

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA



Percepción remota de contaminantes atmosféricos
mediante dos métodos espectroscópicos en la zona
centro de la Ciudad de México:

FTIR y DOAS

TESIS
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias
(Fisicoquímica de la atmósfera)

Presenta:

Edgar Flores Jardines

Tutor: Dr. Michel Grutter de la Mora



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.

Agradecimientos

Difícil es para mí a través de un simple nombramiento agradecerle a toda mi gente sin pensar en que deuda tan grande tengo para con ellos por todo el apoyo recibido por parte de estos que me dieron más de lo que hubiera podido imaginar.

A mi padre Gaudencio Flores Carricarte que siempre creyó en mí.

A mi madre Benita Jardines Gonzales que nunca me dejó caer y me sostuvo con su ejemplo.

A mis dos hermanos David y Héctor que siempre me honraron con su hermandad y fuerza.

Al Dr. Michel Grutter de la Mora por su gran amistad, apoyo, profesionalismo, entrega y gran responsabilidad.

Al [Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez](#), [Dr. Aron Jazcilevich Diamant](#), M. en C. Armando [Báez Pedrajo](#), Dr. Darrel [Baumgardner Gibson](#), M. en C. Faustino Reyes Villegas y al Ing. Roberto Basaldud Cruz por sus contribuciones tan importantes a nuestra investigación.

A mis compañeros:

Patricia Dominguez, Xochitl Cruz Núñez, [Bertha Mar](#), José Manuel Hernández.

Gracias.

A mis amigos:

Juan Matías, Ángeles y Claudia.

A Salem:

Quiéreme como yo te quiero, y más de lo que yo te quiero, pero no creas nunca, en el fondo de tu amor, que soy merecedor del amor que me das. Sabe siempre que el amor de nadie se merece, simplemente se recibe y se da como yo te lo doy y tú me lo das. (Vigil 1974)

Instituciones:

Este trabajo de investigación fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del proyecto J33620-T.

La operación de los equipos DOAS (Opsis) fue posible gracias a la disposición por parte de R. Ramos y A. Retama de la Red Automática de Monitoreo Ambiental, Secretaría del Medio Ambiente. Gobierno del Distrito Federal.

CONTENIDO

CAPITULO

1

ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUÍMICA

A. PRINCIPIOS BÁSICOS

1. Niveles moleculares de energía, espectroscopia de absorción y emisión	1
a. Moléculas biatómicas	2
Transiciones Vibracionales	2
Transiciones Rotacionales	5
Transiciones Electrónicas	7
b. Moléculas poliatómicas	8
Procesos fotofísicos	9
Procesos fotoquímicos	9
Rendimiento cuántico	10

B. ABSORCIÓN DE LUZ

11

1. Relaciones básicas	11
2. La ley de Beer-Lambert	12

CAPITULO

2

TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN

FTIR

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY

A. CONCEPTO	14
B. ANTECEDENTES	16
1. Historia	16
2. Mediciones en trayectoria abierta	17
C. BASE TEÓRICA	
1. El interferograma	20
2. Análisis de Fourier	21
3. Acercamiento práctico al Teorema de Fourier	24
4. Representación de funciones y sus transformadas	27
D. INSTRUMENTACIÓN	
1. Especificaciones técnicas	28
2. Arreglo óptico	28
3. Software	30
E. INSTALACIÓN	31
1. Alineación	31
D. ANÁLISIS CUANTITATIVO	35

CAPITULO

3

TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN

DOAS

DIFFERENCIAL OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY

A. CONCEPTO	40
B. ANTECEDENTES	40
C. BASE TEÓRICA	41
1. Absorción de luz en la atmósfera	42
D. PRINCIPIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN	
1. Bases de la técnica	43
E. ESPECIES DETECTABLES CON DOAS	48
F. INSTRUMENTACIÓN	
1. Especificaciones técnicas y arreglo óptico	50
2. Software	
G. CALIBRACIÓN	52
1. Calibración de referencia	53
2. Calibración SPAN	53
H. INSTALACIÓN	54

CAPITULO

4

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

A. INTRODUCCIÓN	57
B. IMPACTO DE LA CALIDAD DEL AIRE	59
1. Ozono (O_3)	75
2. Monóxido de carbono (CO)	61
3. Metano (CH_4)	63
4. Óxidos de nitrógeno (NO y NO_2)	64
5. Dióxido de azufre (SO_2)	66
6. Formaldehído ($HCHO$)	66
7. Óxido nitroso (N_2O)	67

CAPITULO

5

BSERVACIONES DE CAMPO Y RESULTADOS

A. SITIO DE MEDICIÓN	69
B. ANÁLISIS METEOROLÓGICO DE LA CUENCA DE MÉXICO	70
C. RESULTADOS	
1. Series de tiempo	75
2. Perfiles diurnos	83
3. Análisis de resultados	87
Ozono	87
Monóxido de carbono	93
Metano	98
Óxido de nitrógeno	101
Dióxido de azufre	105

Formaldehído	109
Óxido nitroso	112
SUMARIO DE CONCLUSIONES	114
BIBLIOGRAFÍA	118
APÉNDICES	
A. Ciclo fotoquímico del ozono O₃	123
B. Artículo	127
C. Póster 1	
Estudio comparativo de mediciones atmosféricas utilizando FTIR y DOAS en trayectoria abierta.	132
D. Póster 2	
Open-path FTIR spectroscopic studies of trace gases over Mexico City	133

RESUMEN

En el año 2001, el Grupo de Fisicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, adquirió un equipo de espectroscopía en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) con el fin de contar con un instrumento de percepción remota que permitiera monitorear la contaminación atmosférica en tiempo real y con la posibilidad de realizar un estudio integral y profundo de una gran variedad de especies químicas de nuestra atmósfera. A partir del mismo año, el Gobierno del Distrito Federal a través de la Red Automática de Monitoreo Ambiental (RAMA) puso un equipo OPSIS®, el cual trabaja bajo el principio de la espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS), a disposición de este grupo de investigación para instalar, calibrar y operar este instrumento.

Tanto el FTIR como el DOAS empleados en este estudio son técnicas espectroscópicas de percepción remota para el monitoreo de contaminantes atmosféricos. Estos dos métodos cuentan con una gran versatilidad analítica y resolución temporal.

En el primer capítulo se establecen las bases teóricas sobre las interacciones entre la radiación y la materia, por ser conceptos y principios fundamentales para entender el funcionamiento de los métodos espectroscópicos como herramientas analíticas. En los capítulos 2 y 3 se definen individualmente los antecedentes, la instrumentación y las aplicaciones de ambas técnicas experimentales. En los capítulos siguientes se describe la contaminación atmosférica en general y particularmente de la Zona Metropolitana del Valle de México, y se presentan los resultados y análisis de las mediciones realizadas con estos equipos.

Durante los meses de febrero a abril del año 2002 y 2003, se llevaron a cabo dos campañas de medición de contaminantes atmosféricos en la zona centro de la Ciudad de México, con el fin poner en operación la técnica FTIR y DOAS en la configuración de trayectoria abierta, y monitorear los contaminantes atmosféricos O_3 , CO , CH_4 , NO , SO_2 , $HCHO$, N_2O y NO_2 .

Los equipos se instalaron sobre las azoteas de dos edificios de aproximadamente 20 m de altura, ubicados cerca de la estación de la RAMA en la Merced. Los haces infrarrojo y ultravioleta, respectivamente, atravesaron de manera paralela una distancia de 426 m. Esto nos dio la oportunidad de monitorear la misma parcela de aire simultáneamente. Gracias a la simultaneidad de las mediciones de concentración de O_3 , SO_2 y $HCHO$, por parte de FTIR y DOAS, fue posible evaluar el estado de calibración del equipo OPSIS®. Por parte de FTIR se mejoró el método cuantitativo para la determinación de las concentraciones de las especies utilizando espectros de referencia generados a partir de la base de datos HITRAN.

FTIR en trayectoria abierta consiste en pasar un haz de luz infrarroja, modulada por un interferómetro, a través de la atmósfera. Después de sufrir absorciones debido a las especies presentes en la atmósfera, el haz es colectado por un telescopio receptor produciendo un interferograma al incidir en el detector, el cual se transforma de radiación a señales eléctricas. Finalmente una terminal de cómputo realiza la adquisición y el procesamiento basado en el análisis de Fourier y una regresión clásica de mínimos cuadrados para la obtención de las concentraciones.

DOAS por su parte consiste en la transmisión de un haz de luz ultravioleta a través de la atmósfera. La luz emitida por un telescopio es en parte absorbida por especies activas en el ultravioleta con suficiente estructura y dirigida al telescopio receptor, guiada finalmente por medio de una fibra óptica al analizador. Los equipos que se utilizaron fueron; un FTIR, diseñado y construido por IMACC (Austin, TX), y el equipo DOAS, modelo AR500 construido por el fabricante OPSIS®.

En los resultados obtenidos para el ozono, se observó que en 2002 el 97% de los días de nuestro estudio se rebasó la norma NOM-020-SSA1-1993, mientras que en la campaña Febrero-Abril 2003 el porcentaje superó el 98%. El CO medido por la técnica FTIR fue más alto que lo registrado por la RAMA para el mismo periodo de tiempo. A pesar de ello no hubo ninguna ocasión en la que se rebasara el máximo permisible de CO que es de 11 ppm (8 horas) una vez por año. La concentración promedio de CH₄ registrada en el periodo de estudio 2002 fue de 3.55 ppb y en el 2003 fue de 3.70 ppb. Durante los dos años se observaron frecuentemente picos de concentración que rebasaron los 30 ppm. El FTIR registró un incremento de 2002 a 2003 en la concentración de NO. De la misma forma, este incremento en concentración se observó en la concentración del NO₂ medido por el DOAS.

En las mediciones de SO₂ realizadas por ambas técnicas se pudo observar que a bajas concentraciones ocurren serias discrepancias. Esto se debe a la reducida sensibilidad del FTIR, confiable únicamente a concentraciones por encima de 50 ppb para este contaminante. Las concentraciones más altas de SO₂ detectadas provinieron del noroeste. Para el formaldehído se obtuvo un factor de exactitud R² entre FTIR y DOAS de 0.769 en su medición simultánea, con una exactitud en la concentración de 0.979. Para el N₂O, los promedios de concentración diaria observados durante las campañas de 2002 y 2003 superaron en su totalidad el valor de fondo mundial de 314 ppb reportado por el IPCC (Internacional Panel on Climate Change, 2001) llegando incluso a valores de 368 ppb.

Las dos técnicas espectroscópicas descritas en este trabajo demuestran ser herramientas sumamente poderosas para la caracterización detallada de la fase gas en ambientes contaminados como el de la Ciudad de México. La información colectada durante las campañas de medición ofrece la posibilidad de estudiar varios aspectos de la química atmosférica.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron los siguientes:

- a) La puesta en operación de la técnica FTIR y DOAS en la configuración de trayectoria abierta.
- b) Lograr el monitoreo de gases atmosféricos por las dos técnicas en forma simultánea y paralela.
- c) La obtención de las series de tiempo de concentraciones de gases traza (O_3 , CO, CH_4 , NO, SO_2 , HCHO, N_2O , NO_2).
- d) La elaboración de un análisis comparativo en las mediciones de O_3 , HCHO y SO_2 , dadas por ambos equipos.
- e) La elaboración de un análisis comparativo con las mediciones dadas por la estación de la RAMA (Merced).
- f) Participar en la campaña de medición MCMA 2003 de CAM-MIT (Massachusetts Institute of Technology-Comisión Ambiental Metropolitana), aportando las concentraciones obtenidas durante la realización de ésta.

INTRODUCCIÓN

El impacto de la contaminación atmosférica y otros aspectos de la química atmosférica sobre la salud humana y el medio ambiente se remonta al siglo XX, cuando numerosos episodios de contaminación atmosférica fueron extremadamente dramáticos, tal es el caso de Meuse Valley Bélgica, en donde 63 personas murieron en el año de 1930, o el de Donora Pennsylvania en donde murieron 20 personas en 1948. El evento del cual se tenga memoria como uno de los mas aterradores tuvo lugar en Londres con alrededor de 4000 personas que perdieron la vida en 1952, repitiéndose en menor magnitud en 1962 con 700 personas muertas (Molina, 2001).

Afortunadamente, en la Ciudad de México nunca se ha tenido un evento de contaminación atmosférica de esta magnitud y características, sin embargo, los habitantes de esta megaciudad estan expuestos a eventos de alta concentración de contaminantes que causan un subsecuente deterioro de la salud pública y el medio ambiente. Los contaminantes más importantes a los cuales está expuesta la población de zonas urbanas son: el ozono O_3 , el cual provoca la irritación y el envejecimiento prematuro en las vías respiratorias y la deterioro de las funciones pulmonares; el metano CH_4 , el cual preocupa a la comunidad científica por su proceso de acumulación que tiene gran influencia en la química atmosférica y en el clima mundial (Cao, 1998); el dióxido de nitrógeno NO_2 , el cual se cree que al estar combinado con altas temperaturas puede provocar cáncer pulmonar (Piver, 1999), además de la lluvia ácida que proviene de la oxidación del SO_2 y del NO_2 ; el dióxido de azufre SO_2 , el cual no representa el problema principal sino sus productos, es decir, el aerosol sulfatado que interfiere con la función respiratoria como lo observó (Bates, 1987) en un estudio que relacionó la concentración de SO_4^{2-} y el número de admisiones por enfermedades respiratorias en hospitales del sur de Ontario, Canadá. Otros efectos negativos de este compuesto es que reduce la visibilidad, produce la corrosión de materiales y contribuye significativamente con la lluvia ácida; el formaldehído $HCHO$, el cual es un contaminante primario y secundario que actúa como una fuente radical fotolítica contribuyendo a la formación de ozono, además de ser un agente carcinógeno; el óxido nitroso N_2O , el cual es un gas de efecto invernadero extremo, debido a su gran capacidad de absorción energética por molécula que provoca un calentamiento potencial por unidad de masa 300 veces mayor al CO_2 y por ser el mayor productor de NO_x en la estratósfera, lo cual es atribuido a su larga vida media. De la misma forma que se ha incrementado la concentración del CO_2 , y CH_4 , la concentración de NO_2 en la atmósfera, también se ha incrementado con un ritmo de 0.8 ± 0.2 ppb por año, de 1977 a 1988.

CAPITULO

1

ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUÍMICA

La química atmosférica es controlada en gran medida por la luz, es decir, por procesos fotoquímicos. Por lo tanto, la espectroscopía y la fotoquímica de las especies atmosféricas existentes están centradas fundamentalmente en el entendimiento de la química de estas especies.

A. PRINCIPIOS BÁSICOS

1. Niveles moleculares de energía, espectroscopía de absorción y emisión.

Los átomos que son parte de un sistema molecular experimentan muchos tipos de movimientos. Como se muestra en la figura 1.1 para el caso de la molécula de agua, los movimientos que experimentan los átomos pueden ser de vibración involucrando diferentes enlaces químicos, de rotación y de translación molecular, es decir, movimiento en las tres coordenadas x , y , y z . Sin embargo, puesto que la interacción de la luz con la molécula cambia solamente el movimiento vibratorio y rotatorio, no consideraremos la translación, aunque, una vez que la molécula ha absorbido la luz, la energía puede convertirse en energía de translación, por lo menos en parte, conduciendo a un aumento de temperatura. Además de inducir cambios en la posición de los átomos dentro de la molécula, la absorción de luz puede inducir a cambios en la distribución electrónica. En contraste a los cambios rotacionales y de vibración, tales transiciones electrónicas típicamente requieren energía que puede conducir a romper enlaces químicos.

