA SKEWES**

MEXICO, D.F.



1995

**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "DESARROLLO DE UN METODO PARA MEDIR CONCENTRACIONES DE GASES ATMOSFERICOS"

realizado por ALFREDO ALBA SKEWES

con número de cuenta 8722640-1 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario	DR. HECTOR GERARDO RIVEROS ROTGE
Propietario	DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON
Propietario	DR. HUMBERTO BRAVO ALVAREZ
Suplente	DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ
Suplente	FIS. ANDRES VALENTIN PORTA CONTRERAS

H. Rotge
J. Alonso Huitron
H. Bravo
H. Murrieta
A. Porta

A. Ruelas
Consejo Departamental de Física
DR. ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

FALLA DE ORIGEN

Con un muy especial cariño dedico esta Tesis:

A mis padres cuya fe, cariño, guía y apoyo depositados en mí, han hecho posible la realización de mis sueños:

*A mi papá por su ayuda, invaluable
enseñanzas e infinita paciencia.*

*A mi mamá por sus enseñanzas, ayuda y
perseverancia en mi educación.*

A los dos más grandes sabios que con cariño me alentaron y cuya confianza siempre recibí, mis abuelitos Julia y Alfredo.

A mi madrina Lolita, que siempre estuvo conmigo, especialmente cuando más la necesite.

A mi tío Alfredo que siempre con cariño me alentó para lograr mis metas.

A mi tía Hilda por su infinito cariño y fe en mí.

A mi tío Ernesto por su gran cariño, que me mostró nuevos caminos.

A mis primos Julio y Lety.

Agradecimientos

Mi mas sincero agradecimiento al Dr. Héctor G. Riveros Rotge no solo por aceptar dirigir esta tesis, la paciencia y confianza que me ha tenido así como por la amistad que me ha brindado.

Agradezco especialmente al M. en C. Jesús A. Lara Velázquez por su invaluable ayuda para la recolección de las muestras, asistencia técnica; inapreciables comentarios, discusiones sobre esta tesis, así como por el apoyo, aliento y amistad que incondicionalmente me ha brindado.

Mi agradecimiento al Dr. Héctor O. Murrieta Sánchez por tan amablemente haberme facilitado el espectrómetro Perkin-Elmer 330 perteneciente al departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, así como por su amistad y confianza.

Mi agradecimiento al Dr. José Manuel Hernández y al Dr. Enrique Camarillo por la invaluable ayuda brindada durante los experimentos realizados en el espectrómetro del departamento de Estado Sólido en el Instituto de Física de la UNAM.

Agradezco al Jefe del Departamento de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM por haberme facilitado el uso del espectrómetro Perkin-Elmer infrarrojo de laboratorio de espectroscopia de su departamento.

Mi especial gratitud a la Quim. Maricela Gutiérrez Franco por su ayuda y tiempo dedicados a mi durante mi trabajo en el laboratorio de espectroscopía del departamento de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Gracias al Dr. Jorge Fujioka Rojas por su paciencia y amabilidad al dedicar su tiempo a la revisión de esta tesis, así como por su incondicional amistad.

Mi especial agradecimiento al Dr. Enrique Cabrera y al Sr. Raúl Espejel por dedicar tan amablemente su tiempo a la revisión de esta tesis y por sus invaluable comentarios.

Agradezco al Dr. Humberto Bravo, Jefe del Departamento de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, por tan amablemente aceptar dedicar parte de su valioso tiempo para formar parte de la comisión dictaminadora de este trabajo, así como por sus invaluable comentarios.

Agradezco al Dr. Juan Carlos Alonso, por tan amablemente aceptar dedicar parte de su valioso tiempo para formar parte de la comisión dictaminadora de este trabajo, así como por sus invaluable comentarios.

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.	3
Contaminación del aire	3
Definición	3
Contaminantes atmosféricos	3
Métodos de detección	5
Métodos evaluados	6
CAPÍTULO 2: RED AUTOMÁTICA DE MONITOREO ATMOSFÉRICO (RAMA)	9
CAPÍTULO 3: IMPLEMENTACIONES DE LOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.	19
Regiones espectrales	20
Preparación de muestras	20
Técnicas de análisis de espectros	23
CAPÍTULO 4 : ESPECTROSCOPIA DE GASES	26
Espectrómetros utilizados	26
Espectros obtenidos	27

CAPÍTULO 5 : ANÁLISIS DE GASES.	32
Espectros VIS-UV	32
Análisis de espectros IR	33
Análisis cualitativo	33
Análisis cuantitativo	34
CAPÍTULO 6 : CONCLUSIONES.	44
TABLA DE ILUSTRACIONES	49
BIBLIOGRAFÍA	50

Capítulo 1 : Introducción.

Uno de los más grandes problemas de la sociedad moderna es la contaminación del medio ambiente. Para el estudio detallado de este problema es necesario cuantificar a los contaminantes. Por lo que el objetivo de este trabajo es realizar una evaluación espectroscópica, de dos regiones espectrales diferentes, con la finalidad de determinar cual de ellas es la más apropiada para el estudio y análisis de los contaminantes atmosféricos.

Contaminación del aire

Definición

Contaminación del aire¹ : La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que causen desequilibrio ecológico.

Contaminantes atmosféricos

En particular se estudia la contaminación de el medio ambiente en el que se desenvuelve el ser humano, el cual es degradado diariamente de múltiples formas. Siendo la contaminación del aire de la que se ocupará en el presente trabajo.

Primero es necesario medir parámetros que caractericen al sistema, mediante el uso de un conjunto de secciones transversales de absorción que permitan calibrar los instrumentos de medida. La determinación de estas secciones transversales forma una parte importante del objetivo de este trabajo, ya que a partir de ellas se hace la determinación de concentraciones de contaminantes.

Ahora bien, de acuerdo con la definición de contaminación que se presenta al principio de este trabajo, diremos que un CONTAMINANTE ² es : Toda materia o energía en

¹ Tomado de "Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente".

² Tomado de "Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente".

cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición o condición natural.

Una vez establecida la anterior definición y considerando que el sistema a estudiar es gaseoso, los contaminantes del aire, son todos aquellos gases³ producidos por la actividad humana o por procesos naturales y que, en mayores o menores concentraciones, son dañinos para alguna de las especies que habitan la biosfera. Entonces surge la pregunta, ¿Cuántos y cuáles son estos gases?, como una primera aproximación, diremos que cualquier gas, inherentemente dañino. A continuación se presenta una tabla de los gases que se consideran ya sea para las mediciones o como buenos candidatos para ser usados como objeto de posteriores trabajos dentro de esta tesis:

TABLA 1

MOLÉCULA	NOMBRE
CO	MONOXIDO DE CARBONO
NO _x	ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO+ NO ₂)
CO ₂	BIÓXIDO DE CARBONO
NO ₂	BIÓXIDO DE NITRÓGENO
N ₂ O	OXIDO DINITRÓGENO
COS	SULFURO DE CARBONILO
CS ₂	DISULFURO DE CARBONO
SO ₂	BIÓXIDO DE AZUFRE
O ₃	OZONO
C ₇ H ₈	TOLUENO
C ₆ H ₆	BENCENO
C ₂ H ₆	ETHANO
CH ₄	METANO

Tabla 1 Moléculas consideradas como contaminantes.

³En este trabajo solo se consideran gases, aún cuando las partículas sólidas también son contaminantes del aire.

Métodos de detección

Desde los años 60's, para la cuantificación de los agentes activos de la contaminación se han usado los métodos de la química analítica, como la cromatografía de gases, quimioluminiscencia, fluorescencia ultravioleta, etc.; métodos en los que en general se encuentran involucradas reacciones químicas, transiciones de fase y algunos otros procesos que alteran el estado fundamental del sistema a estudiar. Los procesos mencionados pueden acarrear problemas de interpretación o en el peor de los casos conducir a resultados falsos como consecuencia de las reacciones químicas que pudiesen o no haberse realizado como se esperaban, incluyendo la posibilidad de que las reacciones interfieran entre sí. Además de que en general se necesita un instrumento diferente para medir las concentraciones de cada clase de molécula presente, lo cual lleva, inevitablemente, a requerir de diferentes calibraciones para cada clase de molécula y por lo tanto a una diversidad mucho mayor de fuentes de error, al menos una para cada instrumento utilizado. De aquí que sea deseable que el conjunto de constantes de calibración sea único, así como el instrumento utilizado para las mediciones.

A continuación se presenta un tabla con los métodos de cuantificación de contaminantes atmosféricos actualmente usados en la ciudad de México.

Tabla 2

<i>Contaminante</i>	<i>Método usado para su detección</i> ¹	<i>Método de referencia</i> ¹
Ozono	Quimioluminiscencia	Espectroscopía UV en (50.8 cm ⁻¹)
Óxidos de Nitrógeno	Quimioluminiscencia	Solo se calibra el instrumento
Monóxido de carbono	Espectroscopía infrarroja no dispersiva	Espectroscopía infrarroja no dispersiva
Bióxido de Azufre	Fluorescencia Ultravioleta	Espectroscopía visible en (109.6 cm ⁻¹)

Tabla 2: Métodos de cuantificación de contaminantes usados actualmente por la RAMA (Red Automática de Monitoreo Atmosférico)

¹Tomados de "Normas Oficiales Mexicanas en materia de protección ambiental 1993 - 1994" Secretaría de Desarrollo Social, Instituto Nacional de Ecología, 1994.

Los métodos de detección mencionados en la tabla 2 son los que cumplen con la norma oficial mexicana para el monitoreo de los mencionados contaminantes. Es importante notar que los procedimientos de referencia son los señalados por la norma oficial mexicana.

En otros países existen sistemas de determinación de contaminantes como los LIDAR⁵ e infrarrojos no dispersivos⁶, para la determinación de contaminantes en la atmósfera, en particular el trabajo de S. P. Beaton *et. al.*⁷, en donde se discuten las técnicas no dispersivas para fines de cuantificación de gases atmosféricos como son CO, CO₂ e hidrocarburos.

Métodos evaluados

En esta tesis el objetivo es determinar cuál es la mejor región espectral y las condiciones óptimas de la misma para la medición de contaminantes en el aire, para lo cual estudiaremos la respuesta espectral del monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y monóxido de nitrógeno (NO), en las regiones ultravioleta (44 a 70 cm⁻¹) y visible (70 a 150 cm⁻¹) y para la región del infrarrojo desde 500 cm⁻¹ hasta 4000 cm⁻¹; formando parte de dos tipos de atmósferas diferentes, nitrógeno molecular y el escape de un automóvil.

Por medio de la medición de la absorción de radiación electromagnética debida a la presencia de diferentes tipos de moléculas, es posible determinar las concentraciones de éstas.

⁵W. B. Grant, R.H.Kagann and W. A. McClenny, "Optical remote measurement of toxic gases" Journal of the Air and Waste Management Assoc., 1992, Vol. 42, p. 18-30.

⁶W. K. Garber, R. Taubuerberger, "Atmospheric trace gas measurement by differential optical absorption spectroscopy: Intercomparison with conventional techniques", Differential optical absorption spectroscopy of atmospheric trace gases, TM-52-89-01, Paul Scherrer Institute, Abril, 1989, Villigen PSI, Switzerland.

⁷S. P. Beaton, G. A. Bishop, Y. Zang, L. L. Ashbaugh, D.R. Lawson and D.H. Stedman, "On road Vehicle emissions regulations, costs and benefits", Science, 268, p.p.991, 1995.

Esta determinación se puede lograr gracias a la ley de Beer-Lambert⁸, de donde se desprende la definición de absorbancia y a partir de la cual se calculan las concentraciones de los diferentes tipos de moléculas presentes.

Una de las ventajas en la detección de la espectroscopía infrarroja es el hecho de que solo se altera temporalmente el estado energético del sistema, es decir, el proceso de absorción de un fotón por una molécula, solo cambia el estado energético vibracional o rotacional de la molécula, el cual espontáneamente decaerá a su estado base mediante la emisión del excedente de energía, sin que la estructura química ni física del sistema haya sido alterada.

Es importante hacer notar que la radiación electromagnética en la región visible provoca transiciones electrónicas en la molécula, es decir, cambio en la ocupación electrónica de los estados propios de la molécula y que la radiación electromagnética en la región ultravioleta posee la energía suficiente para ionizar o incluso disociar ciertas moléculas, lo que alterará la química del sistema.

Actualmente una amplia variedad de sistemas son usados para la determinación de contaminantes en la atmósfera, entre ellos la espectroscopía en la región visible y ultravioleta llamada DOAS⁹ (Differential Optical Absorption Spectroscopy) cuyos principios son usados por OPSIS en sus instrumentos.

Existen otro tipo de instrumentos de detección llamados de percepción remota¹⁰, como son los LIDAR¹¹ (Sistemas activos de espectroscopía infrarroja LASER de alta resolución) o como los instrumentos que usan al Sol como fuente de radiación y están

⁸ Weissblueth, "Atoms & Molecules", Academic Press, 1971.

⁹ W. K. Garber, R. Taubuerberger, "Atmospheric trace gas measurement by differential optical absorption spectroscopy: Intercomparison with conventional techniques", Differential optical absorption spectroscopy of atmospheric trace gases, TM-52-89-01, Paul Scherrer Institute, Abril, 1989, Villigen PSI, Switzerland.

¹⁰ W. B. Grant, R.H.Kagann and W. A. McClenny, "Optical remote measurement of toxic gases" Journal of the Air and Waste Management Assoc., 1992, Vol. 42, p. 18-30.

¹¹ W. B. Grant, R.H.Kagann and W. A. McClenny, "Optical remote measurement of toxic gases" Journal of the Air and Waste Management Assoc., 1992, Vol. 42, p. 18-30.

basados en la espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier¹² (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR Spectroscopy).

A continuación se delinea la estructura de esta tesis.

En el capítulo 2 se muestran los resultados de los métodos que se usan actualmente (Ver tabla 2) para la determinación de las concentraciones de contaminantes en la Ciudad de México, a través de los resultados del monitoreo continuo realizado por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) a partir de enero de 1988 hasta enero de 1995.

En el capítulo 3 se describen la teoría de la Implementación de los métodos espectroscopios, haciendo referencia detallada a las técnicas usadas, tanto experimentales como de análisis, así como a las condiciones necesarias para que tales métodos y sus respectivas técnicas sean aplicables.

En el capítulo 4 se muestran los resultados de las diferentes técnicas empleadas y se discuten las razones que llevaron a las decisiones tomadas en cuanto al uso de las mencionadas técnicas.

En el capítulo 5 se enumeran y discuten los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo, que se obtienen de aplicar las técnicas descritas en el capítulo 3 a los resultados presentados en el capítulo 4.

¹²P. L. Hanst, "Air pollution measurement by Fourier transform spectroscopy", Applied optics, 1978, Vol. 17, p. 1360-1366.

Capítulo 2: Red automática de monitoreo atmosférico (RAMA)

Desde 1988 por medio de la RAMA se monitorean diversos contaminantes, usando los métodos enumeradas en la tabla 2, con instrumentos para el registro de concentraciones de contaminantes distribuidos en diferentes estaciones en el Área Metropolitana de la Ciudad de México de acuerdo a la siguiente tabla:

TABLA 3 ESTACIONES DE MONITOREO ATMOSFÉRICO.

CLAVE	ESTACIÓN	O ₃	CO	SO ₂	H ₂ S	MET ¹³	NO ₂	NO _x	NMO ¹⁴	PM-10
LAG	LAGUNILLA	X	X							
VAL	VALLEJO			X						
SUR	SANTA URSULA			X						
TAC	TACUBA	X	X	X	X	X	X	X		
EAC	ENEP ACATLAN	X	X	X	X	X	X	X		
LLA	LAURELES			X						
LPR	LA FRESA			X						
LVI	LA VILLA			X						X
SAG	SAN AGUSTÍN	X		X		X	X	X		
AZC	AZCAPOTZALCO	X		X						
TLA	TLANEPANTLA	X	X	X		X	X	X	X	X
XAL	XALOSTOC	X	X	X		X	X	X		X
MER	MERCED	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PED	PEDREGAL	X	X	X		X	X	X	X	X
CES	CERRO DE LA ESTRELLA	X	X	X		X	X	X		X
PLA	PLATEROS	X	X			X	X	X		X
HAN	HANGARES	X	X	X		X	X	X		
UIZ	UAM IZTAPALAPA	X	X							
ARA	ARAGON		X	X						X
IMP	I.M.P.		X							
BJU	BENITO JUAREZ	X	X				X	X		
TAX	TAXQUEÑA	X	X							
MIN	INSURGENTES		X							
CUI	CUITLAHUAC		X							
TLI	TULTITLAN		X	X			X	X		X
ATI	ATIZAPAN		X	X			X	X		
VIF	COACALCO		X	X			X	X		X
CUA	CUAJIMALPA	X								
IPN	TLALPAN	X								
CHA	CHAPINGO	X								
TAH	TLAHUAC	X		X						X
	TOTALES	19	21	21	2	10	13	13	3	10

Tabla 3: Estaciones de monitoreo atmosférico de la RAMA

¹³ Estaciones de monitoreo de parámetros meteorológicos, Dirección (DVR) y Magnitud (VVR) del Viento, temperatura (TMP) y Humedad Relativa (HR).

¹⁴ No se encuentra en operación actualmente.

A continuación se muestran algunos de los centros de monitoreo más importantes de la RAMA:

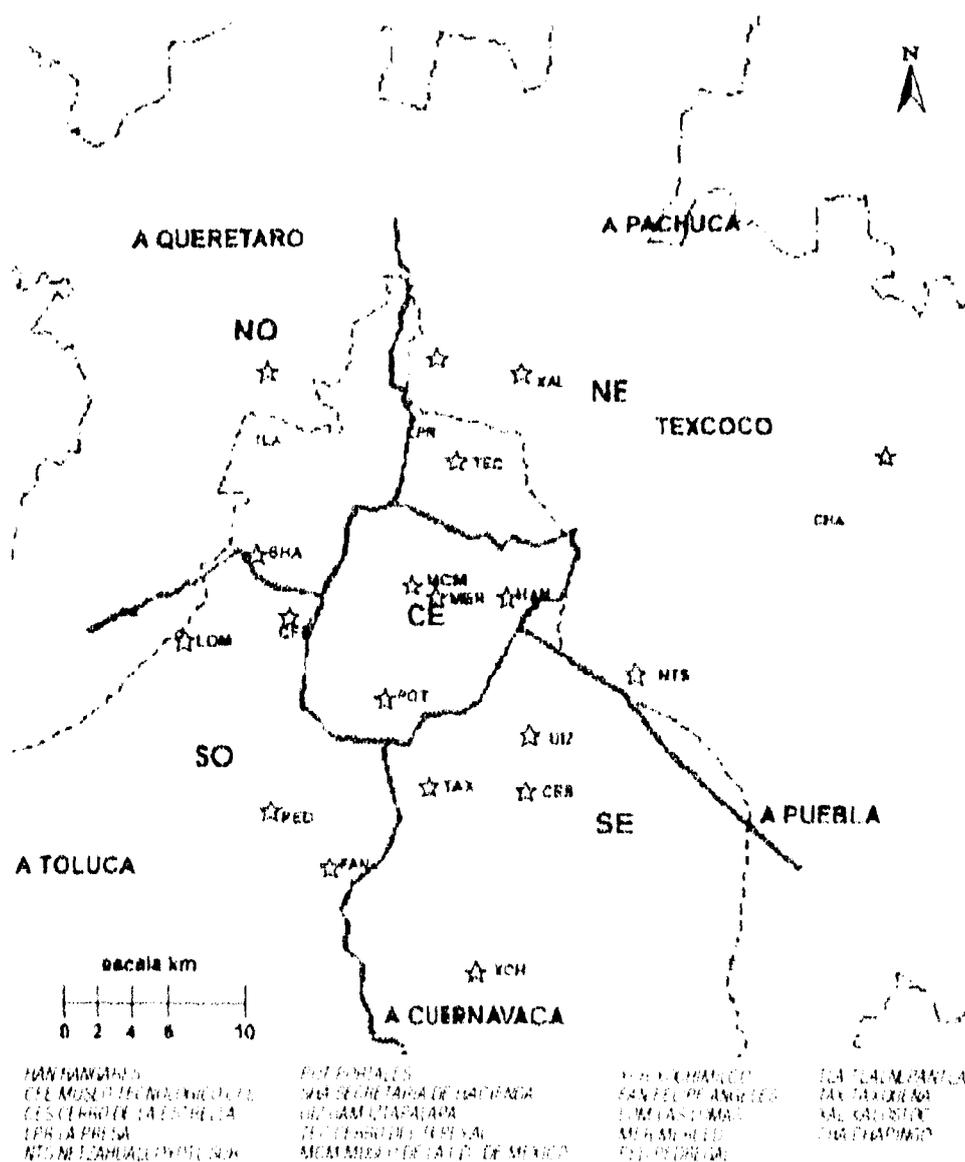


Figura 1 Localización de algunos de los centros de monitoreo de la RAMA

Los resultados del registro horario, desde enero de 1988 a diciembre de 1993, de las concentraciones de contaminantes registradas por cada una de las estaciones se encuentra en una base de datos, indexada por FECHA, HORA, ESTACIÓN, y VALOR.

Los resultados se encuentran en archivos de una base de datos en formato de Dbase. De los archivos fueron extraídos los valores máximos de cada día (por medio de un programa en C¹⁵ y la hoja de cálculo Excel de Microsoft), hacia tablas de datos para cada contaminante. De tal manera que entonces promediando sobre los máximos diarios de los valores registrados por las estaciones de la ciudad es posible observar las tendencias de cada contaminante por separado a lo largo del tiempo, para toda la ciudad, mismas que se muestran en las figuras siguientes.

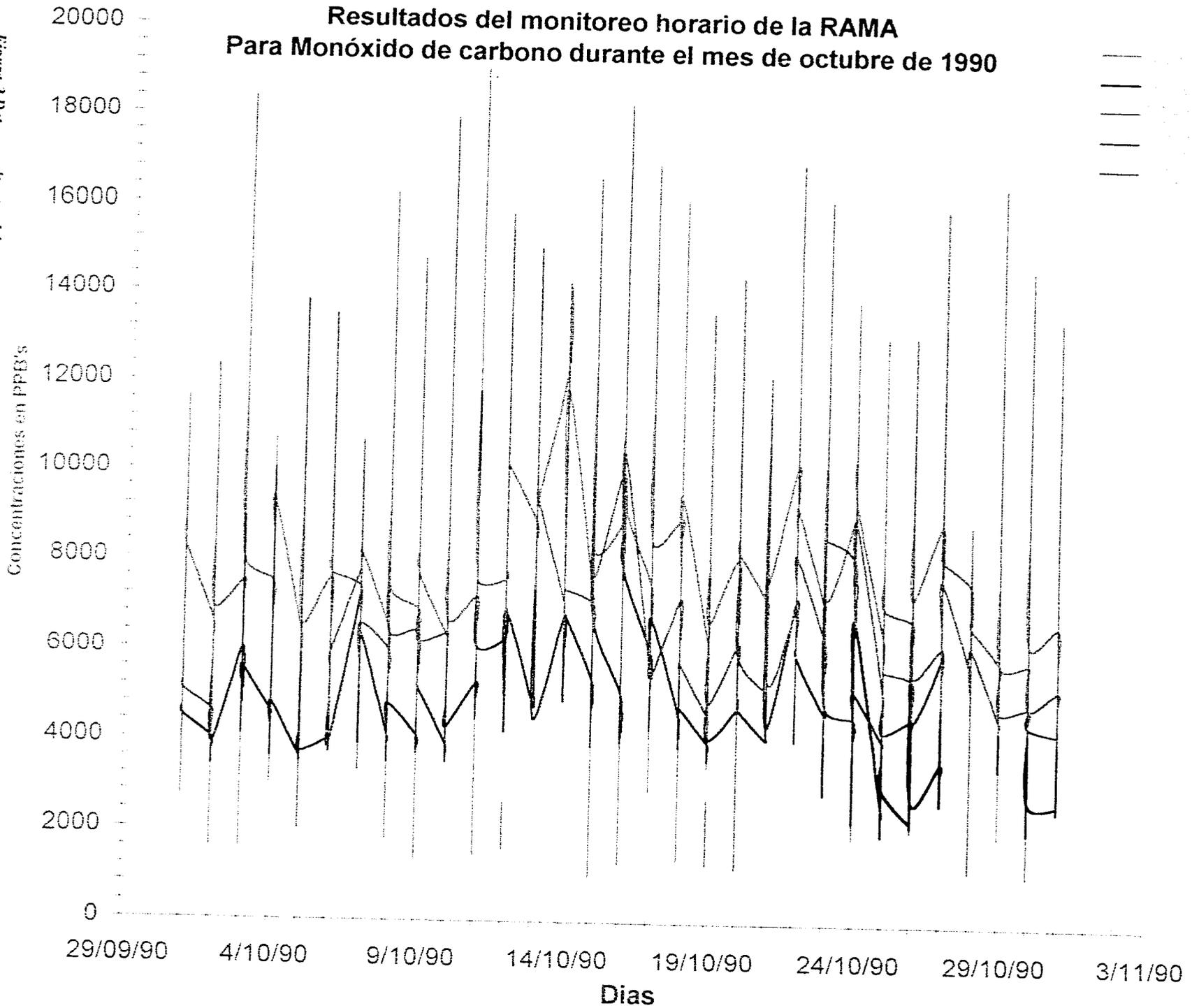
En la figura 2 se presenta un ejemplo se puede notar que existen huecos, de hasta varios días sin datos, lo que quiere decir que en toda la ciudad hay días enteros para los cuales la RAMA estuvo fuera de operación. Esta situación se repite a lo largo del tiempo para todos los parámetros medidos, llegando al extremo de no presentar valores para ningún contaminante en ninguna estación en los meses de Enero, Febrero, Marzo, Abril, Junio y Julio de 1991.

También se puede observar la deriva paulatina del cero, haciéndose necesaria una corrección en la calibración del instrumento, que debe ser realizada periódicamente.

¹⁵El código fuente se encuentra en el archivo de nombre DBF.C localizado en el disquete adjunto.