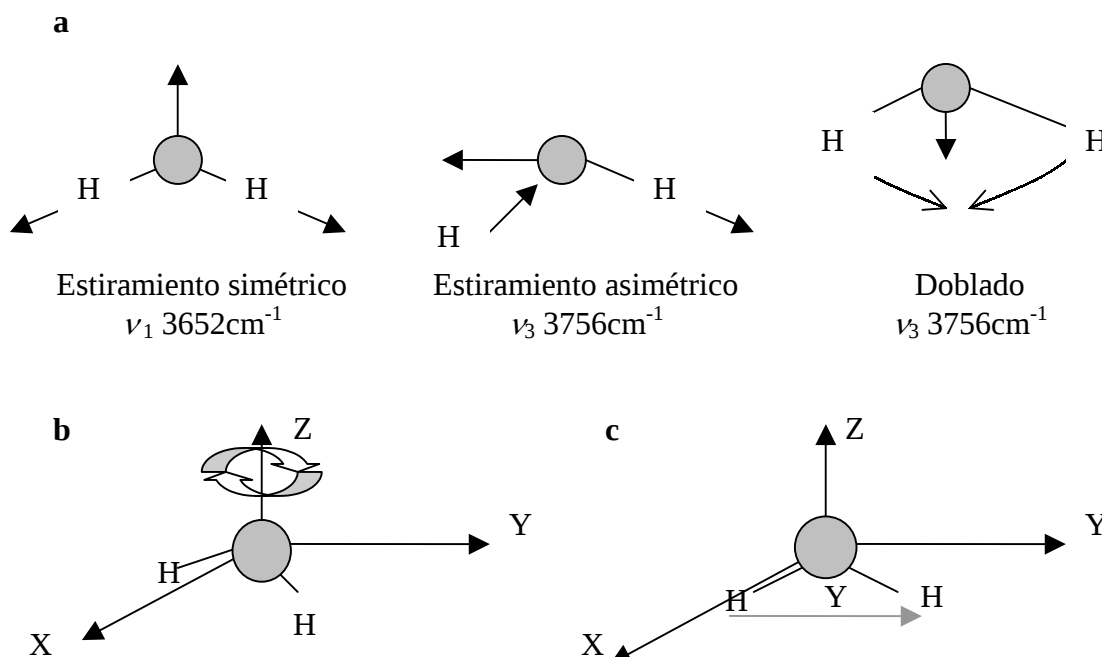


Figura 1.1 a) Vibraciones internas de los enlaces de la molécula de agua, b) movimiento rotacional del agua alrededor del eje z, c) translación de la molécula de agua a lo largo del eje y.

a. Moléculas biatómicas

Transiciones Vibracionales

La figura 1.2 ilustra la energía de vibración en donde el enlace entre dos átomos en una molécula biatómica puede ser visto como un resorte vibrante en el cual, como la distancia internuclear cambia del valor de equilibrio r_e , los átomos experimentan una fuerza que tiende a reestablecerlos a la posición de equilibrio. La oscilación ideal o armónica es definida como la que obedece la Ley de Hooke que dice: “la fuerza F de restauración en los átomos en una molécula biatómica es proporcional a su desplazamiento desde la posición de equilibrio”.

Si sustituimos la energía potencial para una oscilación armónica en la ecuación de onda de Schrödinger obtendremos los niveles de vibración de energía permitidos, los cuales son cuantificados y tienen valores E_v dados por la ecuación 1.1:

$$E_v = h\nu_{vib}(v + 1/2), \quad (1.1)$$

en donde ν_{vib} es una constante característica de la molécula y está relacionada con la fuerza de enlace y la reducción de masa de la molécula.

El número cuántico vibracional v puede tomar los valores enteros de 0,1,2,.... Por lo tanto los niveles de energía vibracional de esta oscilación están igualmente espaciados (Figura 1.2b).

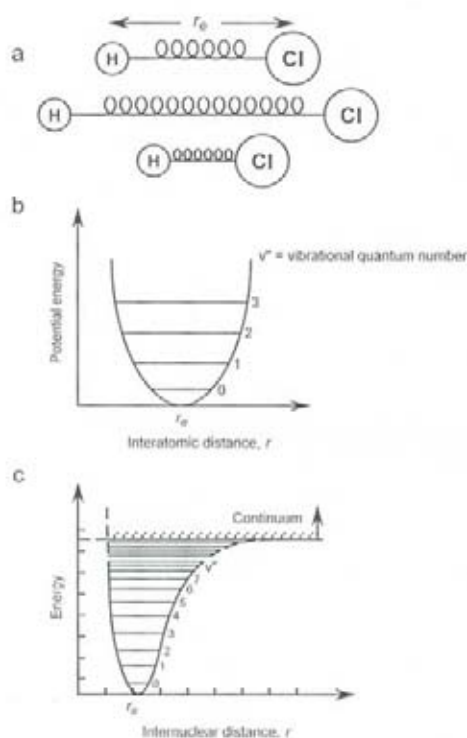


Figura 1.2 a) Vibraciones de la molécula biatómica b) energía potencial de una oscilación armónica c) descripción de una oscilación anarmónica por la función de Morse.

El modelo del oscilador armónico (figura 1.2b) es satisfactorio únicamente para bajos niveles de energía de vibración. Para moléculas reales, la energía potencial se eleva sostenidamente en los valores pequeños de r , cuando los átomos se acercan unos a otros y experimentan una carga de repulsión significativa. Además, como los átomos se separan a valores mas grandes de r , los enlaces se estiran hasta que en última instancia ocurre una ruptura.

Para obtener los niveles de energía permitidos E_v de una molécula biatómica real, sustituimos la función de energía potencial, dentro de la ecuación de Schrödinger:

$$E_v = h\nu_{vib} (v + 1/2) - h\nu_{vib} x_e (v + 1/2)^2 + h\nu_{vib} y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (1.2)$$

Nuevamente, v es el número cuántico vibracional con valores permitidos de 0, 1, 2, ..., y x_e y y_e son constantes anarmónicas características de la molécula que finalmente describen la curva en la figura 1.2c conocida como una oscilación anarmónica.

La frecuencia en la ecuación (1.2) es a menudo expresada en números de onda (cm^{-1}), ω_{vib} ; los estados de energía permitidos E_v y la vibración están expresados en unidades de números de onda (cm^{-1}):

$$E_v = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (1.3)$$

Los valores ω_e , x_e , y y_e para algunas moléculas biatómicas pueden ser encontradas en la literatura (Spectra of Diatomic Molecules (1950) y Huber and Herzberg (1979)).

Una importante consecuencia de usar la energía potencial de una molécula real en la ecuación de Schrödinger es que los niveles de energía vibracional llegan a ser mas cercanos con el incremento del número cuántico v como se observa al comparar las figuras 1.2c y 2.2b.

Cuando se expone una molécula a radiación electromagnética de una frecuencia apropiada en el infrarrojo, una molécula puede interactuar con la radiación absorbiéndola y excitando la molécula. Para la oscilación armónica, las reglas de selección son $\Delta v = \pm 1$ que significa que la energía de vibración puede ser solo cambiada por un quantum al mismo tiempo. Sin embargo, para oscilaciones armónicas, transiciones más débiles debidas a $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc. pueden también ser observadas debido a su comportamiento no lineal.

Debido a que el nivel del espaciamiento vibracional de energía es relativamente grande (típicamente de el orden de 10^3 cm^{-1}) comparado a su energía térmica, la mayoría de las moléculas a temperatura ambiente están en su nivel de energía vibratorio más bajo y la absorción ocurre normalmente de $v=0$ a $v=1$.

Para una transición, las reglas de selección de la absorción de luz requieren que haya un cambio de momento dipolar durante la vibración. Esta oscilación de momento dipolar produce un campo eléctrico que puede interactuar con la oscilación eléctrica y el campo magnético de la radiación electromagnética, que provocando que las moléculas biatómicas heteronucleares como NO, HCl, y

CO absorban radiación infrarroja y experimenten transiciones vibracionales, mientras que moléculas biatómicas homonucleares como el O₂ y H₂, en las cuales sus momentos dipolares permanecen constantes durante la vibración, no experimentan ningún tipo de absorción infrarroja.

Transiciones Rotacionales

Si una molécula tiene un dipolo magnético permanente, su rotación en el espacio produce un campo eléctrico oscilante que también puede interactuar con radiación, resultando en absorción de luz.

En el caso idealizado para la rotación de una molécula biatómica, se supone que la molécula es un sistema en el cual los átomos están separados a una distancia r , tal como si fueran dos pesas, considerado como un rotor rígido. La rotación simultánea de las moléculas es ignorada, como también el incremento de la distancia internuclear a altas energías rotacionales debido a la fuerza centrífuga en los dos átomos.

En este caso idealizado, los niveles de energía rotacional están dados por:

$$\overline{E}_r / \text{cm}^{-1} = \overline{B}J(J+1) \quad (1.4)$$

en donde $\overline{B}$, que es la constante característica de rotación de la molécula, está dada por la ecuación:

$$\overline{B} = h / 8\pi^2 I c. \quad (1.5)$$

siendo I el momento de inercia de la molécula, dada por $I = \mu(r^2)$ donde μ es la masa reducida definida por $\mu^{-1} = [(M_A^{-1}) + (M_B^{-1})]$, M_A y M_B son las masas atómicas y r es la distancia internuclear fija. J es el número rotacional que tiene valores permitidos de 0,1,2,....

Para una molécula real en rotación conocida como un rotor no rígido, la ecuación 1.4 se convierte en la ecuación 1.6.

$$\overline{E}_r = \overline{B}(J)(J+1) - \overline{D}(J)^2(J+1)^2 \quad (1.6)$$

en donde $\bar{D}$ es la constante de distorsión centrífuga de cada molécula biatómica siendo mucho más pequeña que $\bar{B}$; ($\bar{D} \sim 10^{-4} \bar{B}$). El segundo término en la ecuación (1.6) generalmente llega a ser importante con valores altos de J , donde las fuerzas centrífugas incrementan la separación entre los átomos.

Debido a los requerimientos de un dipolo permanente, solo moléculas heteronucleares pueden absorber radiación y cambiar su rotación energética (Finlayson-Pitts, 2000). Para el caso idealizado de un rotor rígido la regla de selección es $\Delta J = \pm 1$.

$$\Delta E_r = 2BJ' \quad (1.7)$$

J' es el número cuántico del estado de rotación superior involucrado en la transición. El espaciamiento entre los niveles de energía rotacional es típicamente del orden de 10 cm^{-1} en niveles bajos, correspondiendo a la región de absorción de microondas. De hecho, estos espaciamientos son suficientemente pequeños para que la población de niveles de energía rotacionales en $J=0$ sean insignificantes a temperatura ambiente debido a que la energía térmica disponible es suficiente para poblar los altos niveles rotacionales.

La ecuación de Boltzmann puede ser usada para calcular la población relativa en cualquier estado rotacional J de la siguiente forma:

$$N_J / N_0 = (2J + 1)e^{-E_J / KT} \quad (1.8)$$

donde K es la constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) y E_J es la energía del nivel rotacional correspondiente a J dado por la ecuación (1.4) para un rotor rígido, o por la ecuación (1.6) para un caso no rígido. El factor de energía exponencial en la ecuación (1.8) permite que los mayores niveles rotacionales sean poblados a mayores temperaturas.

La combinación del incremento en el espaciamiento entre los niveles de energía como de J y la significativa población de moléculas en altos niveles de energía de rotación, provoca que la absorción de microondas ocurra en ciertos estados iniciales. Esto resulta en una serie de líneas de absorción regularmente espaciadas, a diferencia de las transiciones vibracionales donde la primera (menos energética) es la predominante.

Del espaciamiento de estas líneas la constante rotacional $\bar{B}$ puede ser obtenida usando la ecuación 1.4 y 1.7.

Transiciones Electrónicas

Los estados electrónicos de una molécula biatómica describen el ordenamiento de los electrones en los distintos orbitales moleculares y están representados por varios números cuánticos, Λ , S , y Ω .

El número del espín cuántico S representa la rotación interna de los electrones. Este tiene un valor entero o cero para números pares de electrones y de medio entero para números impares (1/2, 3/2, 5/2). La multiplicidad de un estado molecular está definida como $(2S + 1)$ y está representado como una súper inscripción a la izquierda del símbolo correspondiente a Λ . Valores de S de 0, 1/2 y 1 correspondientes a múltiplos de 1, 2 y 3, se refieren a un singulete, doblete y triplete respectivamente.

Para muchas moléculas el número cuántico Ω está definido por la suma del vector Λ y Σ .

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (1.9)$$

Donde Σ es el vector componente de S en la dirección de el eje internuclear. Σ puede tener los valores $+S, S-1, \dots, -S$ y puede ser positivo, negativo, o cero. Otros dos símbolos son usados para designar los estados electrónicos de acuerdo a su simetría. Para moléculas diatómicas homonucleares, los estados son designados "g" o "u" como una subscripción a la derecha del símbolo Λ .

El signo + y -, se escribe como súperinscripción de el símbolo Λ , referente a los dos tipos de estado sigma, Σ^+ y Σ^- . Si la función de onda no es alterada por la reflexión a través de un plano que pasa a través de los dos núcleos, el estado es positivo(+); si lo es entonces el signo cambia a negativo(-).

Las reglas de selección para transiciones electrónicas no son tan claras como en el caso de vibraciones o rotaciones. Como regla general las transiciones vibracionales dentro de una transición electrónica dada serán en las cuales las probabilidades vibracionales son máximas en los estados iniciales y finales. Una importante restricción es que solo las transiciones verticales son permitidas. Esto es una consecuencia del principio Franck-Condon.

b. Moléculas poliatómicas

Los principios discutidos para moléculas diatómicas generalmente se aplican a moléculas poliatómicas, pero sus espectros son mucho más complejos. Por ejemplo, en lugar de considerar solo la rotación en un eje perpendicular al eje internuclear y pasando a través del centro de masa, para moléculas no lineales uno debe pensar en la rotación en tres ejes perpendiculares como lo muestra la figura 1.2b. Por lo tanto tenemos tres constantes rotacionales A, B, y C con respecto a estos tres principales ejes.

Además, las moléculas poliatómicas consisten de n átomos teniendo $3n-6$ grados de libertad vibracional (ó $3n-5$ en casos especiales de una molécula poliatómica lineal), en vez de apenas uno como en el caso de una molécula biatómica. Algunos o todos estos pueden absorber radiación infrarroja, teniendo más que una banda de absorción en el infrarrojo. Una transición de doble excitación ($\Delta v > 1$) y la combinación de bandas (absorción correspondiente a la suma de dos o más vibraciones fundamentales) son mucho más comunes.

Un ejemplo relevante de que tan complejo un espectro poliatómico infrarrojo puede ser el del agua en la atmósfera, en donde una multitud de transiciones ocurren en la región $\sim 1300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ y $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Esto combinado con la intensidad relativa, y los cambios repentinos de concentraciones de vapor de agua, hacen que la determinación de especies trazas atmosféricas sea muy difícil en estas regiones espectrales. De manera similar ocurre con las absorciones del CO_2 en la región que va de los 2230 a 2390 cm^{-1} , que no se usa para estudios ambientales de aire.

¿Que pasa con una molécula electrónicamente excitada?

Una molécula que es excitada en un estado electrónico superior por la absorción de un fotón experimenta diferentes procesos, como los procesos fotoquímicos en los cuales las especies excitadas son disociadas, isomerizadas, rearregladas, o, reaccionan con otras moléculas. Los procesos fotofísicos incluyen transiciones radiativas en las cuales la molécula excitada emite luz en forma de fluorescencia o fosforescencia y regresa a su estado basal, y transiciones no radiativas en las cuales mucha o toda la energía del fotón absorbido es convertida a calor.

Procesos fotofísicos

Los procesos fotofísicos son algunas veces presentados en la forma de diagrama de niveles de energía tipo Jablonski mostrado en la siguiente figura. La convención común es que los estados singületes son nombrados S_0 , S_1 , S_2 , los tripletes son nombrados T_1 , T_2 , T_3 , y así sucesivamente en el orden del incremento de energía. Los estados vibracionales y rotacionales están igualmente espaciados. Las líneas sólidas son las transiciones radiativas, por ejemplo, fluorescencia (F) y fosforescencia (P), y las no radiativas como líneas onduladas. La fluorescencia está definida como la emisión de luz debido a una transición entre estados de multiplicidad semejante $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$. La fosforescencia está definida como la emisión de luz debido a transiciones entre estados de diferentes multiplicidades de espín.