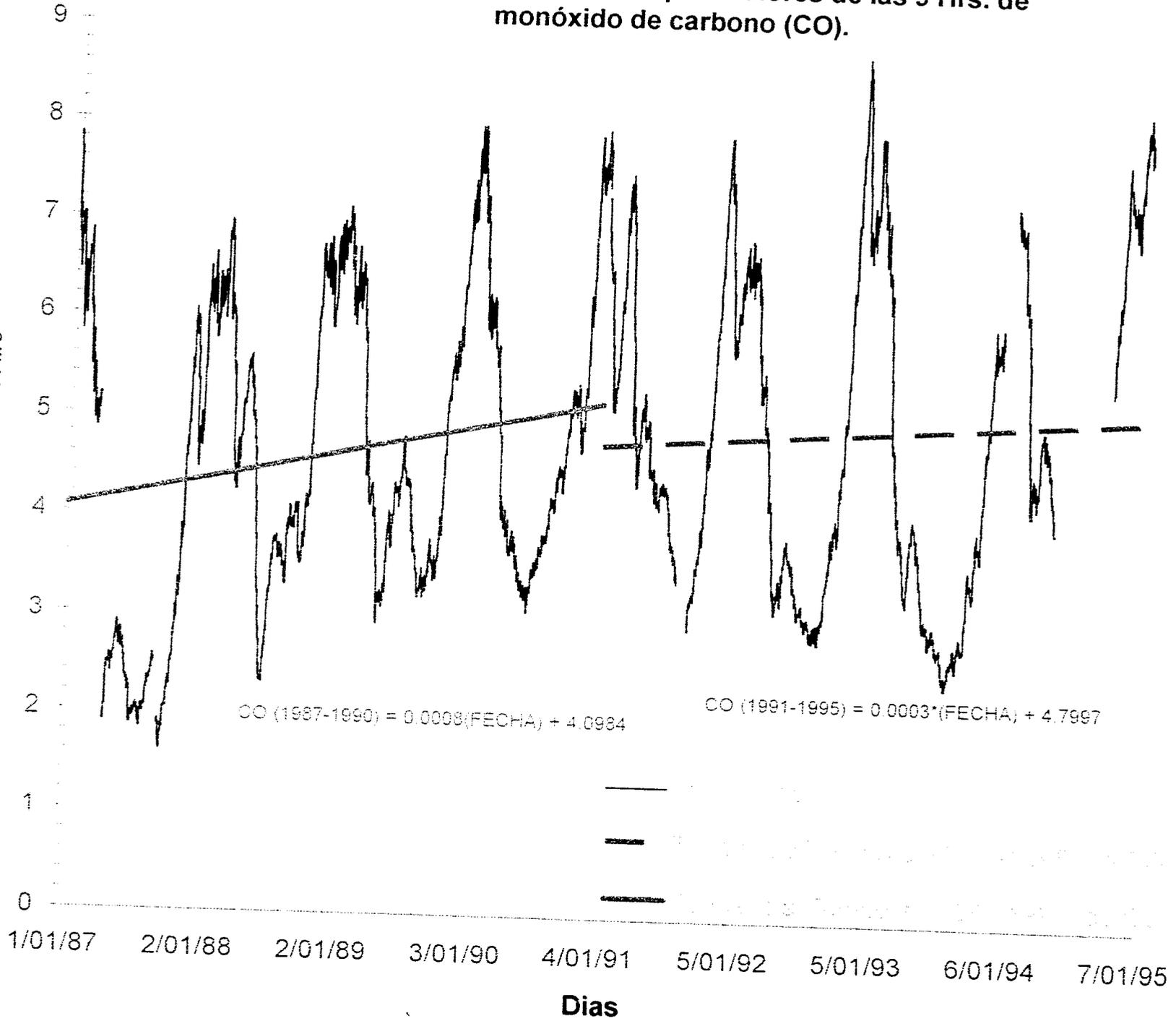
Resultados del monitoreo horario de la RAMA Para Monóxido de carbono durante el mes de octubre de 1990

Figura 2 Datos resultantes del monitoreo horario de la rama para el monóxido de carbono durante el mes de octubre de 1990.



Promedio móvil de 30 días para valores de las 9 Hrs. de monóxido de carbono (CO).

Figura 3 Evolución temporal de los valores máximos diarios de CO entre enero de 1988 y enero de 1995 (provenientes de la RAMA)



Promedio móvil de 30 días para máximos diarios de Ozono (O3) y de óxidos de nitrógeno (NOx).

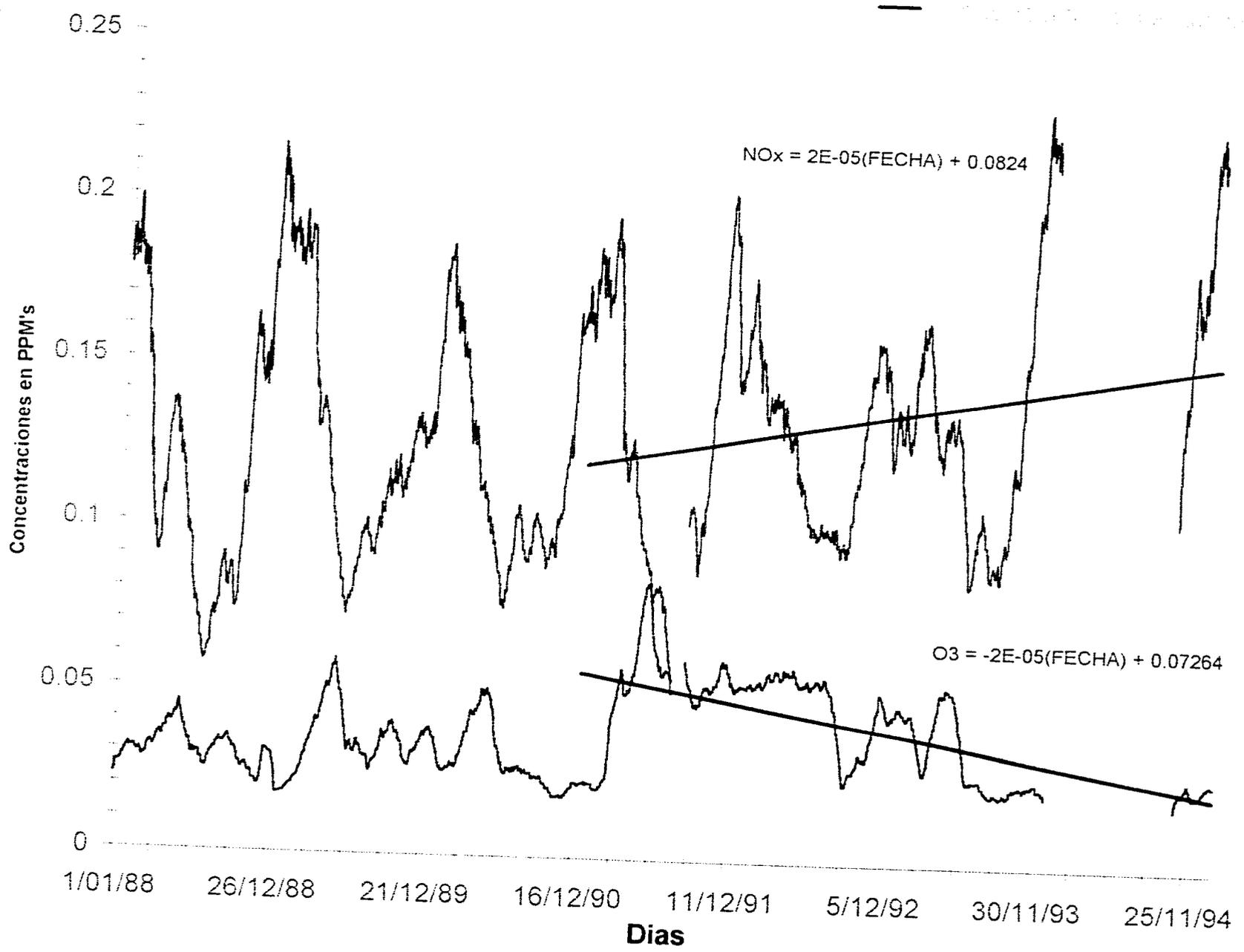


Figura 4 Evolución temporal de los valores máximos diarios de NOx y O3 entre enero de 1988 y enero de 1995. Promedios de la RIMA)

En la figura 2 se observan los resultados del monitoreo horario de monóxido de carbono, correspondiente al mes de octubre de 1990 para las estaciones Cerro de la Estrella (CES), Merced (MER), Pedregal (PED), Tlanepantla (TLA) y Xalostoc(XAL), usando los datos extraídos directamente de la base de datos de la RAMA (Red Automática de Monitoreo Atmosférico). En esta figura se pueden observar derivas temporales y errores sistemáticos en la calibración de los diferentes monitores.

En 1993 se reportó un error sistemático de los valores medidos por los monitores de monóxido de carbono de 2.5 PPM's, por lo que se intentó corregir los valores reportados de monóxido de carbono entre enero de 1988 y febrero de 1993 restándoles 2.5 PPM's, lo cual no fue posible ya que en algunos meses se obtuvieron valores negativos (inaceptables) o un error sistemático adicional.

Al verificar mes a mes la existencia del mencionado error se encontró que dependiendo de la estación y mes que se observara, se encontraron diferentes errores sistemáticos y derivas temporales en la calibración de los monitores, los errores más significativos se observaron en los monitores de monóxido de carbono.

Los errores mensuales encontrados para los monitores de monóxido de carbono de la cinco principales estaciones de monitoreo de la ciudad (Cerro de la Estrella (CES), Merced (MER), Pedregal (PED), Tlanepantla (TLA) y Xalostoc(XAL)) se presentan en la tabla 4, donde las cinco columnas de la derecha, tituladas "Última fecha de corrección", corresponden a la última fecha donde se observó el error mencionado en las columnas centrales; entre esta última fecha y el fin de mes, se aplicó la corrección correspondiente al mes siguiente.

Tabla 4 Correcciones aplicadas a los datos de CO de la RAMA

FECHA	Correcciones en PPM's \pm 0.5 PPM					Última fecha de corrección				
	TAL	XAL	MER	PED	CES	TAL	XAL	MER	PED	CES
ENE-88	0	0	0	1	1					
FEB-88	1	0	0	1	1					
MAR-88	1	1	1	1	1					
ABR-88	1	1	1	1	1					
MAY-88	1	2	2	1	2					
JUN-88	1	2	2	1	1	12/06/88	17/06/88	7/06/88		12/06/88
JUL-88	0	1	1	1	0					
AGO-88	0	1	1	1	1					
SEP-88	1	1	2	1	1					
OCT-88	1	1	2	1	1			7/10/88		
NOV-88	1	2	1	1	1					
DIC-88	1	1	1	1	2	7/12/88		6/12/88		
ENE-89	2	0	2	1	2	7/01/89		7/01/89		
FEB-89	1	2	2	2	1		6/02/89			
MAR-89	2	2	2	2	1					
ABR-89	2	0	6	2	1	17/04/89	14/04/89	14/04/89	12/04/89	
MAY-89	2	0	0	1	1	20/05/89				
JUN-89	1	0	1	1	1	23/06/89		22/09/89		
JUL-89	1.5	0	1	1.5	1.5				19/07/89	7/07/89
AGO-89	1.5	1	2	2	1					
SEP-89	2	1	3	1	1					
OCT-89	2	3	3	1	1	5/10/89		13/10/89		
NOV-89	1	3	1	1	1					
DIC-89	1	4	2	1	1	8/12/89		7/12/89	19/12/89	
ENE-90	2	4.5	1	1	2					
FEB-90	2.5	6	1	2	1.5					
MAR-90	3	6	1	1.5	2					
ABR-90	3	6	1	2	3					
MAY-90	3	6	1	2	3					
JUN-90	4	6	1	3	3			17/06/90		
JUL-90	4	7	5	3	3		19/07/90			
AGO-90	3.5	5	5.5	3	3.5					
SEP-90	4.5	5	5.5	3.5	4	22/09/90				
OCT-90	2	2	6	3.5	4	9/10/90				
NOV-90	0	4	5	4	5					
DIC-90	4	3	5	3	5.5		22/12/90			
ENE-91	3	2	4	4	1					11/01/91
FEB-91	3.5	2	4	5	4					8/02/91
MAR-91	4.5	2	3.5	5	0					
ABR-91	4.5	2.5	2.5	6	2.5					
MAY-91	4.5	3	2	6	2				23/05/91	
JUN-91	4	3	2	3	2	13/06/91				12/06/91
JUL-91	1	3	2	3	1					
AGO-91										
SEP-91	2	3	2.5	3	2					
OCT-91	3	2.5	2.5	3	3					
NOV-91	2.5	3	3	3.5	3					
DIC-91	3	3	3	4	3.5					
ENE-92	3.5	3	4	3	3	30/01/92				
FEB-92	2	3	0	3	3					
MAR-92	2.5	3	2.5	3	2.5		26/03/92			
ABR-92	3	2	4	3	4			5/04/92		
MAY-92	4	3	4	3	4.5					

	Correcciones en PPM's \pm 0.5 PPM					Última fecha de corrección				
	TAL	XAL	MER	PED	CES	TAL	XAL	MER	PED	CES
JUN-92	4	3	4	2.5	5					
JUL-92	4.5	3	4	5	6	19/07/92				
AGO-92	3.5	3	4	3.5	6	28/08/92	29/08/92	26/08/92	27/08/92	28/08/92
SEP-92	0	0	0	0	4					16/09/92
OCT-92	1	0	1	0	0					
NOV-92	1	0	1	0	0	20/11/92	19/11/92	17/11/92	18/11/92	10/11/92
DIC-92	2.5	3	4	1.5	6					
ENE-93	2.5	3	4	2	6					29/01/93
FEB-93	2.5	2.5	2.5	2	3					
MAR-93	1	2.5	3	2	0		4/03/93	3/03/93	5/03/93	
ABR-93	0	0	0	0	0	2/04/93				

Las figuras de 3 y 4 muestran los valores máximos diarios, promediando¹⁶ sobre las cinco principales estaciones de la ciudad, Cerro de la Estrella (CES), Merced (MER), Pedregal (PED), Tlanepantla (TLA) y Xalostoc(XAL) , estas gráficas están suavizadas usando un promedio móvil de los treinta días centrados en la fecha en cuestión; ésto con el fin de que sea más fácil notar las tendencias a lo largo del tiempo.

En la figuras 3 se encuentra separada la evolución temporal de monóxido de carbono(CO), debido a que los valores de los máximos de CO son un factor 10 mayores que los valores máximos de ozono (O₃), y de óxidos de nitrógeno (NO_x, NO + NO₂) que se muestran en la figura 4.

Como se puede observar en la figura 4 la tendencia temporal del ozono es decreciente, mientras que en la figura 3 es observable un incremento en el máximo diario entre 1991 y 1995 para el monóxido de carbono al igual que para los óxidos de nitrógeno (figura 4) en el mismo periodo de tiempo.

Aún cuando de los datos recabados por la RAMA es posible obtener información sobre las tendencias generales de la evolución temporal de las concentraciones de los contaminantes (como se mostró en las figuras de la 3 y 4); establecer relaciones entre los diferentes datos medidos por la RAMA es difícil, ya que estos datos contienen errores significativos provocados por la deriva temporal de la calibración de los instrumentos, así como intervalos de tiempo sin datos, distribuidos aleatoriamente; ésto debido a suspensiones temporales en el funcionamiento de los instrumentos. Lo

¹⁶ Promedio solo sobre valores diferentes de cero.

cual hace suponer que los instrumentos de medida se usan fuera de su intervalo temporal de estabilidad.

Además de los métodos usados para la obtención de los datos de la RAMA (Tabla 2) presentados en este capítulo, se puede añadir a los métodos espectroscópicos cuyos detalles se discuten en el siguiente capítulo.

Capítulo 3 Implementación de los métodos espectroscópicos.

La Implementación de los métodos espectroscópicos tiene como modelo a la ley de Beer-Lambert¹⁷, cuya forma matemática es la siguiente:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda)C\ell} \quad (1)$$

Donde I es la intensidad de luz que pasa a través de la muestra, I_0 es la intensidad incidente, σ es la sección recta de absorción, C es la concentración de moléculas contaminantes y ℓ es la distancia recorrida por luz en la muestra.

A partir de la ecuación (1) se define la transmitancia como sigue:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\sigma(\lambda)C\ell} \quad (2)$$

Entonces aplicando la función inversa de la exponencial a todos los miembros de la ecuación anterior obtenemos:

$$A(\lambda) = \ell n \left[\frac{1}{T(\lambda)} \right] = \ell n \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sigma(\lambda)C\ell \quad (3)$$

Encontrando así la definición de la absorbancia, que al igual que la transmitancia son cantidades adimensionales. Por lo tanto, al determinar experimentalmente su dependencia de la longitud de onda para una muestra en particular, se dice que se ha obtenido el espectro de absorción o de transmisión, según corresponda el caso.

Es conveniente notar que se reporta la absorbancia como el \log_{10} y no como el logaritmo natural de la transmitancia; esto parece deberse a que en la electrónica de dispositivos analógicos el arreglo de amplificadores operacionales para construir el \log_{10} , no se ve afectado apreciablemente por el ruido térmico del circuito, mientras que el dispositivo para construir el logaritmo natural es térmicamente inestable.

¹⁷Weissblueth, "Atoms & Molecules", Academic Press, 1971.

Regiones espectrales

Para la puesta en práctica de los métodos espectroscópicos es necesario determinar la región espectral que se desea usar, ya que esto determina el instrumento de medición a utilizar; este hecho obedece a una simple razón, no cualquier instrumento es útil para cualquier región espectral. La región espectral útil de un instrumento queda determinada por el tipo de detector y por la fuente de luz instalada. Razón por la cual es deseable que la región espectral tenga un ancho de unos cientos de nanómetros y hasta el orden de micras, ya que en general esto corresponde al ancho de banda de los detectores instalados en los instrumentos comerciales.

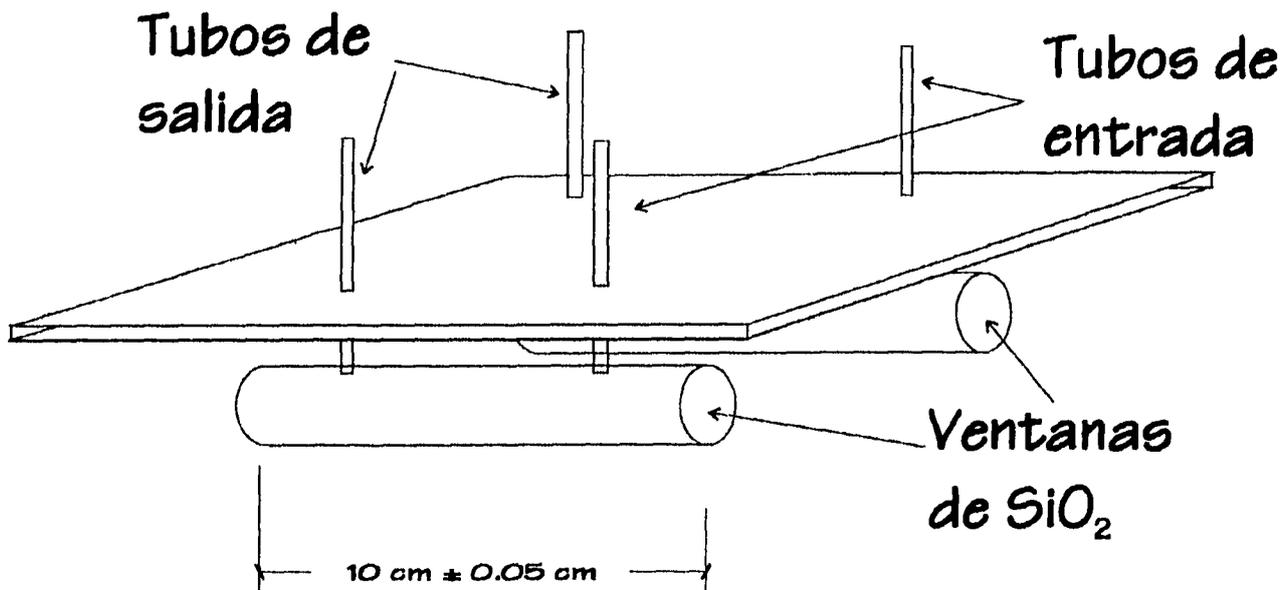
Las regiones espectrales que se utilizan en este trabajo están entre 44 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} y se ha segmentado en tres partes, ultravioleta (44 a 70 cm^{-1}), visible (70 a 150 cm^{-1}) e infrarrojo (500 hasta 4000 cm^{-1}); en estas regiones espectrales se presentan las transiciones energéticas de las moléculas presentadas en la tabla 1.

Preparación de muestras

En un espectrómetro no es muy común encontrar celdas propias para muestras gaseosas y de existir son de diversas longitudes, diseñadas para ajustarse al espacio disponible en la cámara de muestras del instrumento al que pertenecen.

Las celdas para gases son de diversas naturalezas, dependiendo del tipo de espectroscopía a realizar, ya sea ésta de doble haz ó de un solo haz. Dos tipos de celdas para gases se muestran en la siguiente figura:

a) Celdas para gases del espectrómetro de doble haz
Perkin-Elmer para la región UV-VISIBLE



b) Celda para gases del espectrómetro
Perkin-Elmer para la región Infrarroja

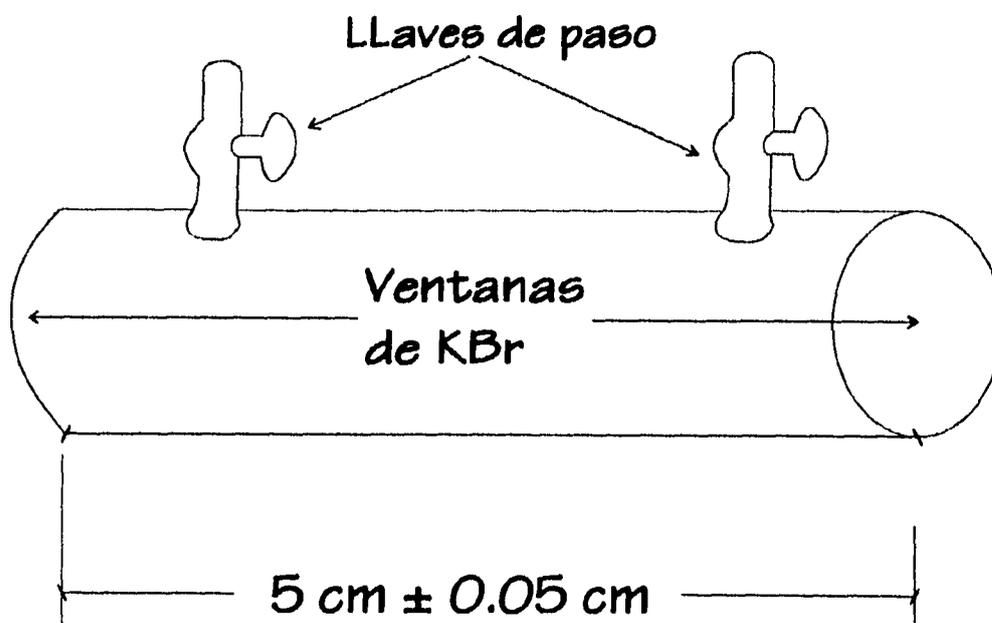


Figura 5 Dos diferentes tipos de celdas para gases

En la figura 7 se muestran dos diferentes celdas para gases, los extremos se cubren con ventanas ópticamente transparentes en la región espectral en la que se desea trabajar. Los accesos a la celda pueden o no tener llaves de paso, dependiendo de si explícitamente están diseñadas para establecer un flujo de gas en la celda ó tan solo se desea confinar la muestra dentro de la misma.

Para el confinamiento de la muestra es necesario evacuar primero la celda, para después permitir que la muestra fluya al interior hasta que la presión dentro de la misma sea la atmosférica.

En este caso surge la pregunta ¿Cuánto afectan a las concentraciones pequeños cambios (del orden de 0.1 atmósferas) en la presión en el interior de la celda?

Para determinar cuanto puede afectar esto a nuestros resultados es necesario hacer uso de la conocida ecuación de estado del gas ideal, donde:

$$P V = n R T \quad (4)$$

Donde se propone un cambio en presión ΔP a volumen y temperatura constantes, de tal manera que si el gas es considerado como ideal, entonces se observa que el cambio en el número de moles debido a una variación en presión es una función lineal, que queda expresada como sigue:

$$\Delta P = \left\{ \frac{R T}{V} \right\} \Delta n \quad (5)$$

Ahora bien una definición de concentración es el número de moléculas de una sustancia por unidad de volumen, entonces para transformar el número de moles en concentración basta con dividir entre el número de moléculas de una mol (Número de Avogadro), para obtener:

$$\Delta P = \left\{ \frac{m_m R T}{N_A} \right\} \Delta C \quad (6)$$

de donde la variación de la concentración con la presión es muy pequeña y que es mucho menor que el mínimo detectable en una celda de 5 cm, si las variaciones son del orden de un décimo de atmósfera en presión.

Si en lugar de confinar a la muestra se establece un flujo de gas entonces la presión se mantiene prácticamente constante, con un valor muy cercano al de la presión atmosférica, siempre que el flujo sea lento, esto es flujos menores a uno o dos centímetros cúbicos por minuto.

Si se dispone de algunas decenas de centímetros cúbicos de gas esta técnica es muy confiable; ahora que si la cantidad de la muestra disponible es limitada, entonces es conveniente confinar al gas dentro de la celda para gases de que se disponga.

Técnicas de análisis de espectros

Una vez preparada la muestra, se registra el espectro de absorción o de transmisión según sea el caso, para proceder al análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.

Ahora bien, para la realización del análisis cualitativo (identificación de componentes de la muestra) es necesario conocer las longitudes de onda para las cuales los componentes de la muestra absorben radiación electromagnética, así como la forma de la línea de absorción; la información indispensable para este análisis proviene de espectros que se tengan a la mano de los presuntos componentes de la muestra o del conocimiento de qué moléculas absorben luz para cuales longitudes de onda. Para realizar el análisis cuantitativo es necesario conocer o medir según sea el caso, todos los parámetros de la ecuación (3):

$$A(\lambda) = \ell_n \left[\frac{I}{I_0(\lambda)} \right] = \ell_n \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sigma(\lambda) C \ell \quad (3)$$

Donde A es la absorbancia, I es la intensidad de luz que pasa a través de la muestra, I_0 es la intensidad incidente, σ es la sección recta de absorción, C es la concentración de moléculas contaminantes y ℓ es la distancia recorrida por la luz en la muestra.

Para entonces despejar la concentración y realizar el cálculo de acuerdo con los datos espectrales obtenidos experimentalmente.

Otra opción es realizar este cálculo por medio de las diferencias de las razones entre la línea base y el espectro en absorbancia, determinándose así las proporciones entre las concentraciones normal y atmosférica, es decir, las concentraciones relativas a la muestra de referencia.

Si se han identificado los componentes de la muestra (por medio del análisis cualitativo), entonces se puede proceder con los detalles del análisis cuantitativo, punto en el cual hay dos opciones:

- La primera, llamada DOAS¹⁸ (differential Optical Absorption Spectroscopy) es calcular la absorbancia atmosférica a concentraciones normales en 1000 longitudes de onda diferentes en la región de interés, entonces medir la absorbancia para las mismas 1000 longitudes de onda. Entonces usando la absorbancia medida y la absorbancia calculada es posible calcular la concentración presente en la muestra como sigue:

$$C_{medida} = \frac{A_{medida}(\lambda) * C_{atmosferica}}{A_{calculada}(\lambda)} \quad (7)$$

Donde $A_{medida}(\lambda)$ es la absorbancia medida, $A_{calculada}(\lambda)$ es la absorbancia calculada, $C_{atmosferica}$ es la concentración atmosférica normal, C_{medida} es la concentración presente en la muestra.

Al usar los 1000 pares de datos en la ecuación (7) se obtienen 1000 concentraciones para entonces promediar sobre las 1000 concentraciones y obtener la concentración buscada, con un error equivalente a la desviación estándar de las 1000 concentraciones obtenidas.

¹⁸H. Edner, A. Sunesson, et. al., "Diferential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring", Applied Optics, 1º de febrero de 1986, Vol. 25, N° 3, p. 403-409.

El proceso de medición de las absorbancias se realiza en cuestión de milisegundos con el fin de minimizar el ruido debido a las fluctuaciones del gas, las cuales tienen frecuencias típicas del orden de hertz.

- Si se conocen o pueden determinarse las secciones transversales de absorción en la región espectral de interés; entonces es innecesario determinar la absorbancia de una gran variedad de longitudes de onda, tan solo hay que determinarla para aquellas en las cuales el coeficiente de absorción se conocen para finalmente calcular la concentración de la ecuación (3). Es conveniente señalar que aquellas longitudes de onda usadas para la determinación de las concentraciones de contaminantes no deberán interferir entre si.

Las opciones antes descritas pueden ser aplicadas en cualquiera de las regiones espectrales que sean seleccionadas, siempre y cuando las condiciones necesarias se cumplan.