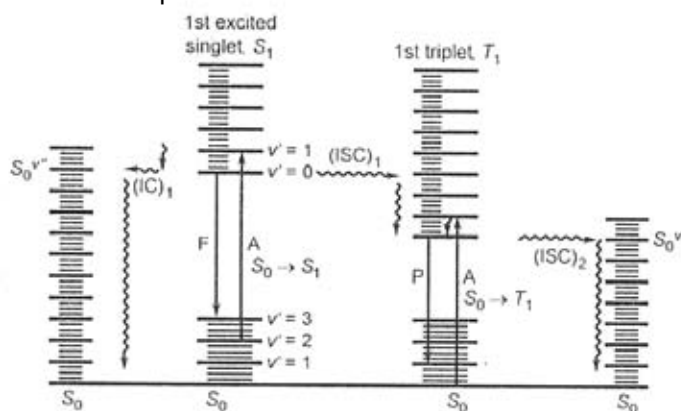
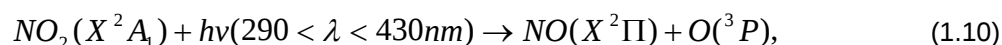


Figura 1.3 Diagrama de Jablonski ilustrando la radiatividad fotofísica y transiciones no radiativas. Donde S_0 = estado basal del singlete, S_1 =primer estado excitado del singlete, T_1 =primer estado triplete, A= absorción de luz, F= fluorescencia, P= fosforescencia, IC= conversión interna, ISC= travesía del intersistema. Las transiciones radiativas son mostradas como líneas sólidas, y las no radiativas como líneas onduladas. Los procesos fotoquímicos no están indicados.

Procesos fotoquímicos

En contraste a los procesos fotofísicos antes descritos, los procesos fotoquímicos producen nuevas especies químicas. Éstas pueden ser caracterizadas por el tipo de química inducida por la absorción de luz: fotodisociación, rearrreglo intermolecular, fotoisomerización, fotodimerización, abstracción del átomo de hidrogeno y reacciones fotosensibles. De éstos, la fotodisociación es por mucho el mas importante en la química atmosférica. Por ejemplo, la fotodisociación del NO_2 (ecuación 1.10):



Seguido por la reacción del $\text{O}(^3P)$ con el O_2 , la cual produce ozono O_3 .

Rendimiento cuántico

La eficiencia relativa de procesos primarios fotoquímicos y fotofísicos son descritos en términos de rendimiento cuantico ϕ . El rendimiento cuántico primario ϕ para el i-ésimo proceso, sea fotofísico o fotoquímico, está dado por la ecuación (1.1):

$$\phi = \frac{\text{Número de moléculas excitadas provenientes de un proceso } i}{\text{Número total de fotones absorbidos}} \quad (1.1)$$

Por ejemplo, el radical nitrato, que juega un rol importante en la química nocturna, absorbe luz en la región roja del visible (600-700 nm). El estado electrónicamente excitado formado por la absorción de luz puede disociarse en $NO_2 + O$ ó en $NO + O_2$, o éste puede presentar un fenómeno de fluorescencia:



El primer rendimiento cuántico para cada uno de los siguientes procesos esta definido como:

$$\phi_{4a} = \frac{\text{Número de } NO_2 \text{ ó } O(3P) \text{ formado en el proceso primario}}{\text{Número total de fotones absorbidos por } NO_3}$$

$$\phi_{4b} = \frac{\text{Número de } NO \text{ ó } O_2 \text{ formado en el proceso primario}}{\text{Número total de fotones absorbidos por } NO_3}$$

$$\phi_{4c} = \frac{\text{Número de fotones emitidos por } NO_3}{\text{Número total de fotones absorbidos por } NO_3}$$

ϕ_{4c} es también conocido como la producción cuántica fluorescente, ϕ_f .

Por definición, la suma de la producción cuántica primaria para todos los procesos fotofísicos y fotoquímicos, debe de ser igual a 1.

$$\Sigma(\phi_f + \phi_p + \phi_{deact} + \phi_a + \phi_b + ..) = 1$$

Aquí $\phi_f + \phi_p$ y ϕ_{deact} son los productores cuánticos primarios para los procesos fotofísicos de fluorescencia, fosforescencia, y deactivación colisional, respectivamente, y $\phi_a + \phi_b$ son los productores cuánticos primarios para varias trayectorias fotoquímicas posibles de descomposición de la molécula excitada.

B. ABSORCION DE LUZ

1. Relaciones básicas

La luz tiene propiedades de onda así como de partícula. La onda es una combinación de oscilaciones eléctricas y magnéticas en campos perpendiculares a la dirección de propagación (figura 1.3). La distancia entre las dos crestas consecutivas es la longitud de onda, λ , y el número de ciclos completos es la frecuencia ν . Estas son inversamente proporcionales a través de la relación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.13)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, $2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$. Considerando como una partícula, la energía de un quantum de luz E es

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.14)$$

donde h es la constante de Planck, $6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ por quantum, y la frecuencia ν está en unidades de (s^{-1}) . En la región visible y ultravioleta de el espectro, es común expresar la longitud de onda en unidades de nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

En la región infrarroja son empleados ambos micrones ($1 \text{ micrón} = 1 \text{ micrómetro } (\mu\text{m}) = 10^{-6} \text{ m}$) y números de onda ω (en cm^{-1}); ω es el recíproco de la longitud de onda expresada en centímetros y está directamente relacionada con la energía a través de la constante de Planck por:

$$\omega = \frac{v}{c} \quad (1.15)$$

El número de onda es la unidad generalmente usada en la espectroscopía infrarroja.

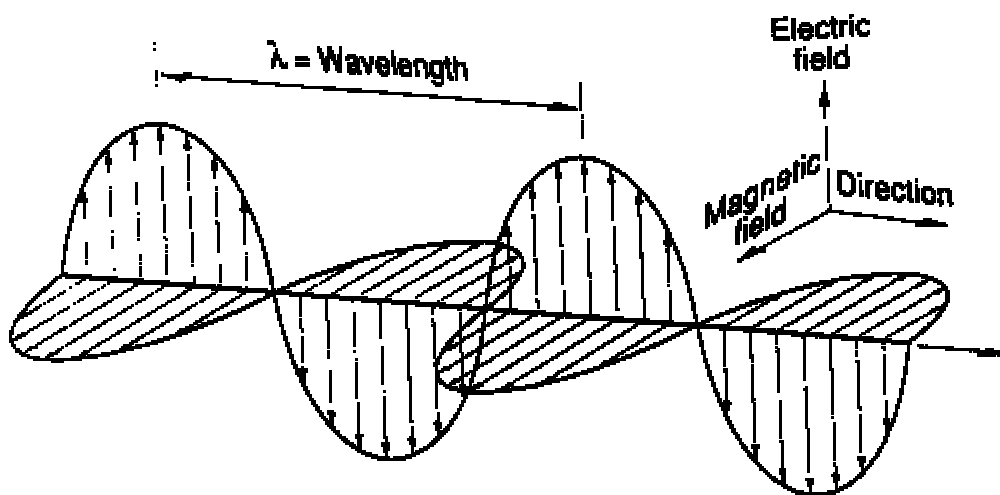


Figura 1.4 Onda electromagnética (Schneider, 20003)

2. La ley de Beer-Lambert

Un haz de luz monocromática de longitud de onda λ y energía P_0 (o intensidad I_0), definido como la energía por segundo pulsada en una área unitaria, pasa a través de una muestra de longitud l (cm) y concentración C (mol L^{-1}). Si esta longitud de onda es absorbida por la muestra, la energía del haz es reducida a P (o intensidad I). La transmitancia (T) está definida como I / I_0 (o P/P_0).

Como la luz pasa a través del espesor de la muestra dL , esta experimenta una reducción fraccional en la intensidad proporcional a la absorción del paso óptico:

$$\left(\frac{dI}{I} \right) \propto -dl \quad (1.16)$$

donde el signo negativo refleja la reducción de la intensidad con un incremento del paso óptico. La constante de proporcionalidad debe involucrar a la concentración (C) de las sustancias absorbentes, dando así la relación

$$\ln(I / I_0) = -kCl. \quad (1.17)$$

La forma mas común usada para expresar la ley de Beer-Lambert involucra el logaritmo de base 10:

$$\text{Log}(I_0 / I) = \varepsilon Cl \quad (1.18)$$

C está en unidades de mol L^{-1} , l está en centímetros, y la constante de proporcionalidad ε ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) es conocida el coeficiente molar de extinción. La cantidad adimensional $\text{Log}(I_0 / I)$ es conocida como la absorbancia, A , que está relacionada con la transmitancia por $A = \log(I_0 / I) = -\log T$.

En la química de fase gas troposférica, la unidad más común para la concentración, C , es moléculas cm^{-3} y para el paso óptico, l , unidades de cm. La forma de la Ley de Beer Lambert queda entonces como

$$\ln(I_0 / I) = \varepsilon Cl \quad (1.19)$$

ó

$$I_0 / I = \exp(-\varepsilon Cl) \quad (1.20)$$

Donde ε es conocida como la sección transversal de absorción, la cual debe ser medida con la forma apropiada de la ley de Beer Lambert en base e . El exponente adimensional εCl es siempre referido como "espesor óptico".

La mayoría de los espectrómetros comerciales reportan la absorbancia contra longitud de onda. Mientras algunas publicaciones reportan la sección transversal de absorción en base e , la mayoría de las mediciones de coeficiente de absorción reportados en la literatura química están en base 10. Si éstos son usados para calcular fotólisis en la atmósfera, el factor de 2.303 debe ser tomado en cuenta.

Para la mayoría de gases troposféricos, la ley de Beer Lambert describe de manera confiable la absorción de luz. Deben tomarse consideraciones no lineales para concentraciones muy altas o en la insuficiencia del instrumento para definir las bandas naturales de absorción (insuficiente resolución espectral).

CAPITULO

2

TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN FTIR (FOURIER TRANSFORM INFRARED)

Hasta la fecha, ninguna técnica de experimentación puede satisfacer todos los requerimientos completamente. Por lo tanto, en una aplicación particular la selección de una técnica estará basada en los siguientes requerimientos particulares: ¿Que especies serán medidas? ¿Es necesaria la determinación simultanea de especies? ¿Cuáles son los requerimientos de exactitud, resolución de tiempo, y resolución espacial? También deben de ser considerados conocimientos logísticos como consumo de energía, montaje de fuentes de luz, retrorreflectores, o instalación del equipo en plataformas móviles.

A. CONCEPTO

Gran variedad de gases traza en una muestra atmosférica absorben en la parte espectral infrarroja. Estos gases son analizados actualmente con métodos convencionales, con las desventajas que estos conllevan (operación, mantenimiento, y calibración). FTIR es una técnica integral puesto que es capaz de medir simultáneamente mas de 20 gases traza, con alta sensibilidad y en tiempo real. Esto representa grandes ventajas por lo que es considerada una herramienta muy poderosa para el estudio de la química atmosférica. La espectroscopía FTIR en nuestros días es aceptada en muchos campos como una técnica analítica confiable. Un gran atributo es que con excepción de las moléculas biatómicas homonucleares (H_2 , N_2 Y O_2), todos los demás compuestos muestran absorciones en el IR y pueden ser analizados cualitativamente y cuantitativamente. Además, la radiación IR no es destructiva. La técnica, al no tener contacto con la muestra, ofrece la posibilidad de realizar mediciones *in situ*. Desde este punto de vista la espectroscopía infrarroja es sumamente versátil e invaluable, puesto que un espectro registrado puede ser utilizado para un segundo análisis si se requiere (Meyers, 1994).

La espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared) consiste en un interferómetro, el cual mediante un divisor de haz, separa la luz infrarroja generada por un filamento a alta temperatura. Uno de los dos haces resultantes es defasado con respecto al otro como producto del movimiento continuo y regular de un espejo (ver capítulo 2C). Un interferograma es registrado cuando la radiación combinada de dos haces incide en el detector. La señal es procesada por una computadora para obtener finalmente mediante un análisis de Fourier el espectro infrarrojo que va a caracterizar a la muestra de interés.

En su aplicación para estudios atmosféricos, FTIR ha sido adaptada para realizar mediciones en trayectoria abierta. Para ello se utiliza un arreglo óptico (espejos, telescopios) que permiten enviar el haz cientos de metros a través de la atmósfera. De esta manera se puede detectar la absorción característica de los gases traza, deduciendo sus concentraciones y manteniendo un registro de su evolución.

FTIR tiene grandes ventajas; universalidad para la detección de moléculas poliatómicas, rápido análisis de mezcla de multicomponentes, monitoreo en tiempo real de gases traza, gran área de muestra extensa, no hay necesidad de preparación de la misma y bajo mantenimiento, entre otras.

Las técnicas de medición de FTIR en trayectoria abierta pueden ser divididas en dos, pasivas y activas.

A grandes rasgos, la técnica de detección remota activa por espectroscopía FTIR se basa en la emisión de un haz infrarrojo, el cual es modulado por un interferómetro y propagado a lo largo de una trayectoria. El paso óptico está definido por la distancia y posición de la fuente de luz infrarroja y el espectrómetro. Finalmente, este haz es conducido a través de algún arreglo óptico hasta el detector. Si existen moléculas activas en el infrarrojo (moléculas con significativa absorción en la sección espectral infrarroja) a lo largo del paso óptico, esto se manifestará en el espectro resultante debido a sus absorciones. A partir del espectro de transmitancia, las características de la muestra podrán ser evaluadas con el principio de la Ley de Beer Lambert con alta calidad y confianza.

La técnica de detección pasiva trabaja en forma similar a la activa, con la diferencia de que esta técnica utiliza una fuente de luz no proporcionada por el instrumento (el sol, la luna, un cuerpo caliente o una masa de aire con un gradiente de temperatura). La percepción remota pasiva es menos sensible que la configuración activa, porque la sensibilidad decrece con la diferencia de temperaturas entre la muestra y el fondo. Cuando el contraste de temperaturas es muy pequeño la sensibilidad de la detección es pobre. Una diferencia efectiva de temperaturas de 1 K resulta en una sensibilidad cerca de 1000 veces menor que la técnica activa. (Beil, 1998)

La aplicación típica de esta técnica es:

- identificación confiable de gases industriales de alto riesgo
- caracterización química de plumas de gas
- aplicaciones en la defensa civil
- percepción remota de emisiones de aviones

B. ANTECEDENTES

1. Historia

La existencia de la región infrarroja fue descubierta alrededor de 1800 por el distinguido astrónomo inglés Sir William Herschel. De ahí en adelante una gran variedad de métodos han sido desarrollados para mejorar las técnicas de experimentación para la medición de espectros infrarrojos. En particular, Herschel usó un prisma y un termómetro de mercurio para registrar sus observaciones de calor a base de radiación más allá del espectro solar visible.

La construcción del primer interferómetro data de 1880. Lord Rayleigh pudo haber construido un interferómetro en este periodo, pero fue Albert A. Michelson quien es acreditado como el constructor del primer instrumento funcional en su tiempo. Éste fue usado en la medición de la velocidad de la luz en diversas direcciones. Estas mediciones se llevaron a cabo en Case Western Reserve University en donde se mostró que no había diferencia en la velocidad de la luz en diferentes direcciones. La carencia del adecuado poder de cálculo (cómputo) fue la principal razón para que este instrumento no se usara a su máxima potencia como una herramienta analítica.

Los primeros intentos por usar principios interferométricos para medir radiación infrarroja fueron en el campo de la astronomía, en donde hubo muchos experimentos y avances en la zona del infrarrojo lejano usado extensivamente en este campo.

Un importante avance dio lugar a finales de los sesentas cuando se introdujo el primer espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier como herramienta analítica (Biorad Company of Cambridge Massachussets). Muchos descubrimientos posteriores contribuyeron al desarrollo del primer instrumento comercial disponible. El trabajo de L. Mertz en el diseño del interferómetro durante 1954 y 1956, además del desarrollo de algoritmos de reducción de datos de 1960 a 1965, son probablemente las contribuciones mas significativas. Un aspecto histórico que no debe pasarse por alto fue el rol del grupo de ingenieros contratados por la NASA para un instrumento con diez veces mas resolución. El modelo 1500 (296 en la versión comercial) contaba ya con una resolución de 0.5 cm^{-1} y una mejorada relación señal ruido (señal/ruido = sensibilidad).