Capítulo 4 : Espectroscopía de gases

Para los contaminantes de interés en esta tesis, se necesitan dos espectrómetros diferentes, uno en la región de 220 nm a 700 nm (Ultravioleta-Visible) y otro de 0.8 μm a 25 μm (Infrarrojo), debido principalmente a que se necesita un fuente de luz y un detector diferentes para cada una de las dos regiones espectrales, la primera ultravioleta-visible y la segunda infrarrojo medio.

Para las mediciones se toman como parámetros de referencia las concentraciones de los componentes presentes en el gas de un tanque adquirido de un proveedor comercial conteniendo 1% de CO, 1000 PPM de NO en atmósfera de Nitrógeno molecular y como sistema de estudio, los gases de escape de un automóvil Volkswagen Sedan modelo 1973.

Espectrómetros utilizados

El espectrómetro para la región ultravioleta-visible es un Perkin-Elmer dispersivo de doble haz con resolución de 2 cm^{-1} en longitud de onda y 2×10^{-5} en absorbancia, equipado con una celda para gases de 10 cm de longitud y ventanas de cuarzo (transparentes en la región espectral de interés), como la que se muestra en la figura 5 (a); este espectrómetro pertenece al Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM.

Para esta región, por las condiciones de la celda de prueba y del espectrómetro es necesario establecer un flujo constante a través de la celda, en la celada de referencia se usó aire a presión atmosférica.

Para la región infrarroja, se uso el espectrómetro Perkin-Elmer que es del tipo infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR), con resolución de 2 cm^{-1} en longitud de onda, 2×10^{-6} en absorbancia con un haz LASER de referencia de $3\text{ mW} \pm 1\%$ en $670\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$, con un detector (DGTS) enfriado por nitrógeno líquido, equipado con una celda

para gases de 5 cm de longitud con ventanas de bromuro de potasio (KBr), transparentes en la región espectral de interés, como la que se muestra en la figura 5 (b); este espectrómetro se pertenece al Departamento de Espectroscopia de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Para este caso es necesario que la cámara de muestras quede aislada del exterior a manera de una trampa de luz, por lo que no hay forma de hacer llegar dos mangueras, una de entrada y otra de salida para establecer un flujo a través de la celda; razón por la cual se tuvo que confinar la muestra dentro de la celda para gases como se muestra en la figura 5 (b).

Espectros obtenidos

Durante las pruebas en la región ultravioleta y visible del espectro, solo fue posible localizar una sola línea de absorción correspondiente a óxido de nitrógeno en 47 cm^{-1} aún cuando esta línea no fue posible reproducirla en forma y tamaño, es decir, una vez aislada la línea de absorción, se retiró la muestra y la línea base no fue recuperada.

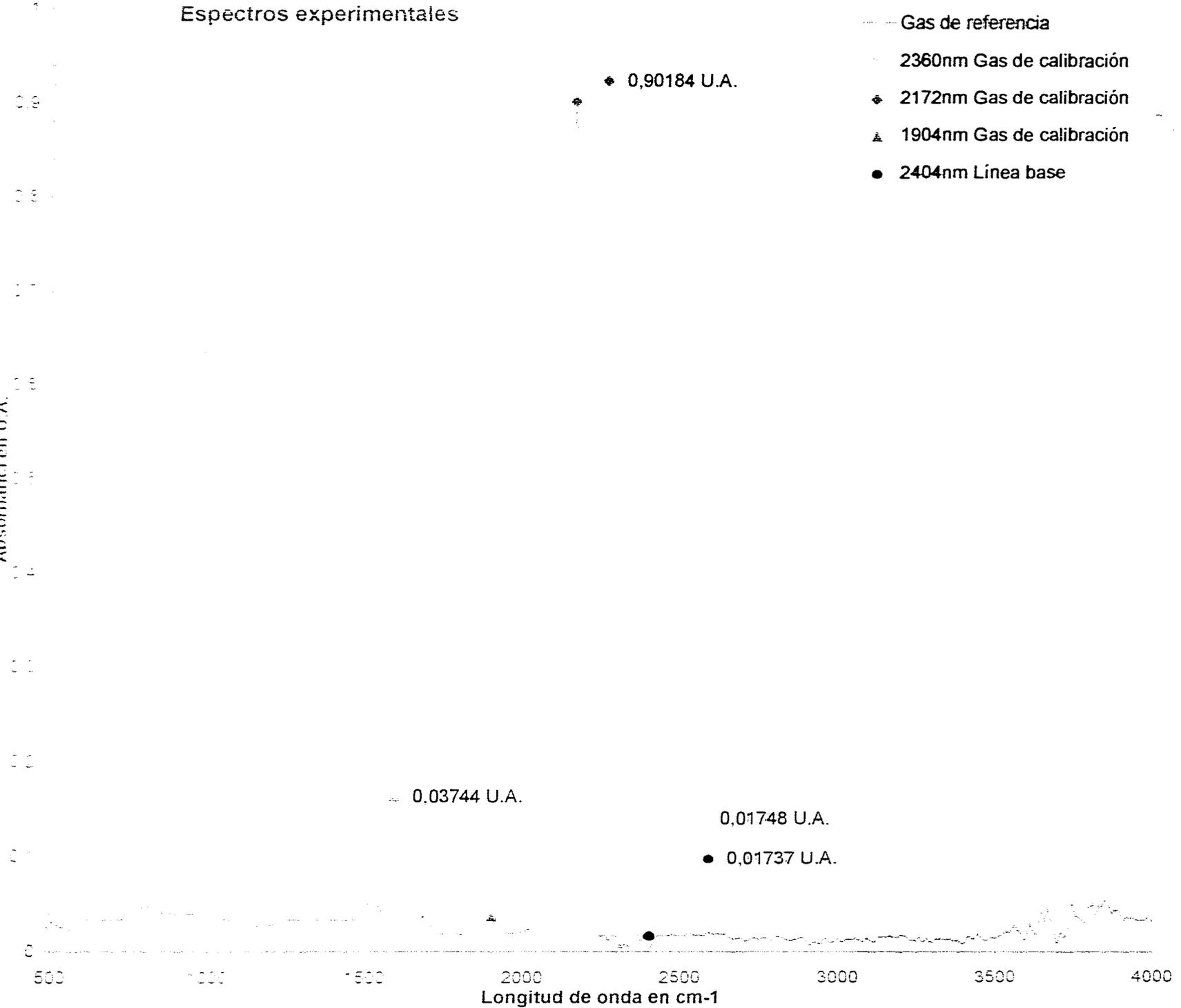
Por otra parte en la región del infrarrojo medio, los espectros reportados por Infrared Analisis Inc.¹⁹, pudieron ser reproducidos en el espectrómetro para Infrarrojo medio siendo la celda de 5 cm de longitud con una muestra tomada de un tanque de proveedores comerciales conteniendo 1% de CO, 1000 PPM de NO y el resto de Nitrógeno molecular, cuyo espectro de absorción se presenta en la figura 6.

Una vez reproducidos los espectros infrarrojos reportados, se considera conveniente estudiar, mediante la realización de un análisis cualitativo y cuantitativo, los gases del escape de un automóvil Volkswagen Sedan modelo 1973 de 4 cilindros con 1500 cc de desplazamiento, mediante su espectro de absorción que se muestra en figura 8.

¹⁹ "Infrared Spectrum Compound", Infrared Analisis, 1994.

Espectros experimentales

Figura 6 Espectro entre 500 y 4000 cm^{-1} de absorción de gas contenido 1% de CO y 1000 PPM de NO.



Espectros digitalizados

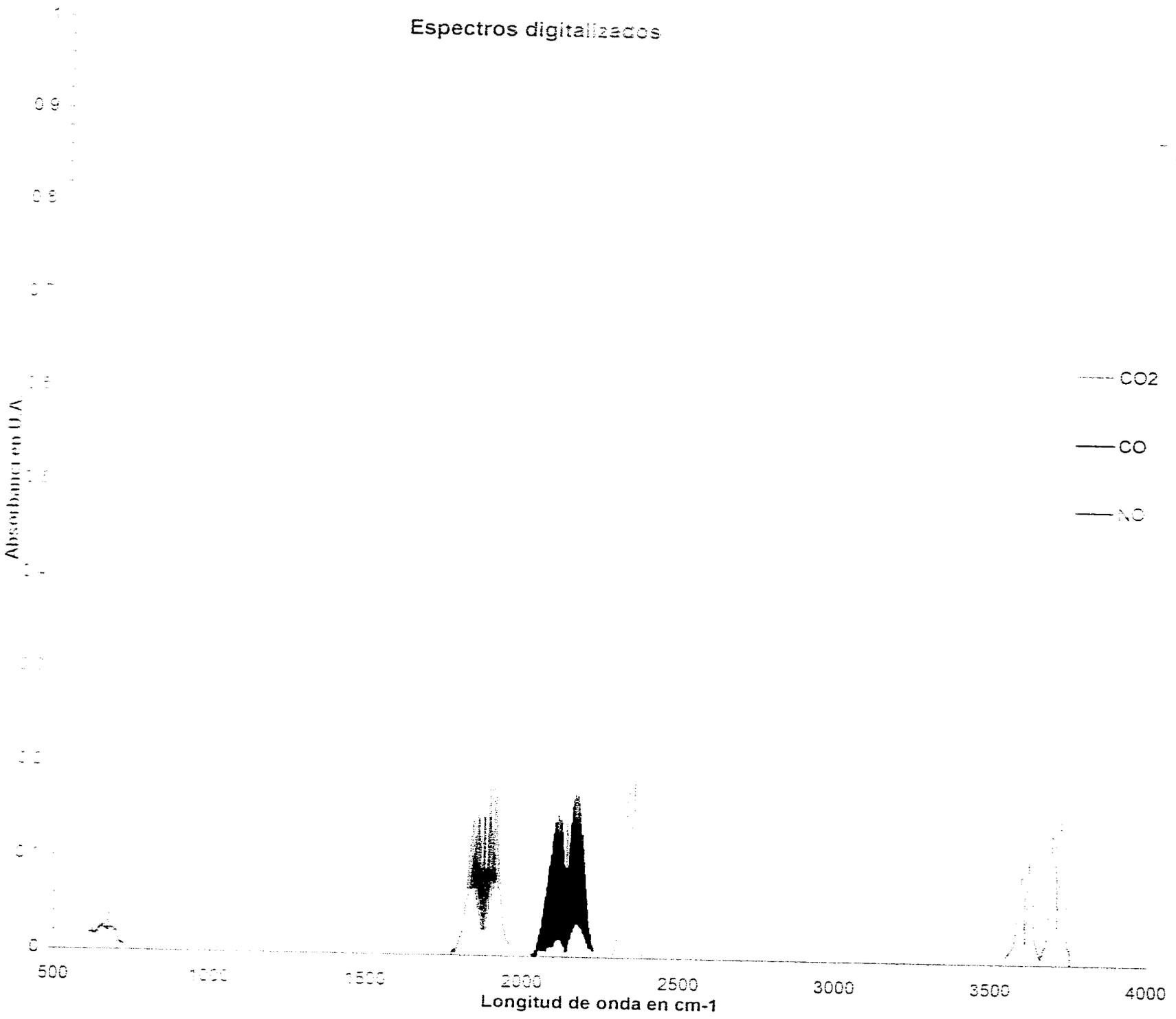
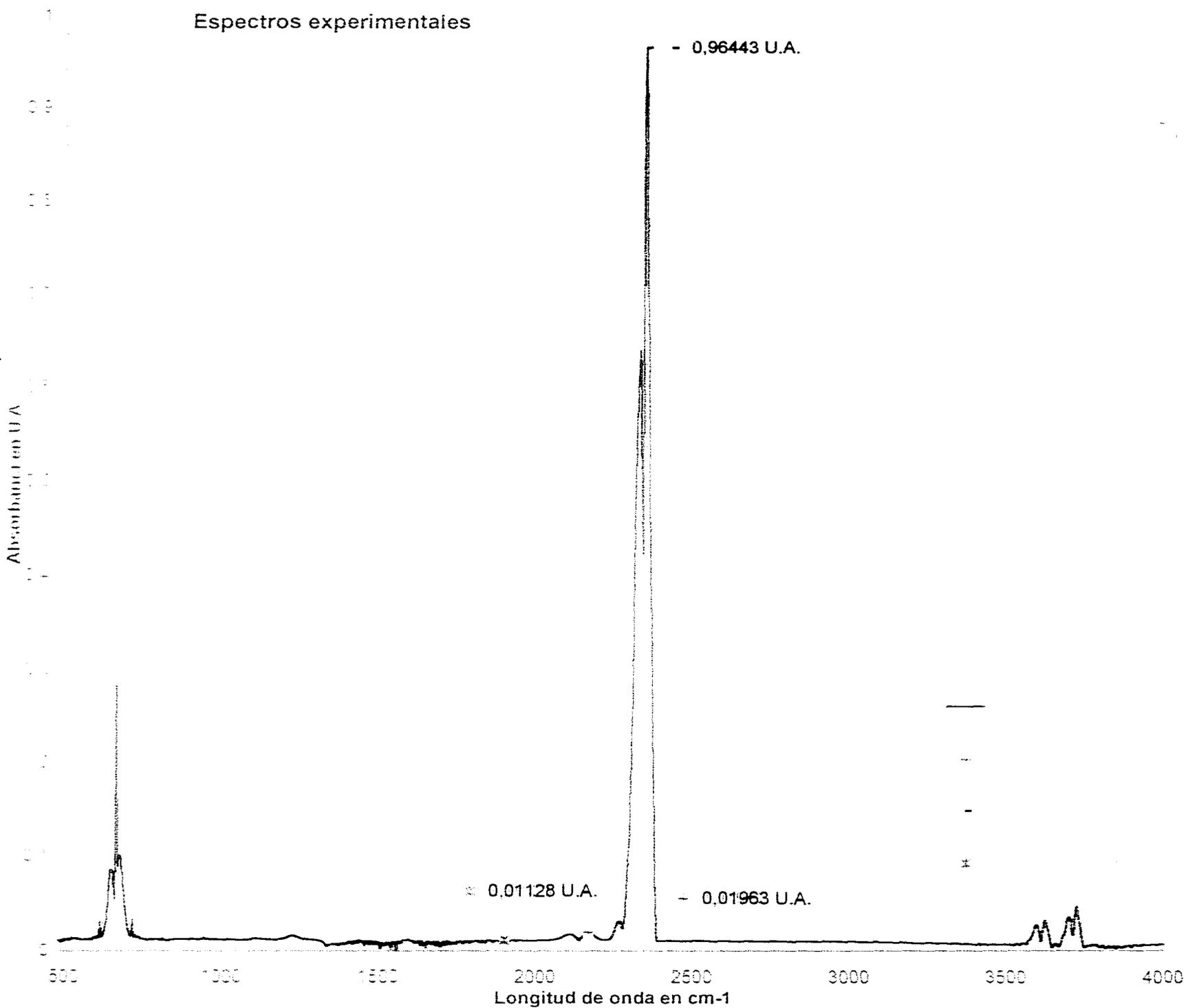


Figura 7 Espectros digitalizados del compendio de espectros de Infrarrojo Analisis.

Espectros experimentales

Figura 8 Espectro entre 500 y 4000 cm^{-1} de absorción del escape del automóvil.



Habría sido deseable realizar todas las pruebas de ambas regiones espectrales usando las mismas técnicas en los dos diferentes instrumentos; esto no fue posible ya que las celdas para gases disponibles en cada uno de los instrumentos, así como el acoplamiento a la cámara de muestras, son en su naturaleza diferentes.

En virtud de que los resultados obtenidos para las regiones visible y ultravioleta no muestran información de mayor relevancia, a continuación solo se presentan los espectros obtenidos para la región infrarroja del espectro.

Las muestras fueron recolectadas en globos de látex por 7 minutos para su transpor-tación y posteriormente confinadas una a una, previa evacuación, en la celda para gases con el fin de registrar los espectros de absorción correspondientes.

En el capítulo siguiente se analizan, discuten y comparan con detalle los espectros para la región infrarroja presentados en las figuras 6 a 8.

Capítulo 5 :Análisis de gases.

Como se expuso en el capítulo anterior las condiciones de trabajo de los instrumentos de medida utilizados, deberán tomarse en cuenta ya que son diferentes, en longitud de la celda para cada uno de los instrumentos, el rango espectral, la resolución, etc.

Espectros VISible-UV

En el instrumento descrito en el capítulo anterior que opera en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético, se intentó registrar la absorción de monóxido de carbono al 1% junto con 1000 PPM's de monóxido de nitrógeno en atmósfera de nitrógeno molecular, usando una celda para gases de 10 cm de longitud como la que se muestra en la figura 5(a), estableciendo un flujo de 0.25 cc/min, que garantiza que la presión dentro de la celda sea constante.

Desafortunadamente solo fue posible observar una línea de absorción aparentemente de monóxido de nitrógeno en 47 cm^{-1} con una transmitancia de 95 %, la cual no es del todo reproducible, ya que una vez localizada la línea de absorción no fue posible recuperar la línea base inicial, lo cual nos hace dudar del origen de tal línea de absorción.

En lo que respecta al resto del rango espectral en el que opera el instrumento, no se observó absorción por ningún componente de la muestra que pudiera distinguirse del ruido. Por lo que consideramos que la región espectral no promete mucho, por lo menos no con longitudes de camino óptico del orden de una decena de centímetros.

Análisis de espectros IR

Como se observa al superponer a la figura 6 con la figura 7, se observa que se reproduce la localización de las líneas de absorción de los espectros reportados por Infrared Analysis en su compendio de espectros. Dado que los espectros son reproducibles y la línea base es consistente entonces podemos continuar con el análisis cualitativo y cuantitativo de los espectros registrados, ya que dada la consistencia en las coincidencias de las líneas de absorción de las figuras 6 y 7 confirmamos que esta región espectral promete resultados en longitudes de camino óptico del orden de centímetros. Lo que permitirá confinar a la muestra en celdas para gases, para poder colocarlas dentro de la cámara de muestra del instrumento; habilitando de esta manera para la transportación de muestras en contenedores pequeños; como se hizo con la muestra cuyo espectro se muestra en las figuras 6 y 8 del capítulo anterior.

Análisis cualitativo

Continuando con el análisis cualitativo, la figura 7 contiene espectros digitalizados²⁰ de monóxido de carbono (CO) y monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de Carbono (CO₂), provenientes del compendio de espectros de Infrared Analysis. Al superponer las figuras 6 y 7, observamos que entre 1700 y 2000 cm⁻¹ los picos de la figura 7 se superponen con aquellos de la figura 7 correspondientes a NO y que en la región entre 2000 y 2250 cm⁻¹ sucede lo mismo para los picos correspondientes al CO, lo que nos permite identificar las sustancias, provenientes del gas de un tanque de un proveedor comercial, como NO (monóxido de nitrógeno) y CO (monóxido de carbono). Si ahora se observa las figuras 7 y 8 se puede ver, que en la región entre 2000 a 2250 cm⁻¹, es posible reconocer los patrones correspondientes al monóxido de carbono (CO), así como también son identificables las líneas de dióxido de carbono (CO₂)

²⁰ Véase en este capítulo, siguiente sección "Análisis cualitativo".

entre 600 a 700 cm^{-1} , 2270 a 2400 cm^{-1} y entre 3550 a 3750 cm^{-1} . Nótese que en la región de 1700 a 2000 cm^{-1} se muestra una concentración de 296 PPM de monóxido de nitrógeno (NO).

Análisis cuantitativo

Para realizar el análisis cuantitativo es necesario conocer o determinar las secciones transversales de absorción que aparecen como parámetro en la ecuación 3.

Las secciones transversales de absorción o probabilidades de transición tienen su origen en la mecánica cuántica, la cual muestra²¹ que es posible realizar un cálculo teórico para su determinación; para ello es necesario primero calcular los estados propios del sistema y los valores propios de la energía, para entonces establecer las reglas de selección de las transiciones permitidas para finalmente calcular las longitudes de onda a la que corresponden, la probabilidad de transición para cada una de ellas, así como la forma y el ancho de línea.

Aún cuando esto es deseable, este cálculo es poco práctico, ya que es demasiado largo y difícil de realizar para cada una de las moléculas de la tabla 1. Ahora bien en lugar de esto se puede, como se hizo, digitalizar espectros experimentales a concentraciones conocidas y entonces a partir de ellos calcular las secciones transversales de absorción. Las digitalizaciones de los espectros en absorbancia, fueron llevadas a cabo en un scanner SCANJET II de HEWLETT PACKARD, usando el formato imágenes TIFF (Tangled Image File Format) en blanco y negro. Por simplicidad las digitalizaciones fueron vectorizadas usando CorelDraw ver. 4.0 de la imagen tipo TIFF a una imagen EPS²² vectorial, para finalmente ser exportadas al formato DXF (Drawing Exchange Format) de AutoDesk, para que finalmente por medio de un programa en lenguaje C²³, fuesen extraídos los puntos (X,Y) y las escalas apropiadas del formato

²¹ Véase Weissblueth, "Atoms & Molecules", Academic Press, p. 483-542.

²² La vectorización fue hecha por el método de centro de línea a curva mediana, con un máximo tamaño de objeto de 5 pixeles.

²³ El código fuente se encuentra en disquete adjunto bajo el nombre DXF.C.

DXF hacia un archivo de texto para su posterior ordenamiento y proceso matemático en la hoja de cálculo Excel ver. 5.0. Las tablas de datos y los espectros se encuentran en un disco de computadora de 3 ½" alta densidad que se anexa en la pasta posterior de la tesis, las tablas de datos se encontrarán en formato de texto (con extensión TXT) y los espectros como mapas de bits (con formatos PCX), así como el listado del programa utilizado, bajo el nombre de DXF.C. Las tablas y espectros se encuentran comprimidas por razones de espacio en el archivo ESPEC.ZIP, para descomprimir basta con escribir en el símbolo de sistema:

```
c:\> pkunzip -d Unidad_de_disco_fuente:\*.zip Unidad_de_disco_Destino:\
```

Las mencionadas gráficas de absorbancias fueron obtenidas de los espectros experimentales reportados en el compendio de espectros de Infrared Analisis²⁴, por medio de un proceso numérico, que consiste en obtener las secciones transversales de absorción despejándolos de la ecuación (3), se obtienen los datos necesarios para los análisis cuantitativos; los datos necesarios para realizar este cálculo en la región de 500 a 4000 cm⁻¹, que es la usada en este trabajo, se encuentran en los archivos con extensiones .TXT antes mencionados.

²⁴ "Infrared Spectrum Compound", Infrared Analisis, 1994.

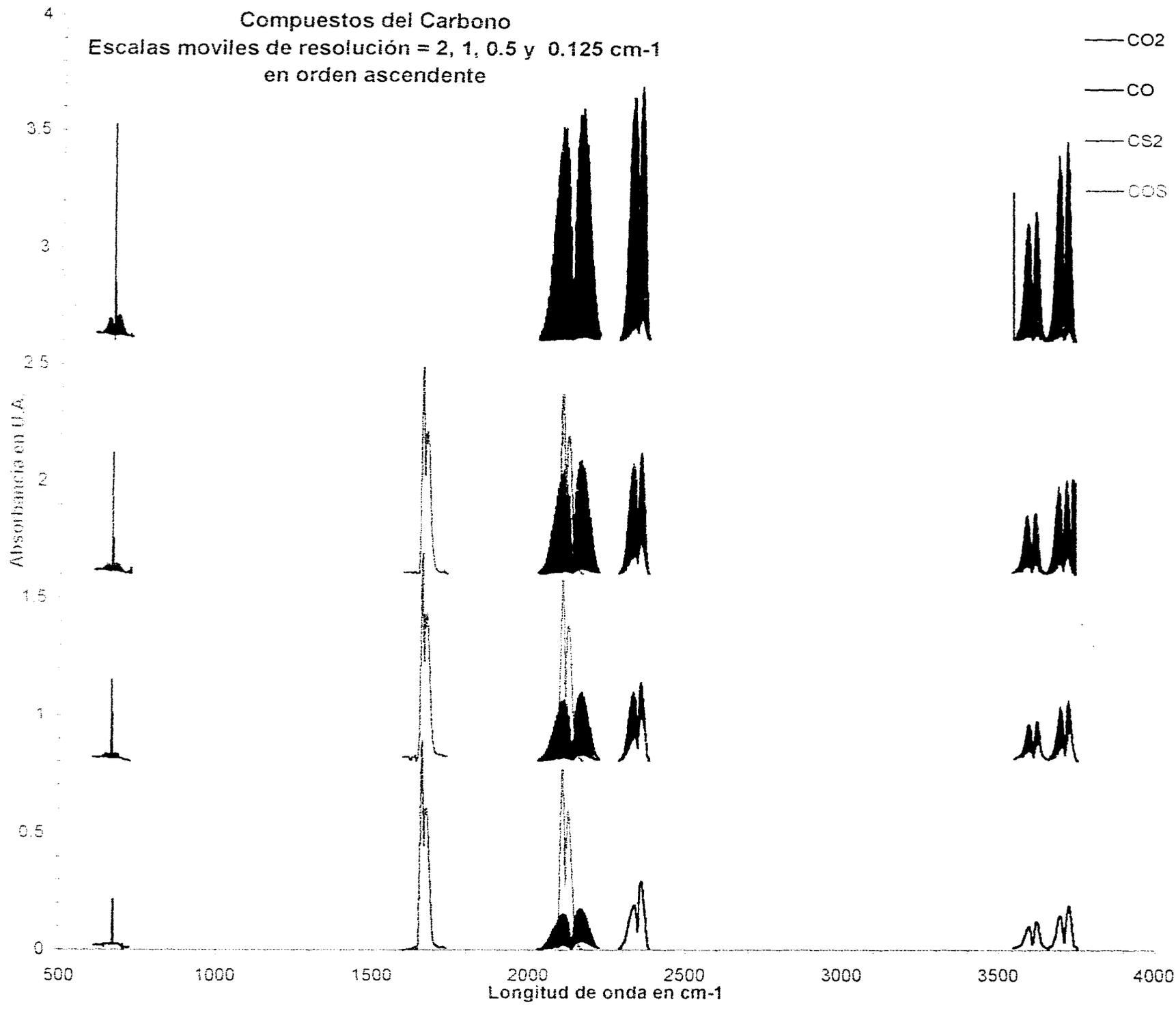
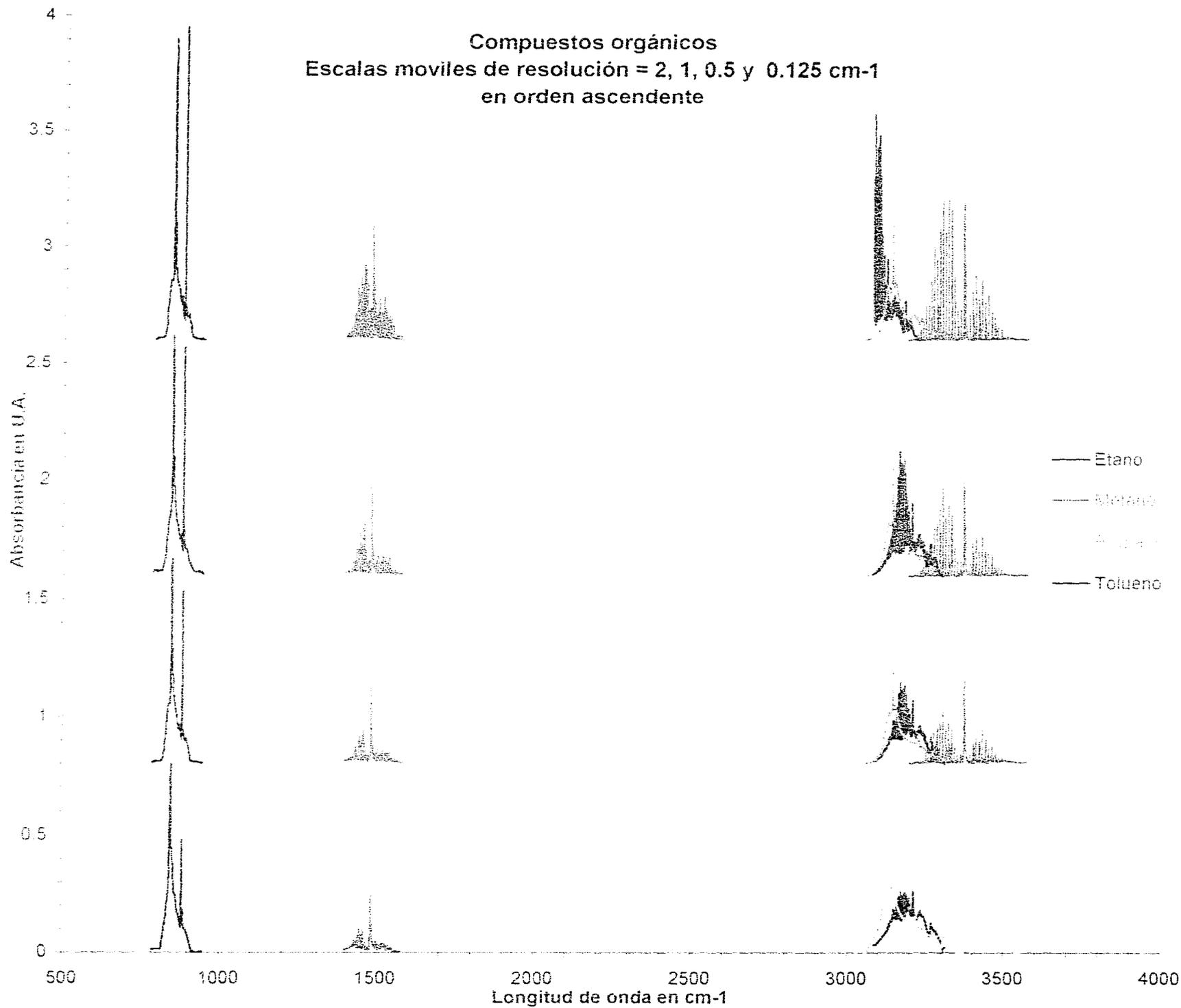