Otro importante desarrollo fue el descubrimiento del láser HeNe y la introducción de mejores detectores infrarrojos, convertidores análogos a digitales (A/D) y microcomputadoras. En 1966 fue posible introducir el láser junto con la fuente del espectrómetro FTIR y la utilización de detectores DTGS. La mayor ventaja fue que se podían obtener amplios rangos espectrales en poco tiempo sin sacrificar la capacidad de resolver las bandas de absorción. Con respecto al desarrollo computacional, éste fue destacable con la aparición del PDP-1 en 1960 y el DG Nova en 1969. Nuevos instrumentos de diferentes empresas aparecieron y progresaron rápidamente en los años posteriores a 1969 (Christy, 2001; Ferraro, 1999).

La introducción de los equipos de cómputo al apoyo de la técnica de FTIR fue uno de los impulsos más grandes que tuvo. Avanzada adquisición de datos, técnicas de manipulación como la substracción de espectros y los programas de búsqueda de grandes librerías de espectros digitalizados fueron entonces posibles (Meyers, 1994).

2. Mediciones en trayectoria abierta

Una gran variedad de técnicas de medición fueron surgiendo para atacar diversos problemas como resultado de la versatilidad de la espectroscopía infrarroja. El desarrollo de muchos de estos métodos fueron en parte originados por la demanda ambiental. Un ejemplo claro es el desarrollo de la técnica de medición en trayectoria abierta para estudiar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la atmósfera. La necesidad de estudiar las emisiones, los procesos químicos y la abundancia de los gases de efecto invernadero ha contribuido en gran medida al desarrollo de la técnica de trayectoria abierta (Meyers, 1994).

El FTIR en trayectoria abierta se usó por primera vez en el aplicaciones militares, y más recientemente (1990), en sitios de desecho. Su uso a crecido conforme la tecnología a mejorado y madurado. Éste ha sido empleado en sitios bajo diferentes condiciones, como por ejemplo en el muestreo de emisiones industriales de alto riesgo, dentro y fuera de plantas industriales y en ambientes internos. Recientemente los fabricantes de FTIR han hecho mejoras considerables en el sistema a alto poder, proyectores mas durables y espejos para uso en aplicaciones de campo. En Octubre de 1996, la US-EPA (Agencia para la protección Ambiental de los Estados Unidos) publico un método estandarizado (Toxic Compendium Method TO-16) reconociendo al FTIR en trayectoria abierta como una técnica ambiental aceptada para el monitoreo de aire (EPA, 1997).

Algunas aplicaciones de esta técnica en trayectoria abierta son la detección de agentes químicos en la atmósfera por sensibilidad infrarroja pasiva en donde se detectan principalmente agentes relacionados con el amoníaco utilizando un equipo RAPID (Remote Air Pollution Infrared Detector) (Beil, 1998), estudios de quema de biomasa en donde los productos son clasificados por el tipo de proceso dominante de producción (Yokelson, 1996), estudios de emisión de la combustión lenta (Yokelson, 1997), aplicaciones en donde se propone una metodología para medir aerosoles (Hashmonay, 1999), la cuantificación de fugas de gases provenientes de áreas contaminadas (Hashmonay, 2001), la medición de emisiones de amoníaco, metano, y otros gases alrededor de una zona industrial de producción de cerdos (Childers, 2001), la determinación de emisiones con asistencia tomográfica en zonas industriales (Todd, 2001), para la estimación de concentraciones verticales en una pluma de gas (Piccot, 1996), la determinación de compuestos orgánicos volátiles en zonas de tráfico intenso en donde se asegura que la separación y consiguientemente una cuantificación de su concentración es posible para el etanol, etano, eteno, acetileno, propano, isobuteno, benceno, tolueno, o-xileno y p-xileno usando un detector MCT. Así como estos ejemplos, existe un extenso número de estudios y aplicaciones para mediciones atmosféricas.

C. BASE TEÓRICA

A finales del siglo XIX, A. A. Michelson realizó avances importantes en los E.U en el área de la óptica. Uno de éstos fue la invención del interferómetro llamado por su nombre. La estructura básica es de la siguiente forma

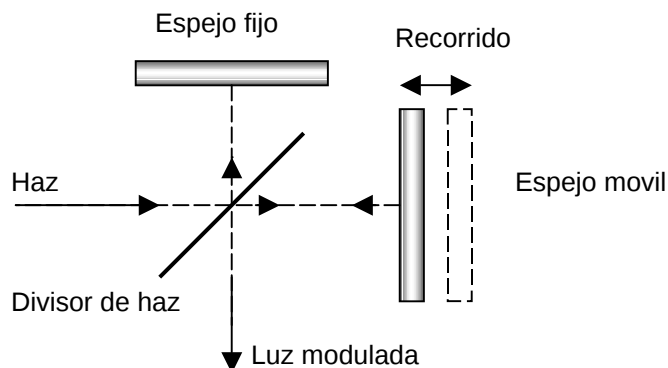


Figura 2.1 Interferómetro de Michelson(S fuente)

Un haz de radiación proveniente de un filamento (generalmente un Globar de SiC es guiado a un divisor de haz, el cual está constituido de un material especial que permite que la mitad del haz sea transmitido a un espejo móvil y la otra mitad sea reflejado a uno fijo. Tanto el haz transmitido como el haz reflejado son nuevamente reflejados hacia el divisor de haz y como consecuencia la interferencia ocurre en el divisor de haces donde la radiación de los dos espejos es combinada (Bill, 1987). Esta luz modulada llega al detector el cual genera un patrón de interferencia.

Como se muestra en la figura 2.1, cuando los dos espejos están a la misma distancia del divisor de haz, la interferencia de los haces que viajan al detector es constructiva para todas las longitudes de onda. En este caso, la trayectoria de paso de los dos haces es equivalente siendo la del recorrido del espejo móvil (ζ) igual a cero y manifestándose como un máximo en la señal del interferograma.

Así el diagrama de respuesta del detector, produce un patrón de intensidad de luz en función del recorrido del espejo móvil $I(\zeta)$, a lo que se refiere como un interferograma.

1. El interferograma

El interferograma de una fuente monocromática es una función de coseno. La ecuación 2.1 describe la relación entre la intensidad, la frecuencia y el desplazamiento.

$$I(\zeta) = B(\nu)\cos(2\pi\nu\zeta) \quad (2.1)$$

En esta ecuación ν es el número de onda en cm^{-1} y ζ es la diferencia del paso óptico. La transformada de Fourier de esta expresión resulta en un pulso localizado en la frecuencia de la radiación monocromática correspondiente a ν . I es la intensidad del haz de salida como función de la diferencia del paso óptico ζ , y B es la misma intensidad pero como una función de la frecuencia (ν). En contraste, el interferograma de una fuente policromática puede ser considerado como la suma de todas las ondas cosenos que son producidas por esta fuente. El interferograma policromático tiene la máxima intensidad cuando $\zeta = 0$, en donde todos los componentes están en fase, como puede verse en la figura 2.2. Este punto es también conocido como la explosión del centro. La expresión de intensidad de un interferograma de una fuente policromática como función del recorrido del espejo móvil ζ es descrita por la siguiente ecuación:

$$I(\zeta) = \int_{-\alpha}^{+\alpha} [B(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu\zeta)]/2] d\nu \quad (2.2)$$

Los datos son registrados por la interferencia producida por el recorrido del espejo móvil y después convertidos por medio de una transformada de Fourier a una función en el dominio de frecuencia. En resumen, la amplitud contra el tiempo (interferograma) es transformada en amplitud contra frecuencia (espectro).

Un ejemplo de cómo esta transformación se lleva a cabo se aprecia en la figura 2.3, en donde tenemos tres diferentes frecuencias, la primera a 300 Hz, la segunda a 600 Hz, y la tercera a 900Hz, graficadas en unidades de amplitud contra tiempo, sumando las tres frecuencias y aplicando la descomposición de Fourier a la combinación de ondas, obtenemos como resultado la presencia de tres diferentes frecuencias (Davis-Mark, 2001).

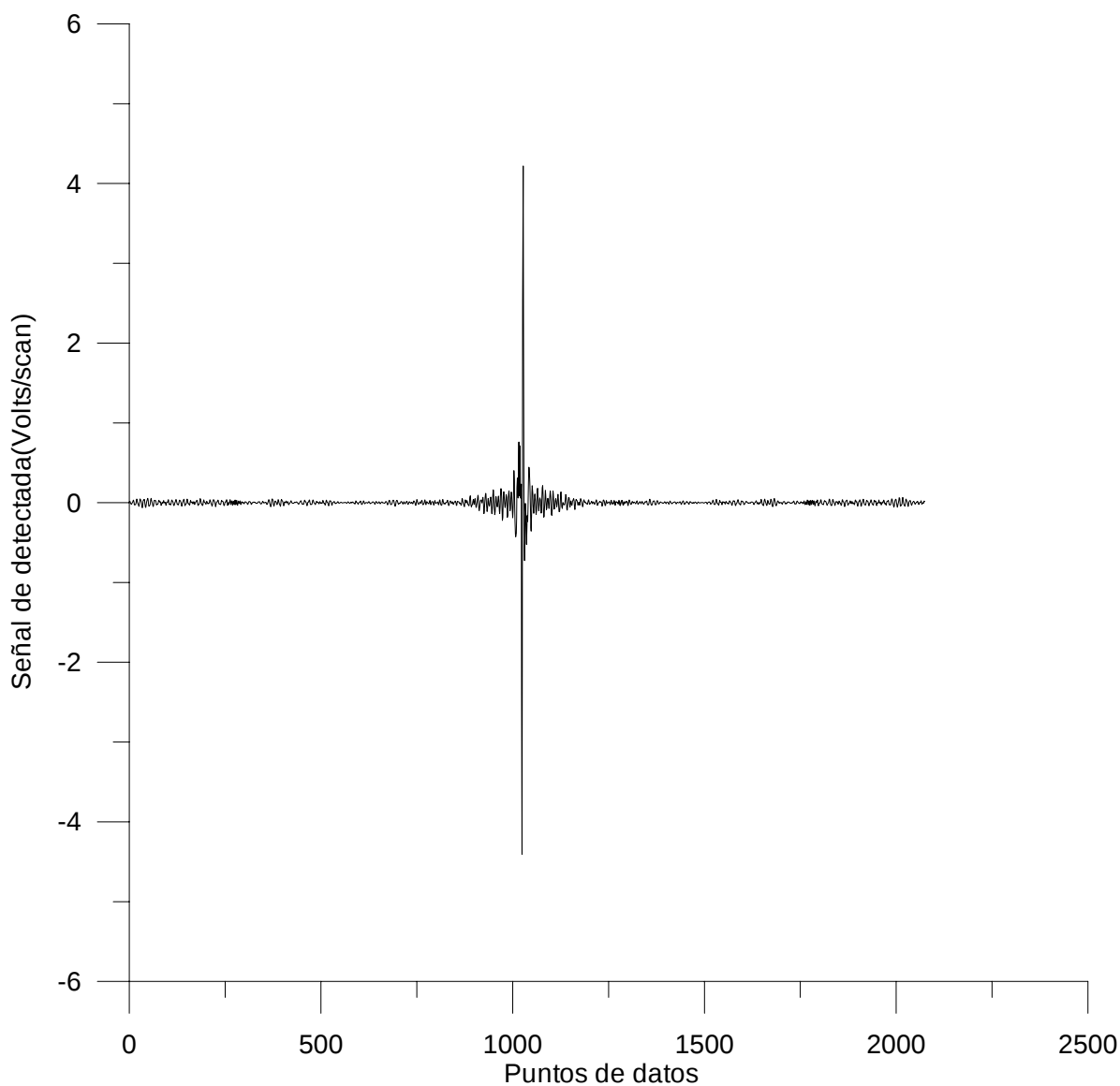


Figura 2.2 Señal original como es detectada por el instrumento

2. Análisis de Fourier

El objetivo de la transformada de Fourier en la espectroscopía es reconocer que un espectro policromático puede ser determinado a través de mediciones interferométricas producidas, por ejemplo, por un instrumento FTIR. A continuación vamos a ver que a partir de una medición $I(\zeta)$ se obtiene $B_e(\nu)$ para finalmente construir $B(\nu)$.

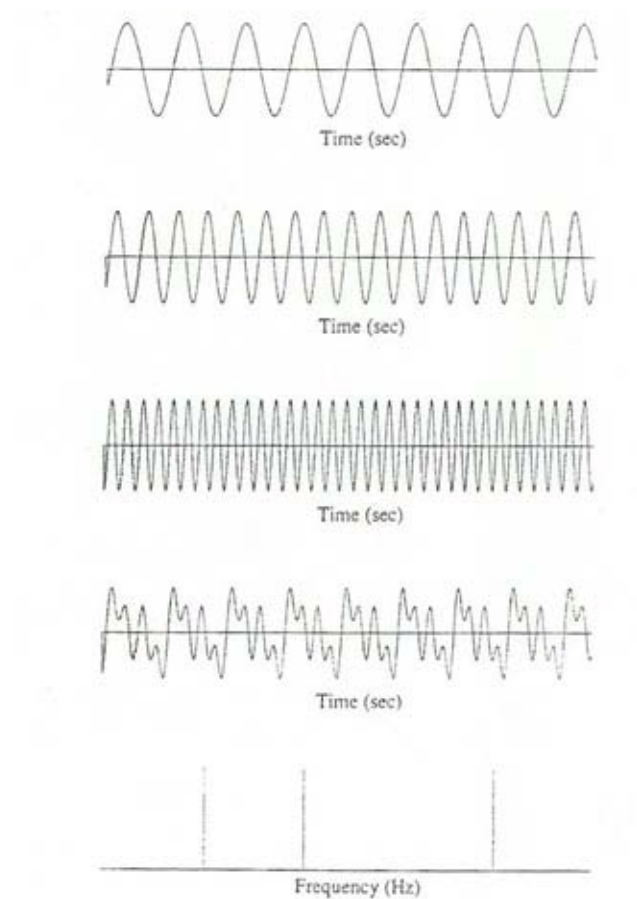


Figura 2.3 En esta figura se presentan tres ondas senoidales de 300, 600 y 1200 Hz de frecuencia. Posteriormente estas tres ondas son sumadas y descompuestas por Fourier, resultando en la presencia de tres frecuencias distintas.

La radiación monocromática se puede generalizar de la siguiente manera

$$dI(\zeta) = B(\nu) d\nu \cos(2\pi \nu \zeta), \quad (2.3)$$

en donde $B(\nu)d\nu$ es la energía en el intervalo espectral $d\nu$ a la frecuencia ν y correspondiente al interferograma $dI(\zeta)$. Integrando sobre la variable frecuencia producida, la energía detectada en una diferencia de paso ζ es:

$$I(\zeta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.4)$$

la cual también se puede expresar en esta forma:

$$B(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} I(\zeta) \cos(2\pi \nu \zeta) d\zeta \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) no solo nos permiten calcular la función $B(\nu)$ sino también su imagen espejo, $B(-\nu)$ a frecuencias negativas. Recordando que el $\cos(2\pi \nu \zeta) = \cos(-2\pi \nu \zeta)$ obtenemos que $B(\nu) = B(-\nu)$ producen interferogramas idénticos. Las frecuencias negativas son físicamente irreales pero cuando consideramos muestreos discretos, el interferograma y la transformada de esta representación del interferograma real, el espectro espejo a frecuencias negativas juega un rol importante. Para la simetría completa nos gustaría que la integral se extendiera sobre todas las frecuencias desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Como deseamos que el interferograma y el espectro sean simétricos, necesitamos tener una expresión para B que sea también simétrica. Podemos construir la función espectral B_e de B como se muestra en las ecuaciones (2.6) a (2.8) (Davis-Mark, 2001).

$$B_e(\nu) = \frac{1}{2}[B(\nu) + B(-\nu)] \quad (2.6)$$

$$I(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.7)$$

$$B_e(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\zeta) \cos(2\pi \nu \zeta) d\zeta. \quad (2.8)$$

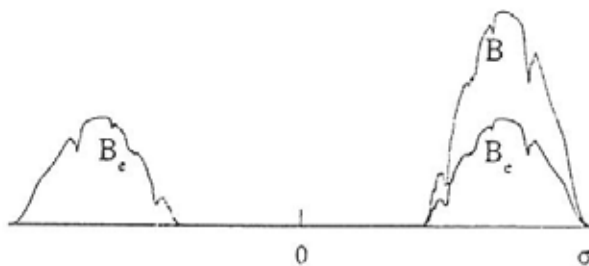


Figura 2.4 Construcción de una función simétrica B , de una función asimétrica B_e .

3. Acercamiento práctico al Teorema de Fourier

Utilizando la ecuación:

$$I(\zeta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.9)$$

donde cada frecuencia ν tiene una intensidad espectral $B(\nu)$ que define la escala del factor y produce un coseno de frecuencia espacial $2\pi \nu \zeta$. La interferencia combinada $I(\zeta)$ en la posición ζ es definida por la integral sobre todas las frecuencias. La propiedad aditiva y homogénea de un sistema lineal es una condición necesaria para esta relación, y, como se mencionó anteriormente, se asume que el tiempo no varía. Se había afirmado que la distribución espectral $B(\nu)$ era la transformada de Fourier de $I(\zeta)$, ahora justificaremos esa afirmación.

Una función continua $I(\zeta)$ puede ser descompuesta en la suma de una función uniforme e impar, y por supuesto, es posible de forma contraria: La apropiada combinación de una función uniforme e impar, puede reproducir una función deseada:

$$I(\zeta) = \frac{I(\zeta) + I(\zeta)}{2} + \frac{I(\zeta) - I(\zeta)}{2} = e(\zeta) + o(\zeta) \quad (2.10)$$

En la ecuación 2.10 $e(\zeta)$ es una función uniforme definida por la propiedad $I(\zeta) = I(-\zeta)$ y $o(\zeta)$ es una función impar definida por la relación $I(\zeta) = -I(-\zeta)$, como se ilustra en la figura 2.5.

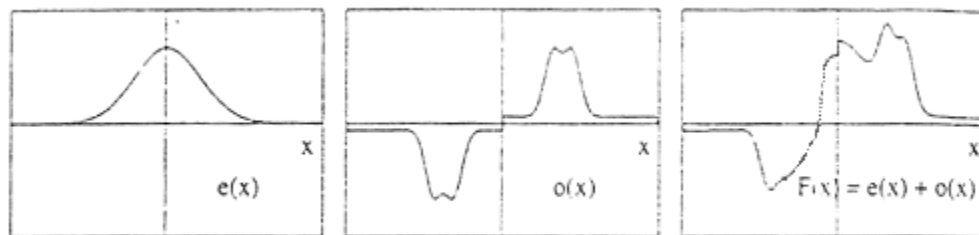


Figura 2.5 La suma de una función impar (simétrica) $e(x)$ y una par (asimétrica) $o(x)$ es en general una función asimétrica. Una característica significativa del proceso de composición o descomposición es que $e(\zeta)$ y $o(\zeta)$ deben ser definidos sobre el rango de $-\infty \longrightarrow +\infty$.

Una función uniforme puede ser construida a partir de la superposición de las funciones coseno, las funciones impares pueden ser construidas de los senos, y una función simétrica puede ser construida de la combinación de senos y cosenos.

$$e(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.11)$$

$$o(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_o(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.12)$$

En estas expresiones $B_e(\nu)$ y $B_o(\nu)$ especifican la amplitud de cada una en la superposición. Cada una de éstas tiene una frecuencia espacial de $2\pi \nu$. Un interferograma $I(\zeta)$ es sintetizado al combinar senos y cosenos de apropiadas amplitudes:

$$I(\zeta) = e(\zeta) + o(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu + i \int_{-\infty}^{+\infty} B_o(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu \quad (2.13)$$

Debido a la incorporación del hecho que la integral con integrandos impares desaparece, puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B_o(\nu) \cos(2\pi \nu \zeta) d\nu = 0 \quad (2.14)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\nu) \sin(2\pi \nu \zeta) d\nu = 0 \quad (2.15)$$

La descomposición general de una función arbitraria en senos y cosenos se ve de la siguiente forma:

$$I(\zeta) = \int_{-\infty}^{\infty} [B_e(\nu) + B_o(\nu)] [\cos(2\pi \zeta \nu) + i \sin(2\pi \zeta \nu)] d\nu \quad (2.16)$$

en notación compleja, con $B(\nu) = B_e(\nu) + iB_o(\nu)$,

$$I(\zeta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) e^{i2\pi \nu \zeta} d\nu \quad (2.17)$$

Ésta es una simple generalización del procedimiento usado en el análisis de Fourier (arriba explicado) de sobreponer cosenos para crea espectros policromáticos arbitrarios.

Como hemos discutido, un interferómetro ideal simultáneamente toma radiación incidente de cada frecuencia ν y produce un patrón de interferencia de frecuencia espacial $2\pi \nu$, con una amplitud correspondiente a la intensidad espectral $B(\nu)$. El interferograma es una suma de estos patrones de interferencia de las diferentes amplitudes y frecuencias.

En el mundo no ideal la relación anterior es modificada por un factor que forma el coseno para cada frecuencia óptica.

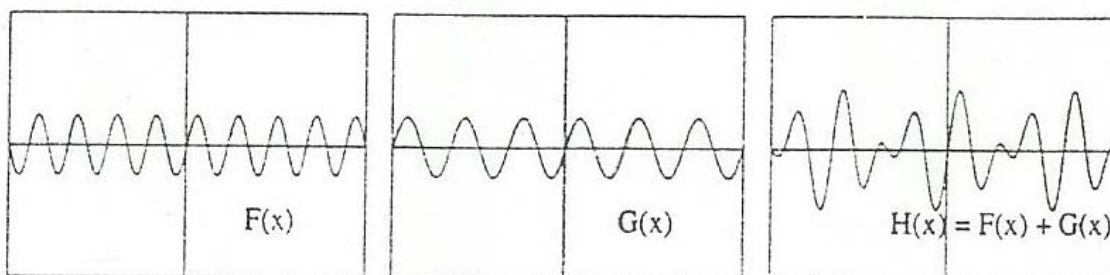


Figura 2.6a Dos ondas de distinta frecuencia sumadas en fase con la original

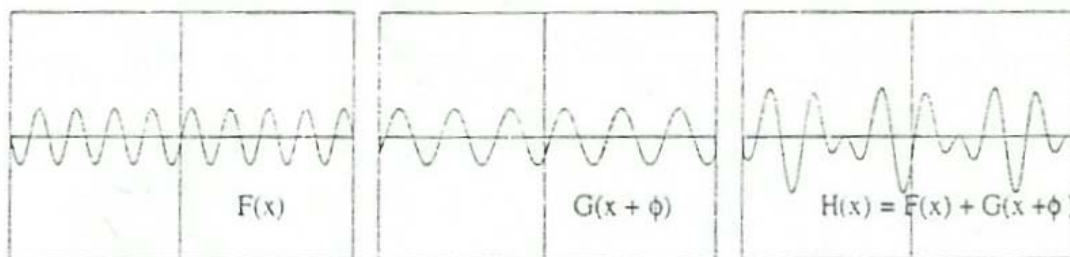


Figura 2.6b Las mismas dos ondas con una diferencia de fase a la original. Para observar esto es necesario observar con cuidado ambas imágenes.

4. Representación de funciones y sus transformadas

El interferograma $I(\zeta)$ es una cantidad observada y por definición una función real. Pero debido a que no es perfectamente simétrica, es transformada a $B(\nu)$:

$$B(\nu) = B_r(\nu) + iB_i(\nu) = |B(\nu)|e^{i\phi(\nu)} \quad (2.18)$$

La función compleja puede ser descrita como la suma de un espectro real $B_r(\nu)$ y un espectro imaginario $B_i(\nu)$, o como el producto de una amplitud espectral $|B(\nu)|$ y una fase espectral $\phi(\nu)$. La descripción es matemáticamente equivalente, pero la representación gráfica no. El espectro emitido por la fuente es representado por una función matemática real.

La amplitud espectral $|B(\nu)|$ esta relacionada a los componentes del espectro complejo

$$|B(\nu)| = \sqrt{[B_r(\nu)]^2 + [B_i(\nu)]^2} \quad (2.19)$$

y la fase espectral es el ángulo entre el espectro real y el imaginario:

$$\phi(\nu) = \tan^{-1} \left[\frac{B_i(\nu)}{B_r(\nu)} \right] \quad (2.20)$$

D. INSTRUMENTACIÓN

1. Especificaciones técnicas

El instrumento, diseñado y construido por IMACC (Austin, TX), cuenta con una fuente de infrarrojo Ever-Glo™, el cual emite en el medio infrarrojo ($20\text{-}9600\text{ cm}^{-1}$), un divisor de haces de ZnSe que trabaja en la región que va de $650\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$, un interferómetro manufacturado por NICOLET® con una resolución máxima de 0.125 cm^{-1} , dos telescopios tipo Cassegrain de aluminio pulido y recubrimientos de óxido de silicio con un diámetro de 30 cm y un detector tipo MCT-B de HgCdTe que cubre una región espectral de $400\text{-}11,700\text{ cm}^{-1}$. La señal es transmitida mediante un cable al sistema de adquisición, donde es transformada (Fourier) al dominio espectral para ser procesada y almacenada por una computadora. El instrumento con la configuración actual cubre un rango espectral de $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

2. Arreglo óptico

El esquema óptico del espectrómetro FTIR está ilustrado en la figura 2.7. La radiación infrarroja proveniente de (1) es dirigida al interferómetro de Michelson (3). Una vez modulado, el haz es dirigido mediante óptica de transferencia a un telescopio (5) el cual transmite el haz de forma colimada hacia otro telescopio de las mismas características y cuya función es coleccionar la radiación dirigiéndola al detector (6) enfriado a 77 K. La señal es transmitida mediante un cable al sistema de adquisición para ser procesada y almacenada.

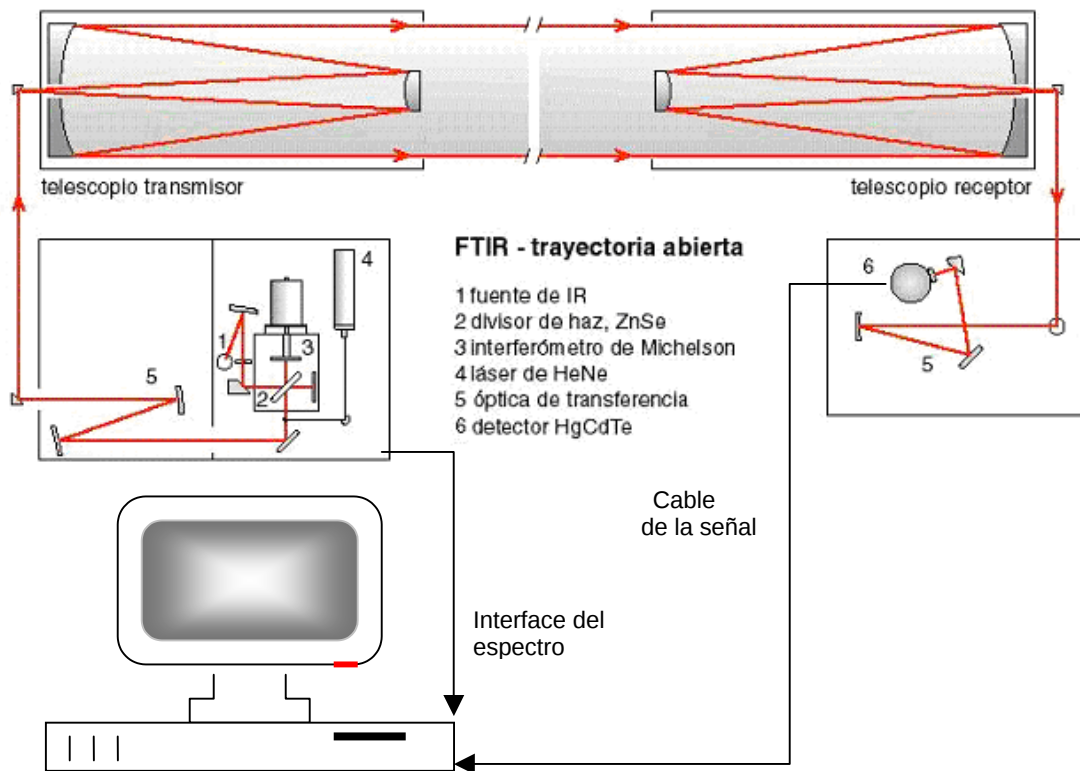


Figura (2.7) Esquema de funcionamiento de un FTIR ((Fourier Transform Infrared)

3. Software

El software utilizado para controlar el FTIR y procesar la señal, Omnic^{MR}, fue desarrollado por el productor NICOLET. El programa Get Concs, desarrollado por IMACC (Austin, TX), está diseñado específicamente para esta aplicación y es el que proporciona los parámetros al sistema de adquisición (Omnic^{MR}) para que éste funcione de manera continua. Las variables como resolución espectral, tiempo de adquisición de datos, espectro de fondo, espectros de referencia, y método analítico son especificados desde Get Concs.

Conc View es un programa de visualización gráfica, que sirve para desplegar los datos obtenidos de la regresión analítica.

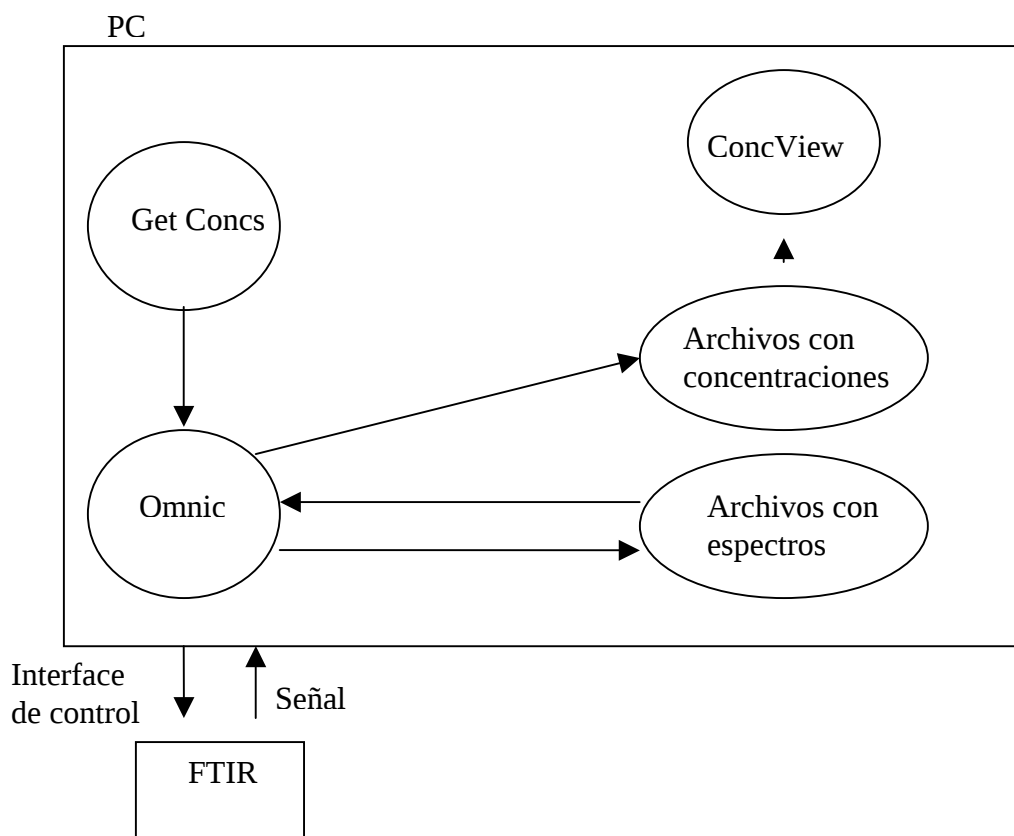


Figura (2.8) Esquema de funcionamiento del equipo Fourier Transform Infrared (FTIR) construido por IMAC entre hardware y software.

E. INSTALACIÓN

Para la instalación del equipo FTIR hay que tener en cuenta consideraciones como que el interferómetro no debe exponerse a movimientos bruscos, que la señal se transmita a través de un cable el cual debe instalarse a lo largo de la trayectoria de muestreo y que el lugar en donde se coloque el detector tiene que ser un sitio el cual no presente movimientos en su estructura.