Figura 9 Espectros digitalizados en cuatro resoluciones 2, 1, 0.5, 0.125 cm⁻¹, escala móvil para todos.

Figura 10 Espectros digitalizados en cuatro resoluciones 2, 1, 0.5 y 0.125 cm-1, escala móvil para todos.



Compuestos inorgánicos
Escala móvil de resolución = 2, 1, 0.5 y 0.125 cm-1
en orden ascendente

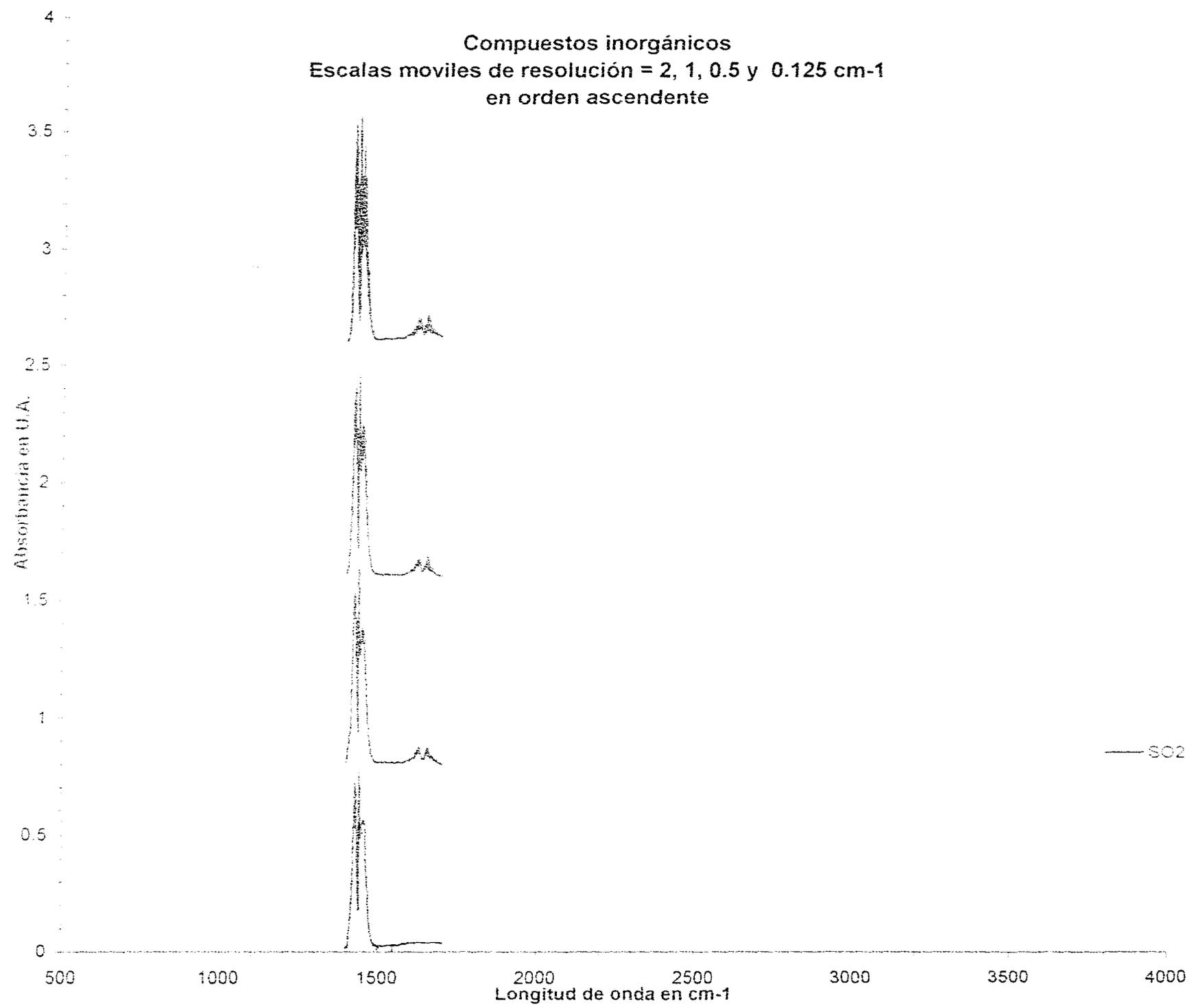


Figura 11 Espectros digitalizados en cuatro resoluciones 2, 1, 0.5, 0.125 cm-1, escala móvil para todos.

Al superponer las figuras (6) y (8) quedan marcados los máximos de las principales líneas de absorción que corresponden a los contaminantes identificados (mediante la superposición de los espectros digitalizados, figura (7), con las figuras (6) y (8)), también se encuentra marcado un punto representante de la línea base; indicados junto a los puntos mencionados se encuentra su valor en absorbancia y en las anotaciones se indica su localización en longitud de onda. En la siguiente tabla se encuentran tres líneas de absorción para cada componente identificado en las muestras (incluyendo los marcados en las figuras (6) y (8)), esto con el fin de verificar la consistencia del cálculo:

Tabla 5 Absorbancias registradas en los espectros experimentales del gas de referencia, figura (6)

Número de onda (en cm ⁻¹)	Absorbancias (en U.A.) ± 0.00002		
	CO	CO ₂	NO
672		0.01748	
1848			0.03510
1873			0.02355
1904			0.04153
2111	0.54732		
2168	0.87962		
2172	0.90184		
2336		0.01148	
2361		0.01748	

Del escape del Automóvil figura (8)

Longitud de onda (en cm ⁻¹)	Absorbancias (en U.A.) ± 0.00002		
	CO	CO ₂	NO
672		0.93777	
1848			0.00959
1873			0.00649
1904			0.01128
2111	0.01161		
2172	0.01963		
2168	0.01942		
2336		0.56443	
2361		0.96443	

Tabla 5: Absorbancias experimentales de la figura 26.

En la tabla 6 se muestran las secciones transversales de absorción para las longitudes de onda mencionadas en la tabla 5, calculados a partir de las digitalizaciones:

TABLA 6 SECCIONES TRANSVERSALES DE ABSORCIÓN DE ESPECTROS DIGITALIZADOS

Longitud de onda (en cm^{-1})	Sección recta de absorción (en $\{\text{PPM}\cdot\text{m}\}^{-1}\} \pm 2 \text{ e}^{-6}$)		
	CO	CO ₂	NO
672		0.002049	
1848			0.000640
1873			0.000440
1904			0.000766
2111	0.001023		
2168	0.001688		
2172	0.001710		
2336		0.001326	
2361		0.002129	

Tabla 6: Sección recta de absorción tomados de espectros digitalizados

Usando los datos de las tablas 5, 6 y de la figura (8) en la ecuación (3), se obtienen las concentraciones que se muestran en la tabla 7, para el gas de referencia, mismo que fue obtenido de un proveedor comercial:

Tabla 7 Concentraciones calculadas y reportadas para el gas de referencia

Longitud de onda (en cm^{-1})	Concentraciones (en PPM)		
	CO \pm 200 PPM	CO ₂ \pm 6 PPM	NO \pm 20 PPM
672		170	
1848			1095
1873			1069
1904			1084
2111	10696		
2168	10418		
2172	10546		
2336		173	
2361		164	
Promedios	10554 \pm 95	169 \pm 5	1083 \pm 10
Concentraciones reportadas	10000	0	1000

Tabla 7: de concentraciones calculadas y reportadas para el gas de referencia

El CO₂ observado en la muestra de referencia es posible que provenga del aire atmosférico introducido al instrumento durante la colocación de la muestra en la cámara correspondiente.

Ahora procedemos a calcular las concentraciones de los gases de la segunda muestra (gas del escape de un automóvil); tomando los datos de las tablas 5, 6, y la figura 10, haciendo uso de la ecuación (3) obtenemos las siguientes concentraciones:

Tabla 8 Concentraciones de los gases del escape

Longitud de onda (en cm ⁻¹)	Concentraciones (en PPM)		
	CO ± 4 PPM	CO ₂ ± 200 PPM	NO ± 6 PPM
672		9150	
1848			299
1873			294
1904			294
2111	226		
2168	230		
2172	229		
2336		9006	
2361		9056	
Promedios	228 ± 2	9071 ± 56	296 ± 2

Tabla 8: Análisis cuantitativo de gases de escape

De los resultados de la tabla anterior y de la figura (8) es claro que podemos aplicar este tipo de cálculos por lo menos a emisiones vehiculares, aún con la longitud de la muestra de 5 cm, la precisión es aceptable. Se deberá notar que este método (una vez que las secciones transversales de absorción y longitudes de camino óptico necesarias para el cálculo de las concentraciones han sido satisfactoriamente determinadas, ya sea teórica o experimentalmente) es muy susceptible de automatizarse por muy diversos métodos desde mecánicos, electrónicos y hasta computaciones. A continuación se presentan los resultados de la verificación vehicular para el automóvil en cuestión, que fue realizada la mañana de día de recolección de muestras:

Tabla 9 Resultados de la verificación vehicular

Concentraciones (en PPM)		
CO \pm 20%	CO ₂ \pm 10%	NO \pm 10%
460 PPM's	10150 PPM's	332 PPM's

Tabla 9: Resultados de la verificación vehicular

Para este caso en particular a continuación se presenta la tabla 10 donde se presentan las incertidumbres asociadas con cada una de las cantidades que fueron usadas en el calculo:

Tabla 10 incertidumbres

Absorbancia	0.00002 En U.A.
Número de onda	1 En cm ⁻¹
Longitud de la muestra	0.005 En m
α	2 e ⁻⁶ En l / (PPM m)

Tabla 10: Incertidumbres

Existe un factor multiplicativo de la incertidumbre en las secciones transversales de absorción asociado a la digitalización, donde la resolución espacial del scanner es de 200 p. p. p. (puntos por pulgada) por lo que la separación entre puntos es de 0.127 mm. Entonces la incertidumbre en absorbancia de espectros digitalizados será de $\pm (0.127 * \text{factor de escala} + \text{incertidumbre en absorbancia del espectrómetro})$ donde el factor de escala es el factor de conversión entre la escala representada en el papel y la escala real, que en promedio para las digitalizaciones realizadas es $\langle \text{factor de escala} \rangle = 0.004789$, por lo que la incertidumbre en la absorbancia es $\pm 6 e^{-5} + \text{incertidumbre en absorbancia del espectrómetro}$; es claro que la digitalización solo afecta la incertidumbre de las secciones transversales de absorción, es más, fija una cota inferior. Notar que mientras mayor sea la resolución en el scanner ó menor se la escala en el papel, entonces menor será la incertidumbre en las secciones transversales de absorción (también mayor será el archivo en disco).

A continuación presentaremos una tabla de las concentraciones mínimas detectables para una longitud de la muestra equivalente a la de los equipos OPSIS (1000 m) , por medio de las ecuaciones conocidas, considerando una absorbancia mínima detectable de 1×10^{-4} U.A. $\pm 2 \times 10^{-6}$.

Tabla 11 concentraciones mínimas detectables

Número de onda en (cm ⁻¹)	Concentraciones mínimas detectables con una longitud de 1000 m		
	CO ± 0.001 en PPB ²⁵	CO ₂ ± 0.001 en PPB	NO ± 0.002 en PPB
672		0.048	
1848			0.1
1873			0.1
1904			0.1
2111	0.09		
2168	0.05		
2172	0.05		
2336		0.047	
2361		0.047	

Tabla 11: Concentraciones mínimas detectables para los tres contaminantes encontrados.