1. Alineación

La alineación de los telescopios es de suma importancia en esta técnica ya que una alineación correcta equivale a la transmisión máxima de energía. A continuación se enlistan los pasos a seguir para lograr una alineación correcta:

1. El primer paso de la alineación consiste en el ajuste del foco del telescopio (tanto el telescopio emisor como el receptor tienen una distancia focal específica calculada por el fabricante). La técnica utilizada para realizar este ajuste consiste en localizar un objeto a una distancia infinita (suficientemente lejana) y orientar el telescopio en dirección a este de tal manera que podamos tener una vista clara del objeto enfocado. La distancia correcta del foco se obtiene ajustando tres tornillos del espejo secundario ubicados en la parte trasera de éste, con el fin de acercar la imagen a la distancia correcta L (figura 2.9).

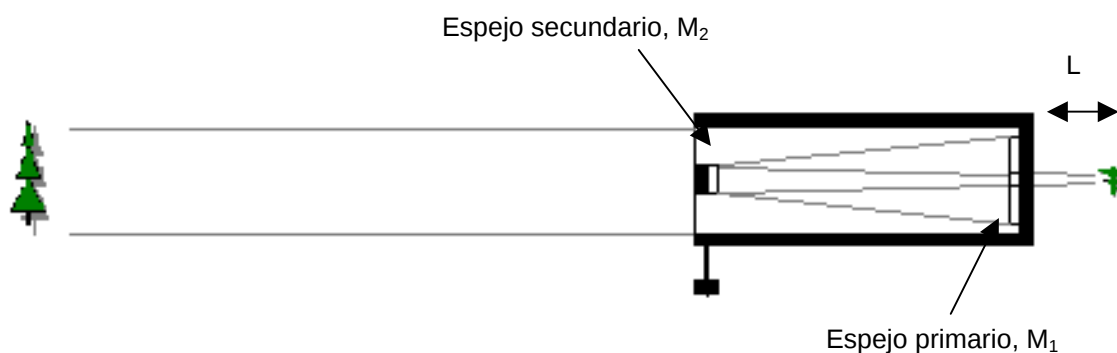


Fig.(2.9) Esquema de proyección de una imagen por un telescopio tipo Cassegrain (M_1 espejo primario, M_2 espejo secundario).

2. Para la segunda parte de la alineación se necesitará un plato montable, un apuntador láser, una base de láser, y dos discos de hilos cruzados, figura (2.10).

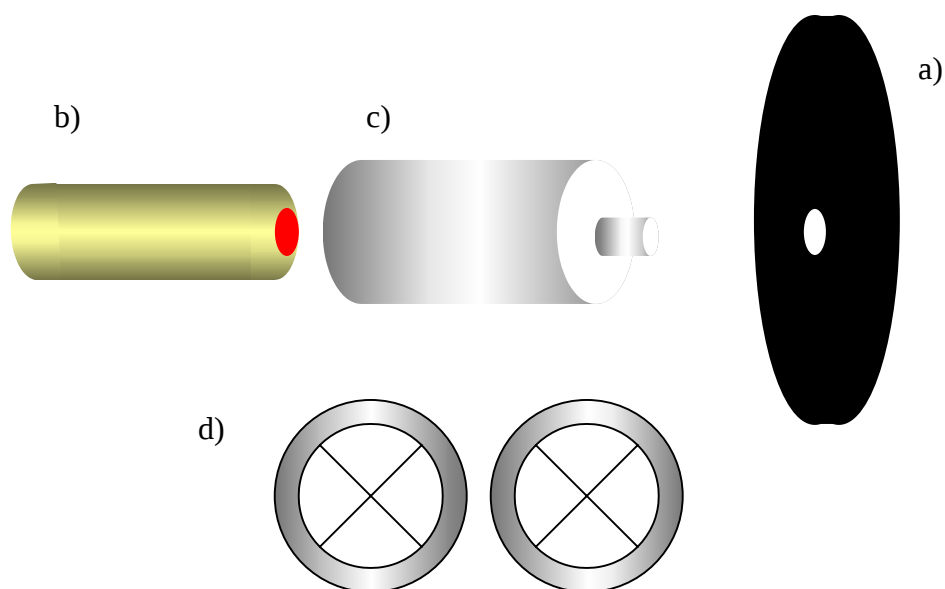


Figura (2.10) Accesorios de alineamiento, a) plato montable, b) láser, c) base de láser y d) dos discos de hilos cruzados.

Se debe desmontar el espejo secundario del telescopio (figura 2.11). Esto se logra aflojando el tornillo central que sostiene a este espejo. Es necesario ser cuidadoso al retirar el espejo para no desajustar el foco y no rayar el espejo.

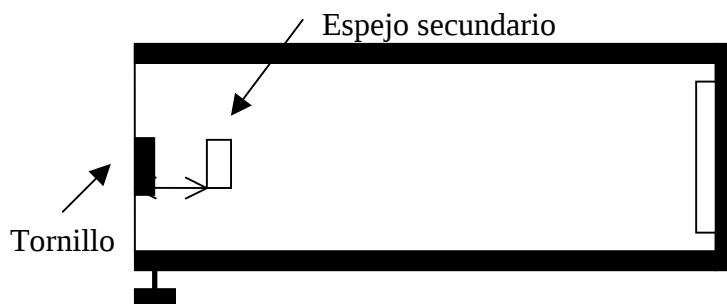


Figura (2.11) Esquema de telescopio para retirar espejo secundario

Se coloca el plato en el lugar del espejo secundario, girándolo con el fin de atornillarlo en la rosca de la base del láser. Una vez realizado este paso, se coloca el láser de tal manera que pase a través del centro del telescopio, usando el disco de hilos cruzados (figura 2.12a) como guía.

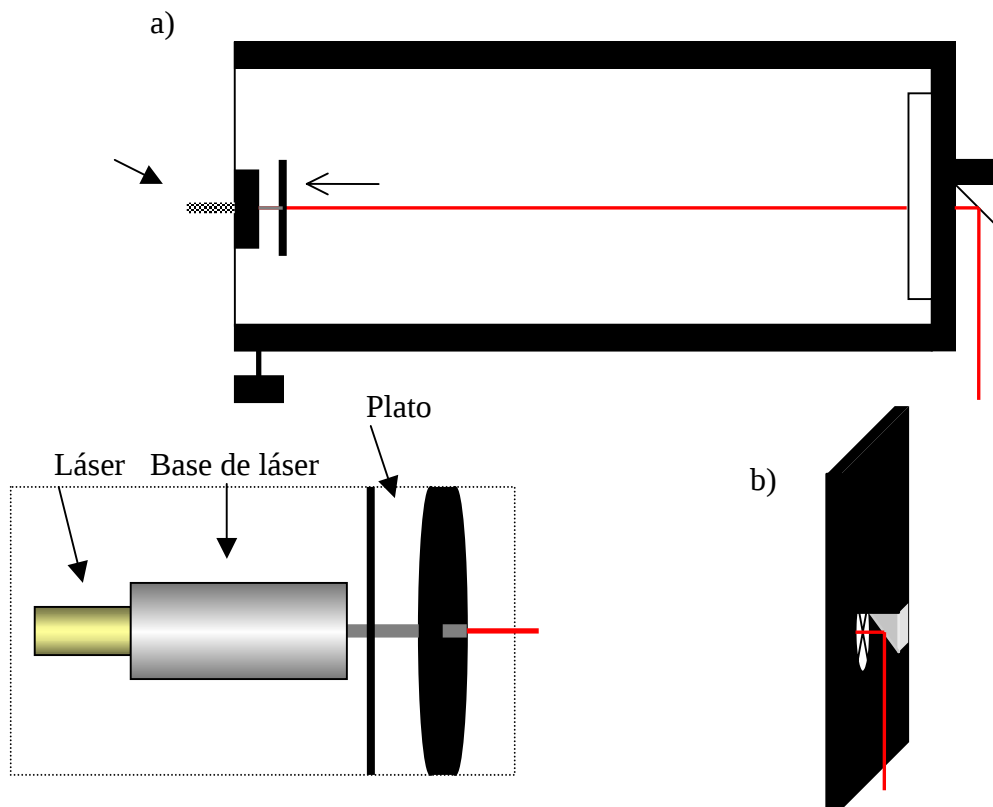


Figura (2.12) a) Láser de alineamiento montado sobre su base en el telescopio b) disco de hilos cruzados colocado en la parte trasera del telescopio.

Se procede a la orientación del haz dentro del emisor y detector. Con ayuda del mismo haz del láser se coloca el disco de hilos cruzados, ahora en la parte inferior del telescopio como lo muestra la figura (2.13):

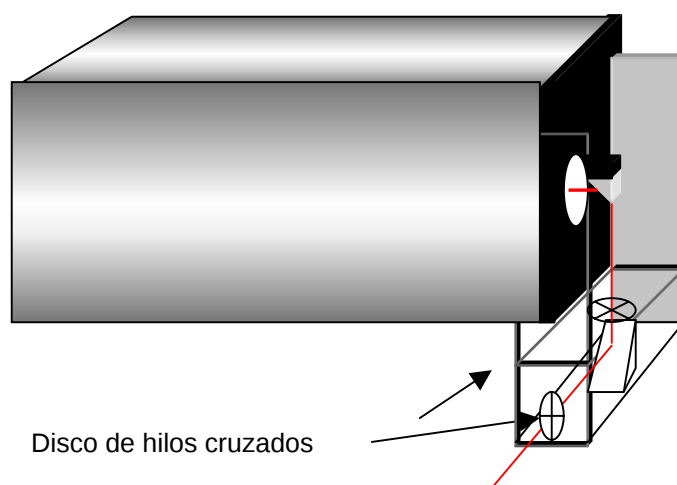


Figura (2.13) Diagrama de paso del láser para ilustrar sitios de colocación de disco de hilos cruzados.

De la misma manera, se coloca el disco de hilos cruzados dentro del emisor y receptor en los puntos que se indican en la siguiente figura moviendo los espejos correspondientes hasta terminar el recorrido.

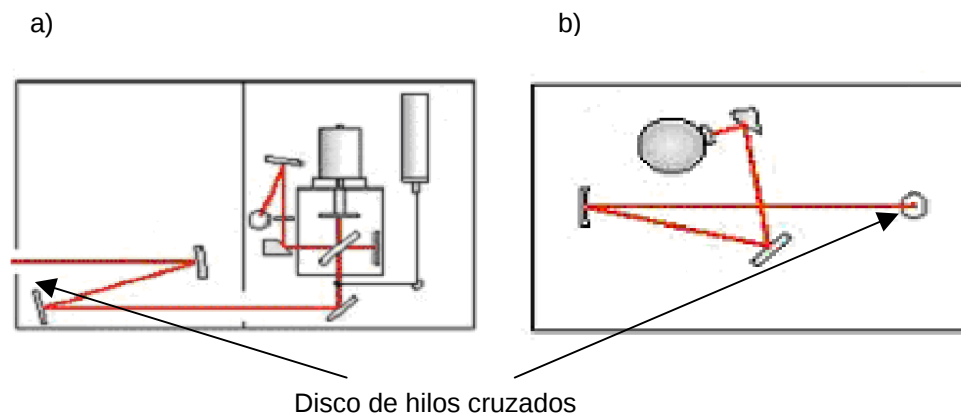


Figura (2.14) Diagrama de paso de láser para la alineación interna del a)emisor y b) receptor.

3. El tercer paso consiste en la alineación entre ambos telescopios. Se coloca el espejo secundario de nueva cuenta en su sitio, centrando el espejo secundario con ayuda los tres tornillos antes mencionados, de tal manera que los dos espejos queden concéntricos.

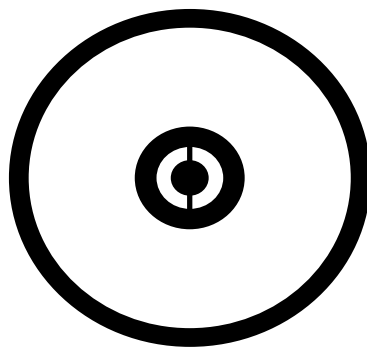


Fig.(2.15) Imagen observada dentro del telescopio tipo Cassegrain una vez centrado el espejo secundario.

4. Finalmente, se dirige uno de los dos telescopios hacia el otro, de tal manera que se pueda observar una imagen centrada de éste. Se realiza la optimización de la alineación con base al voltaje de la señal, para el cual se necesitan dos radios para la comunicación entre los operadores localizados en ambos extremos.

F. ANÁLISIS CUANTITATIVO

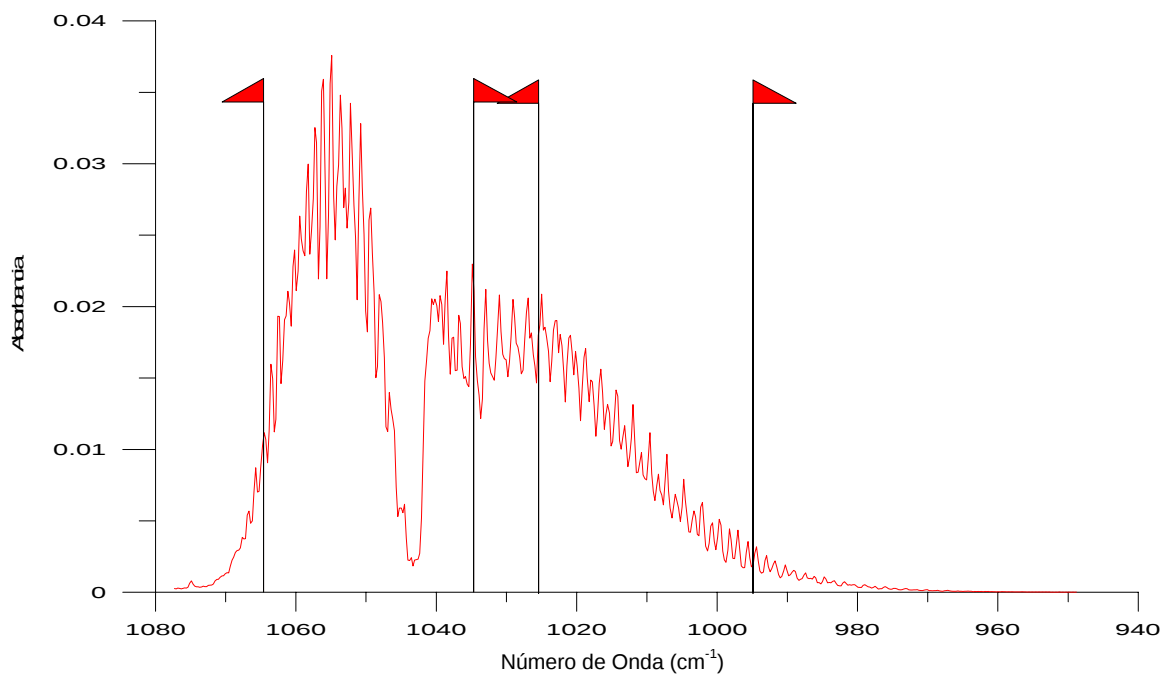
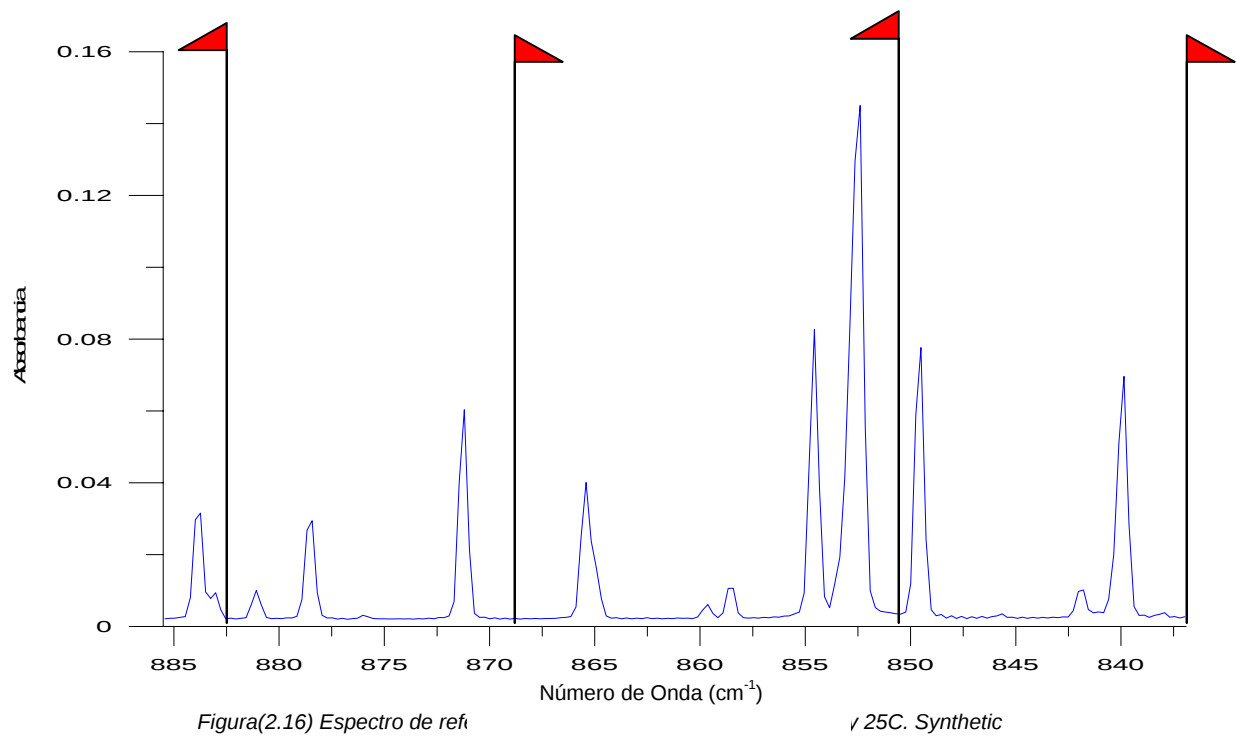
El método analítico consiste en seleccionar las regiones espectrales que el programa utilizara para cuantificar cada uno de los gases. Cada región podrá contener varias ventanas analíticas, con el fin de discriminar posibles interferencias con otros gases que puedan afectar en su análisis. Los criterios de selección están basados en encontrar absorciones aisladas de un gas que sean suficientemente intensas para su detección.

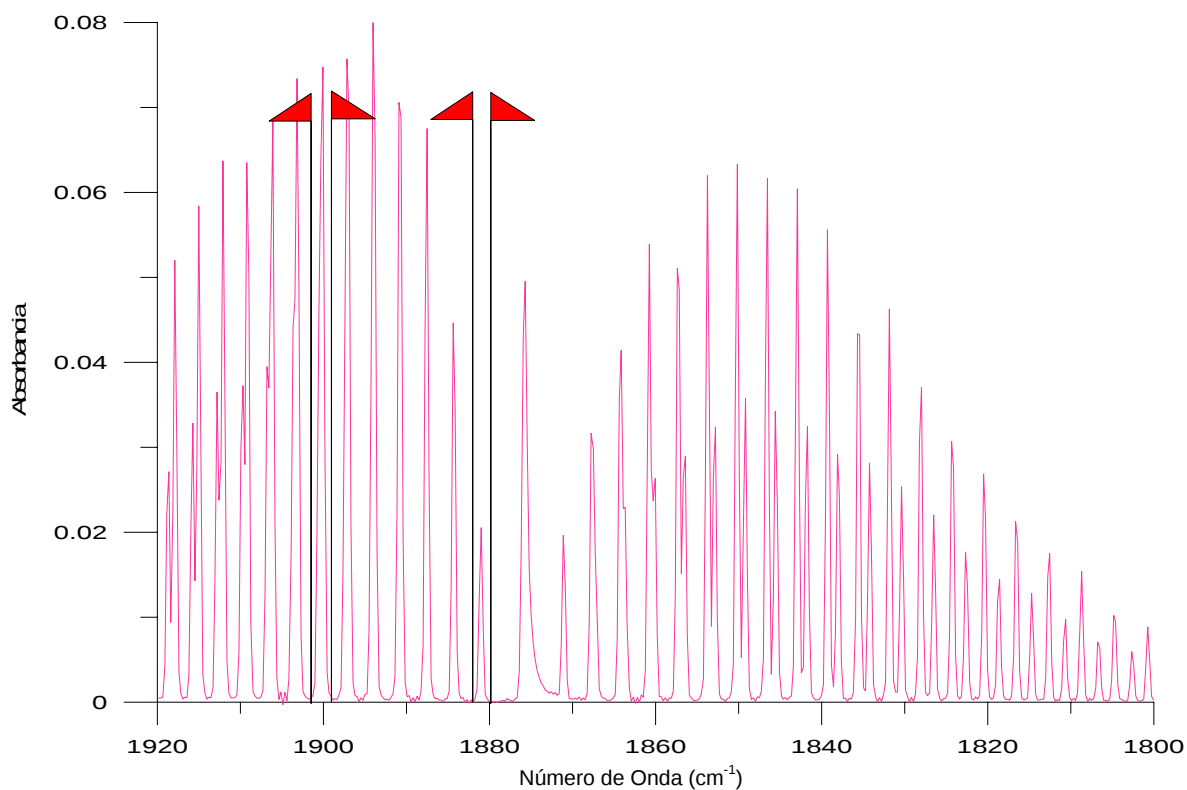
La técnica utilizada para obtener las concentraciones a partir de los espectros medidos y los de referencia, es mediante una regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS, por sus siglas en inglés).

El método actualmente utilizado ocupa las regiones especificadas en la siguiente tabla, para el análisis cuantitativo de cada especie contemplada en nuestro estudio:

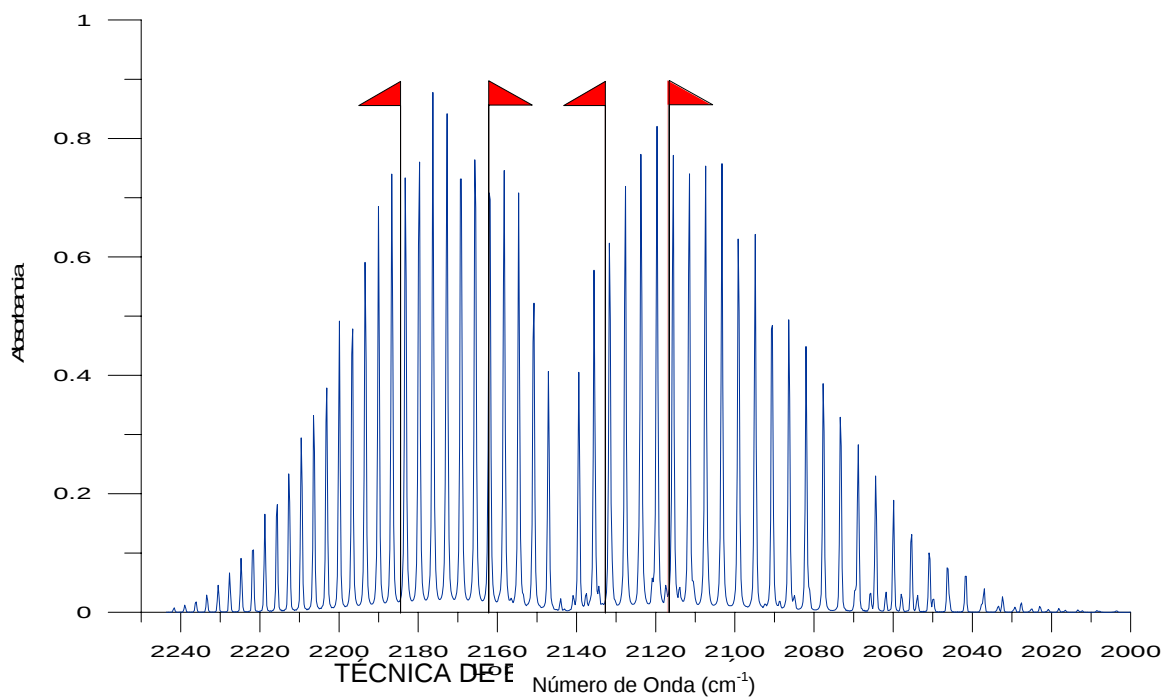
No de compuesto	Inicio de región (cm ⁻¹)	Fin de región (cm ⁻¹)	No de ventanas(cm ⁻¹)	Inicio de ventana (cm ⁻¹)	Fin de ventana (cm ⁻¹)	Figura
H ₂ O	836.91	885.50	5	836.91	851.30	2.16
			6	869.10	885.50	
O ₃	995.50	1065.10	13	995.50	1026.64	2.17
			14	1035.70	1065.10	
NO	1880.20	1901.10	16	1880.20	1881.90	2.18
			17	1899.00	1901.10	
CO	2117.80	2185.30	18	2117.80	2133.57	2.19
			19	2163.60	2185.30	
N ₂ O	2187.60	2224.00	20	2187.60	2195.00	2.20
			21	2197.20	2208.20	
			22	2210.70	2224.00	
SO ₂	2461.90	2525.00	23	2461.90	2525.00	2.21
CH ₄	2724.70	3001.40	24	2724.70	2744.70	2.22
			25	2894.50	2898.70	
			26	2904.90	2908.10	
			27	2914.50	2929.00	
			28	2946.80	2952.00	
			29	2996.80	3001.40	
H ₂ CO	2776.10	2781.80	31	2776.10	2781.80	2.23

Tabla (3.1) Rangos espectrales para el análisis de compuestos.

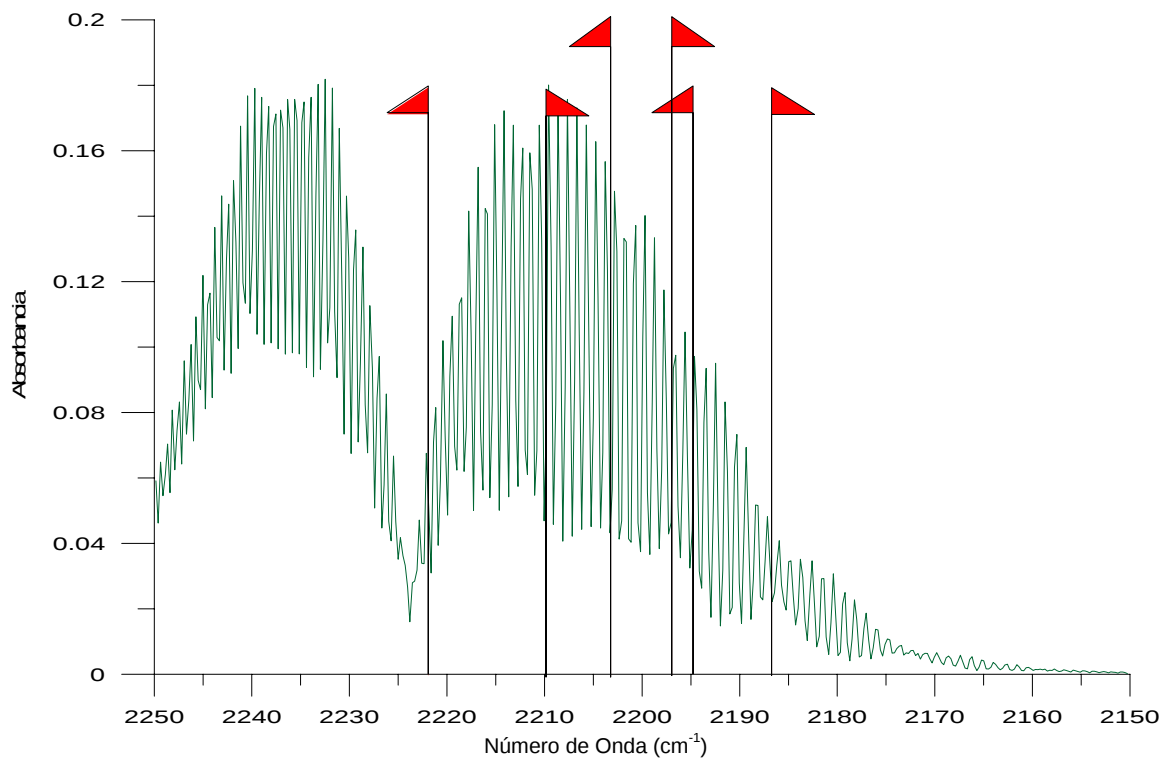




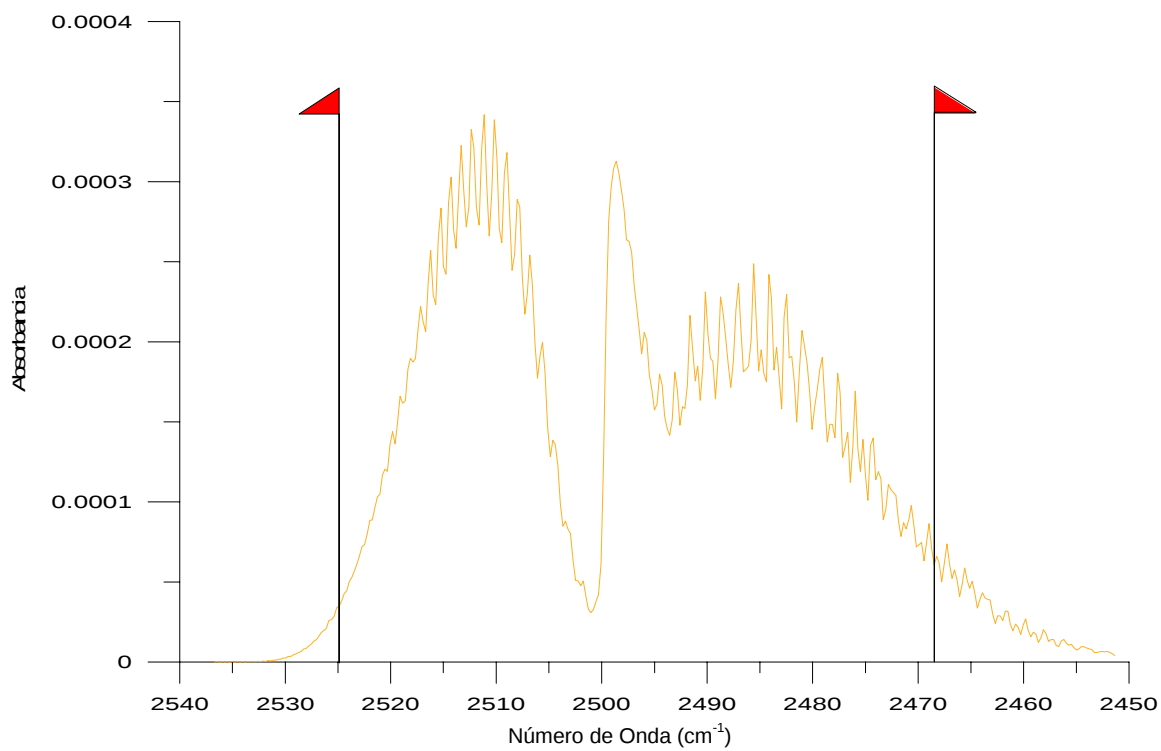
Figura(2.18) Espectro de referencia NO a 1 ppm a 590 torr, 426m y 25C.