La tabla naterior es una extrapolación teórica de los resultados presentados en las tablas 7 y 8, asegurandose su validez por mantenerse dentro la región de linealidad de la ley de Beer-Lambert, es decir, baja concentración y una trayectoria de la luz larga.

De la tabla 5 y las especificaciones del proveedor del gas usado como de referencia (por contener concentraciones conocidas), observamos que los resultados concuerdan hasta en un 5 % en el caso del CO y un 17 % en el caso de NO.

²⁵ 1 PPM equivale a 1000 PPB.

De acuerdo con los resultados de la tabla 11 con la longitud de la muestra apropiado (entre 10 y 100 m) sería realizar monitoreos atmosféricos de alta confiabilidad.

Es importante hacer mención de las líneas de absorción más sensibles para los monitoreos de los contaminantes identificados:

Tabla 12 Líneas de absorción para CO, CO₂ y NO.

Número de onda en cm ⁻¹	CO	CO ₂	NO
672		X	
1848			X
1873			X
1904			X
2111	X		
2168	X		
2172	X		
2336		X	
2361		X	

Capítulo 6 :Conclusiones.

Partiendo de los resultados del capítulo anterior podemos afirmar que, aún con 5 cm de longitud de muestra, la espectroscopía infrarroja funciona para fines de verificaciones vehiculares, evaluaciones de catalizadores por ejemplo, o cualesquiera situaciones donde las concentraciones sean del orden de partes por millón (PPM).

Si bien es cierto que las concentraciones mínimas para monitoreo atmosférico están muy lejos de las concentraciones mínimas detectables para el equipo de que se dispone, esto se debe a que el camino óptico es de sólo 5 cm.; ahora, como se observa de la ecuación (3) el aumento en la absorbancia y por lo tanto en la concentración mínima detectable, será proporcional al aumento en la longitud de la muestra por lo que dependiendo de las concentraciones que se deseen medir será la longitud de la muestra requerida.

Es conveniente señalar que la absorbancia también depende de la resolución en la longitud de onda (Véanse figuras (9) a (11)) por lo que se recomienda que los espectros usados para la determinación de las secciones transversales de absorción sean tomados en la misma resolución que la que se utilizará en las mediciones posteriores. Esto también estandariza la incertidumbre en la longitud de onda, de tal

manera que para la identificación de los compuestos por medio de la posición de los picos de absorbanza es mucho más simple, así como la determinación de las secciones transversales de absorción para las longitudes de onda de los picos útiles.

Muy importante es el hecho de que el método no depende del instrumento usado, en términos de su resolución en longitud de onda y en absorbanza del mismo; puesto que esto determinará el conjunto de datos de calibración a utilizar, así como las concentraciones mínimas detectables con el equipo disponible. En principio se pueden obtener resultados confiables con cualquier instrumento siempre que la región espectral útil del instrumento sea la adecuada.

En general basta con espectrómetros de absorción en la región entre 500 y 4000 cm^{-1} , con sensibilidades en absorbanza menores o iguales a 2×10^{-5} , lo que quiere decir poder medir intensidades luminosas con al menos cuatro cifras significativas y una resolución en longitud de onda de al menos 2 cm^{-1} en número de onda.

En el capítulo tres se menciona un método de cuantificación, que consiste en registrar la absorbanza para múltiples longitudes de onda y posteriormente promediar sobre los resultados del cálculo de concentraciones, este es el método (llamado DOAS) usado por los equipos OPSIS para la determinación de concentraciones de contaminantes, este método en general es usado por OPSIS en las regiones visible y

ultravioleta. A Continuación se presenta una tabla comparativa entre nuestros resultados y los reportados por usuarios de equipos OPSIS.

Tabla 13 Comparación con equipos OPSIS

	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	OP SIS																																																
Contaminantes reportados como detectables.	<ul style="list-style-type: none"> • MONOXIDO DE CARBONO • ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x) • BIÓXIDO DE CARBONO • BIÓXIDO DE NITRÓGENO • OXIDO DINITRÓGENO • SULFURO DE CARBONILO • DISULFURO DE CARBONO • BIÓXIDO DE AZUFRE • OZONO • TOLUENO • BENCENO • ETHANO • METANO 	<ul style="list-style-type: none"> • MONOXIDO DE CARBONO • BIÓXIDO DE AZUFRE • OZONO • TOLUENO • BENCENO 																																																
Longitud de la muestra necesario para la detección de absorbancias	Con 5 centímetros de longitud es suficiente para observar absorción con concentraciones como las de el gas de referencia, 1% de CO y 1000 PPM de NO, se estima un máximo de 10 metros para monitoreos atmosféricos.	Un kilómetro para monitoreos atmosféricos.																																																
Resolución en concentración para 1000 metros de longitud de la muestra	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>MONOXIDO DE CARBONO</td><td>0.05</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BIÓXIDO DE CARBONO</td><td>0.04</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BIÓXIDO DE NITRÓGENO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>OXIDO DINITRÓGENO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>SULFURO DE CARBONILO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>DISULFURO DE CARBONO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BIÓXIDO DE AZUFRE</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>OZONO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>TOLUENO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BENCENO</td><td>0.1</td><td>PPB</td></tr> </table>	MONOXIDO DE CARBONO	0.05	PPB	ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO _x)	0.1	PPB	BIÓXIDO DE CARBONO	0.04	PPB	BIÓXIDO DE NITRÓGENO	0.1	PPB	OXIDO DINITRÓGENO	0.1	PPB	SULFURO DE CARBONILO	0.1	PPB	DISULFURO DE CARBONO	0.1	PPB	BIÓXIDO DE AZUFRE	0.1	PPB	OZONO	0.1	PPB	TOLUENO	0.1	PPB	BENCENO	0.1	PPB	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>MONOXIDO DE CARBONO</td><td>500</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BIÓXIDO DE AZUFRE</td><td>250</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>OZONO</td><td>50</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>TOLUENO</td><td>250</td><td>PPB</td></tr> <tr><td>BENCENO</td><td>250</td><td>PPB</td></tr> </table>	MONOXIDO DE CARBONO	500	PPB	BIÓXIDO DE AZUFRE	250	PPB	OZONO	50	PPB	TOLUENO	250	PPB	BENCENO	250	PPB
MONOXIDO DE CARBONO	0.05	PPB																																																
ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO _x)	0.1	PPB																																																
BIÓXIDO DE CARBONO	0.04	PPB																																																
BIÓXIDO DE NITRÓGENO	0.1	PPB																																																
OXIDO DINITRÓGENO	0.1	PPB																																																
SULFURO DE CARBONILO	0.1	PPB																																																
DISULFURO DE CARBONO	0.1	PPB																																																
BIÓXIDO DE AZUFRE	0.1	PPB																																																
OZONO	0.1	PPB																																																
TOLUENO	0.1	PPB																																																
BENCENO	0.1	PPB																																																
MONOXIDO DE CARBONO	500	PPB																																																
BIÓXIDO DE AZUFRE	250	PPB																																																
OZONO	50	PPB																																																
TOLUENO	250	PPB																																																
BENCENO	250	PPB																																																
Incertidumbre en concentración	Menor al 2 % para las determinaciones realizadas.	Calculada como la desviación media cuadrática de los 1000 resultados obtenidos. 1 % para las curvas reportadas																																																

Tabla 13: Comparación entre el método espectroscópico y la Implementación comercial de OPSIS

De acuerdo con la tabla 11 en la región infrarroja del espectro la longitud de la muestra necesaria para monitoreos atmosféricos es de 10 metros con una incerti-

dumbre en concentración del 2 % contra el 10 % de OPSIS obtenido en longitudes de camino óptico de 1000 metros. De donde concluimos que la mejor región espectral para el monitoreo atmosférico es la infrarroja.

Es conveniente hacer notar que con una precisión del 2% en concentración se cumple fácilmente con la norma oficial mexicana que pide un 10 % de precisión.

También es importante notar que una vez determinadas las condiciones mínimas de operación del instrumento que satisfacen las especificaciones del monitoreo atmosférico y monitoreo de fuentes emisoras, es posible adquirir instrumentos de bajo costo que junto con el desarrollo de accesorios adecuados, pueden ser una alternativa de bajo costo para el monitoreo de fuentes emisoras de contaminantes (Vehículos automotores, industrias, etc.) o para el monitoreo atmosférico, ya que tenemos conocimiento de instrumentos de medida de este tipo (y de bajo costo) comercialmente disponibles.

Este trabajo representa el primer paso hacia el desarrollo de un sistema de monitoreo atmosférico con la suficiente resolución en concentración y confiabilidad para este propósito. Una vez establecida la que a nuestro juicio es la mejor región espectral tan solo es necesario aumentar la longitud de la muestra por medio del diseño de celdas de reflexiones múltiples adecuadas para el instrumento de medida que se disponga, con el fin de realizar los monitoreos atmosféricos.

No podemos ignorar que la Implementación de espectrómetros en la región infrarroja es más complicada que la de los instrumentos para la región visible. Este hecho no es impedimento alguno ya que actualmente existen equipos comerciales con la resolución y estabilidad suficientes para propósitos de monitoreo atmosférico.

Tabla de ilustraciones

FIGURA 1 LOCALIZACIÓN DE ALGUNOS DE LOS CENTROS DE MONITOREO DE LA RAMA	10
FIGURA 2 DATOS RESULTANTES DEL MONITOREO HORARIO DE LA RAMA PARA EL MES DE OCTUBRE DE 1991	12
FIGURA 3 EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS VALORES MÁXIMOS DIARIOS DE CO ENTRE ENERO DE 1988 Y ENERO DE 1995 (PROVENIENTES DE LA RAMA)	13
FIGURA 4 EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS VALORES MÁXIMOS DIARIOS DE NO ₂ , NO ₂ Y O ₃ ENTRE 1988 Y 1993(PROVENIENTES DE LA RAMA)	14
FIGURA 5 DOS DIFERENTES TIPOS DE CELDAS PARA GASES	21
FIGURA 6 ESPECTRO ENTRE 500 Y 4000 CM ⁻¹ DE ABSORCIÓN DE GAS CONTENIENDO 1% DE CO Y 1000 PPM DE NO.	28
FIGURA 7 ESPECTROS DIGITALIZADOS DEL COMPENDIO DE ESPECTROS DE INFRERED ANALISIS.	29
FIGURA 8 ESPECTRO ENTRE 500 Y 4000 CM ⁻¹ DE ABSORCIÓN DEL ESCAPE DE UN AUTOMÓVIL.	30
FIGURA 9 ESPECTROS DIGITALIZADOS EN CUATRO RESOLUCIONES 2, 1, 0.5, 0.125 CM-1, ESCALA MÓVIL PARA TODOS.	36
FIGURA 10 ESPECTROS DIGITALIZADOS EN CUATRO RESOLUCIONES 2, 1, 0.5, 0.125 CM-1, ESCALA MÓVIL PARA TODOS.	37
FIGURA 11 ESPECTROS DIGITALIZADOS EN CUATRO RESOLUCIONES 2, 1, 0.5, 0.125 CM-1, ESCALA MÓVIL PARA TODOS.	38

ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Bibliografía

1. H. G. Riveros, "La contaminación atmosférica en la Ciudad de México", *Ciencia y desarrollo*, 16, septiembre de 1990, p. 73-79.
2. Kleindienst, Tadeusz E., et. al., "Comparision of chemiluminiescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and foto-chemical pollutants", *Journal of the Air and Waste Managment Assoc.*, vol. 43, febrero 1993, p. 213-222.
3. V.E. Zuev, "LASER light transmition through the atmosphere", *Sov. Phys. J.*, 1967, Vol. 7 +.
4. W. K. Garber, R. Taubuerberger, "Atmospheric trace gas measurement by diferencial optical absortion spectroscopy: Intercomparision with conventional tecniques", *Diferential optical absortion spectroscopy of athmospheric trace gases*, TM-52-89-01, Paul Scherrer Institute, Abril, 1989, Villiagen PSI, Switzerland.
5. H. Edner, A. Sunesson, et. al., "Diferential optical absortion spectroscopy system used for atmospheris mercury monitoring", *Applied Optics*, 1º de febrero de 1986, Vol. 25, Nº 3, p. 403-409.
6. P. Hanst, S. Hanst, "Gas measurement in the fundamental infrared region", *Infrared Análisis Inc.*, Vol. I.
7. Weissblueth, "Atoms and Molecules", *Academic Press*, ,, partes IV, V, VI.
8. M. Born, E. Wolf, " Principles of optics", *Maxwell McMillan International editions*, 1980, caps. VII y VIII.

9. Ivan Simon, "Infrared Radiation", Van Nostrand Momentum, Book 12, 1966, caps. 2-5.
10. P. L. Hanst, "Air pollution measurement by Fourier transform spectroscopy", Applied optics, 1978, Vol. 17, p. 1360-1366.
11. W. B. Grant, R.H. Kagann and W. A. McClenny, "Optical remote measurement of toxic gases" Journal of the Air and Waste Management Assoc., 1992, Vol. 42, p. 18-30.
12. C. Camy-Peyret, J. M. Flaud, J. Laurent, G. M. Stokes, "First infrared measurement of NO₂ from the ground", Geophys. Res. Lett., 1983, Vol. 10, p. 35-38.
13. J. M. McCord, "Borland C++ programmer's reference", QUE, 1991.
14. Hewlett Packard, "HP scanjet II scanner user's reference", Hewlett Packard.
15. Murray, W. Papas, "Manual de Borland C++", McGraw Hill, 1993.
16. "Normas Oficiales Mexicanas en materia de protección al Ambiente 1993 - 1994" Secretaría de Desarrollo Social, Instituto Nacional de Ecología, 1994.
17. "Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente", México, 1994.
18. S. P. Beaton, G. A. Bishop, Y. Zang, L. L. Ashbaugh, D.R. Lawson and D.H. Stedman, "On road Vehicle emissions regulations, costs and benefits", Science, 268, p.p.991, 1995.