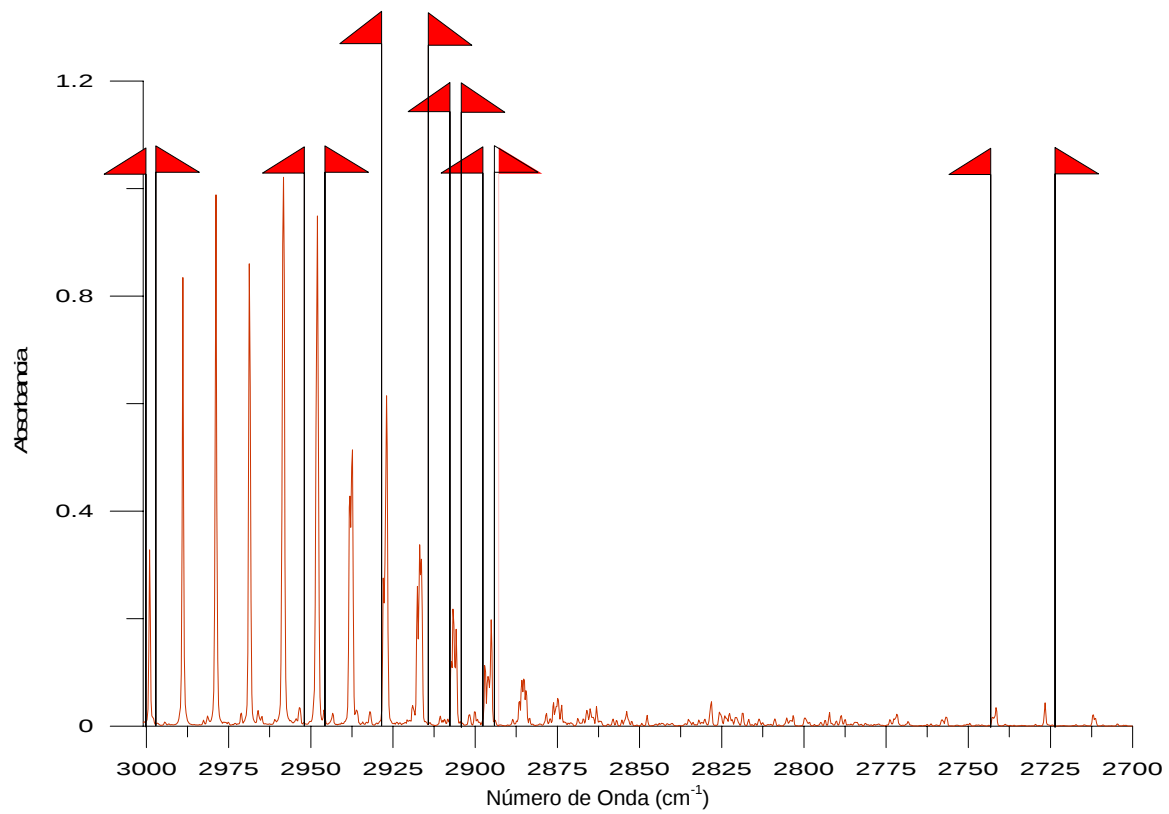
Figura(2.19) Espectro de referencia CO a 12 ppm a 590 torr, 426m y 25C.



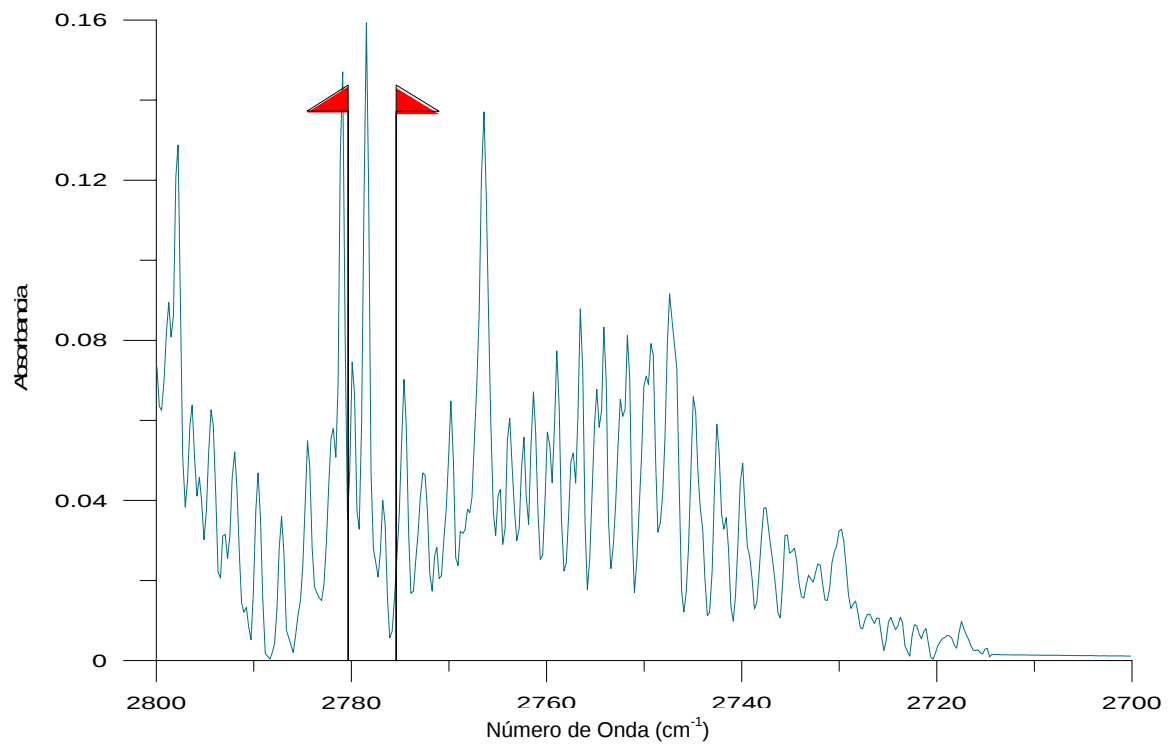
Figura(2.20) Espectro de referencia N₂O a 350 ppb a 590 torr, 426 m y 25C.



Figura(2.21) Espectro de referencia SO₂ a 50 ppb a 590 torr, 426 m y 25C.



Figura(2.22) Espectro de referencia CH_4 a 10 ppm a 590 torr, 426 m y 25C.



Figura(2.23) Espectro de referencia del formaldehído H_2CO 13 ppm a 20.25 m, 580 torr y 25 C..

CAPITULO

3

TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN
DOAS (DIFFERENTIAL OPTICAL ABSORPTION
SPECTROSCOPY)

A. CONCEPTO

Mientras que la espectroscopía infrarroja ha sido de gran utilidad en estudios atmosféricos, ésta no puede medir todos los contaminantes de interés con la especificidad y sensibilidad deseada. Sin embargo, existe otro método espectroscópico que trabaja en la región UV/visible del espectro. El uso de la espectroscopía en la región UV/visible en la comunidad científica se ha incrementado en los últimos años (Finlayson-Pitts, 1986). Debido a que la sección transversal de absorción es relativamente grande en el UV/visible para muchos gases atmosféricos, se usa la técnica de espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés) (Finlayson-Pitts, 2000).

La técnica DOAS permite medir compuestos como O_3 , NO_2 , NO_3 , HONO, CH_2O , SO_2 así como también especies aromáticas (Trosta, 1997). No obstante y debido a las anchas bandas de absorción que presenta en el ultravioleta, es necesario tomar en cuenta posibles interferencias que otros gases pueden causar en el análisis.

B. ANTECEDENTES

Existe una gran variedad de diseños y formas de técnicas basadas en la absorción diferencial de gases en el UV/visible para estudios atmosféricos (Noxon, 1975, 1983; Davies et al., 1975; Perner et al., 1976; Bonafe et al., 1976; Kuznetzov y Nigmatullina, 1977; Millan, 1980; Millan and Of., 1978; Noxon et al., 1978, 1980; Platt, 1977; Platt et al., 1979; Platt y Perner, 1983; Johnston y McKenzie, 1984; Ender et al., 1986, 1990; Dorn y Platt, 1986; Alexon et al., 1990; Plane y Nien 1992). Para mayor información consulte (Platt, 1994).

C. BASE TEÓRICA

La técnica de DOAS se basa en el principio de absorción de radiación electromagnética. Cuantitativamente la absorción diferencial de radiación es expresada por la ley de Beer-Lambert:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda)e^{(-L\sigma(\lambda)c)} \quad (3.1)$$

donde I_o es la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación, y $I(\lambda)$ es la intensidad de la radiación después de pasar a través de una sección de longitud L . La especie a ser medida está presente a una concentración c (figura 3.1); la constante $\sigma(\lambda)$ denota el coeficiente de absorción a la longitud de onda λ . El coeficiente $\sigma(\lambda)$ (sección transversal) es una característica propia de una especie; la función puede ser medida en un laboratorio conociendo la concentración y la longitud del paso óptico. Una vez que $\sigma(\lambda)$ es conocida, la concentración del gas traza c puede ser calculada a partir de la medición del cociente $I_o(\lambda)/I(\lambda)$:

$$c = \log(I_o(\lambda)/I(\lambda))/(\sigma(\lambda)L) \quad (3.2)$$

La expresión $D = \log(I_o(\lambda)/I(\lambda))$ es llamada la densidad óptica en el medio. Finalmente la concentración c se obtiene a partir de la sustitución de la ecuación (3.3a) en (3.2):

$$c = D/(\sigma(\lambda)L) \quad (3.3b)$$

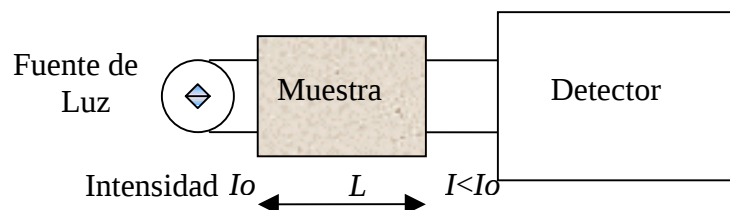


Figura (3.1) Principio básico de espectroscopía de absorción de gases.

Absorción de luz en la atmósfera

La atenuación del haz de luz por absorción provocada por los componentes atmosféricos es en principio descrita por la ecuación (3.1). Para propósitos prácticos de medición en la atmósfera, sin embargo, la ecuación (3.1) está sobresimplificada por estar descuidando la presencia de otros efectos de extinción de luz. La extinción total en la atmósfera $\varepsilon(\lambda)$ puede ser dividida en los términos de $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) + \sum \sigma_i(\lambda) \cdot c_i$.

a. La extinción provocada por la dispersión de Rayleigh es la dispersión causada por moléculas en la atmósfera. Simplificando, la sección transversal puede describirse como:

$$\sigma_R(\lambda) \approx \sigma_{R0} \cdot \lambda^{-4} \quad (\sigma_{R0} \approx 4.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}^4 \text{ para aire}) \quad (3.4a)$$

Un tratamiento más exacto se encuentra en (Penndorf, 1957). El coeficiente de extinción de Rayleigh $\varepsilon_R(\lambda)$ está dada por

$$\varepsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot c_{\text{AIRE}}, \quad (3.4b)$$

donde c_{AIRE} denota la concentración de moléculas en el aire ($2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a 20°C , 1 atm).

b. La extinción provocada por la dispersión de Mie es causada por partículas de aerosoles. Esta puede ser tratada para propósitos prácticos como un proceso de absorción con el coeficiente de absorción σ_{M0} :

$$\varepsilon_M(\lambda) = \sigma_{M0} \cdot \lambda^{-n} \quad (3.5)$$

El valor de n puede estar en el rango de 1...4 (Junge, 1963). Así, una descripción mas comprensiva de la absorción atmosférica (en la presencia de un solo gas traza) puede ser expresada como

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) e^{[-L(\sigma(\lambda)c + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda))]} \quad (3.6)$$

Típicamente la extinción provocada por Rayleigh y Mie a 300 nm es de $13 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ y $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

c. La absorción por otras moléculas presentes en la atmósfera. En la atmósfera hay muchas y muy diferentes moléculas que absorben luz. La ecuación (3.6) debe extenderse por lo tanto a:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda)e^{[-L(\sum(\sigma_i(\lambda)c_i)+\varepsilon_R(\lambda)+\varepsilon_M(\lambda))]} \quad (3.7)$$

donde $\sigma_i(\lambda)$ y c_i denotan la sección transversal y la concentración de la i-ésima especie, respectivamente (Sigrist, 1994).

D. PRINCIPIO DE LA TÉCNICA DOAS

En el caso de estudios de laboratorio, es posible medir la absorbancia A de una muestra para obtener las concentraciones porque la intensidad de la luz incidente (I_o) y la intensidad de luz absorbida (I) pueden ser conocidas con exactitud:

$$A = \ln(I_o / I) = \sigma c L \quad (3.9)$$

Aquí σ es la sección transversal de absorción ($\text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$), c es la concentración (moléculas cm^{-3}) y L es la longitud de paso.

Sin embargo, debido a que muchas especies en el aire absorben en esta región y existen varios factores que contribuyen con la extinción de luz (Raleigh, Mie), resulta imposible conocer la función $I_o(\lambda)$ en la ausencia de éstos. La posible sobreposición de absorciones de distintos gases en la región UV/visible limita el análisis de especies con estructuras de absorción reconocibles. El procedimiento usado para realizar este tipo de análisis es conocido como Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS). La figura 3.2 ilustra la base de esta técnica para una especie que tiene bandas de absorción estrechas a longitudes de onda λ_A y λ_B . Estas absorciones se encuentran sobrepuestas en una función que varía lentamente (I_o'). La verdadera I_o no puede ser medida debido al requerimiento de ausencia de aire (línea punteada superior). Por lo tanto, las absorciones diferenciales correspondientes a I_o^A / I_A y I_o^B / I_B son determinadas y usadas para obtener la concentración de especies absorbentes. Es decir, se está midiendo una absorción óptica diferencial (D) y no la absorción óptica verdadera (A).

Sin embargo, ésta puede ser usada para determinar la concentración de la misma manera utilizando la ley de Beer Lambert:

$$D = \ln(I_0^{A'} / I_A) = \sigma' c L. \quad (3.10)$$

En este caso $\sigma'(\lambda)$ es la sección transversal de absorción para la banda de absorción diferencial. En la práctica, existen una variedad de absorbentes i presentes a diferentes concentraciones c_i absorbiendo a diferentes longitudes de onda λ sobre el paso óptico L .

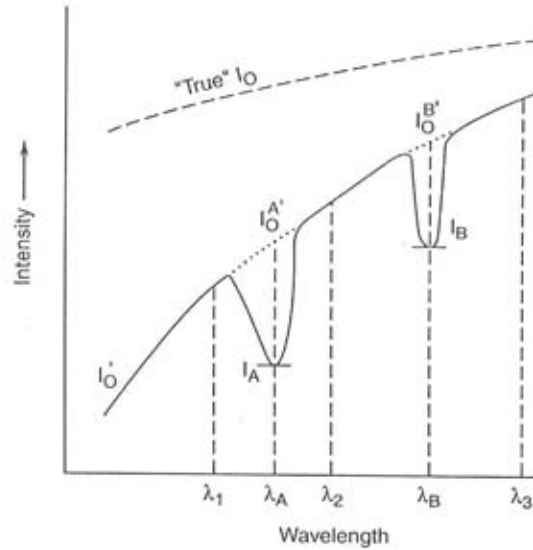


Figura (3.2) Diferencia en intensidades de luz de la técnica DOAS

Regresando a la figura (3.2) la relación entre I y la intensidad real I_0 puede ser expresada como

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) A(\lambda) e^{\{-L[\sum \sigma_i(\lambda) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]\}}. \quad (3.11)$$

En la ecuación (3.11), $A(\lambda)$ es un factor de atenuación característico del sistema de medición, ε_R y ε_M son coeficientes de extinción provocados por la dispersión Rayleigh y Mie debido a gases y partículas, y $\sum \sigma_i(\lambda)$ es la sección transversal total de absorción de los gases. Aunque la contribución de dispersión Rayleigh y Mie no son procesos de absorción, éstos contribuyen a la reducción en intensidad de luz. El valor de $\varepsilon_R(\lambda)$ es de $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ a 300 nm para condiciones STP reduce la intensidad de luz cerca de un 12% por kilómetro (Finlayson-Pitts, 2000). El valor de $\varepsilon_M(\lambda)$ varía fuertemente con el cargamento de aerosoles. Típicamente, la extinción a 300 nm puede ser entre $\approx 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ para aire claro marítimo y $\approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ para aire rural continental. Sin

embargo, la niebla o la contaminación pesada pueden incrementar considerablemente estos efectos limitando la aplicación de DOAS en cuanto a sus capacidades (Finlayson-Pitts, 2000).

La sección transversal de absorción σ_i de un gas traza i puede ser dividida en la contribución de la porción de estructura σ_i' y en la variación lenta de σ representada por la línea punteada en la figura 3.3 denominada σ_i^B ,

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_i'(\lambda) + \sigma_i^B(\lambda) \quad (3.12)$$

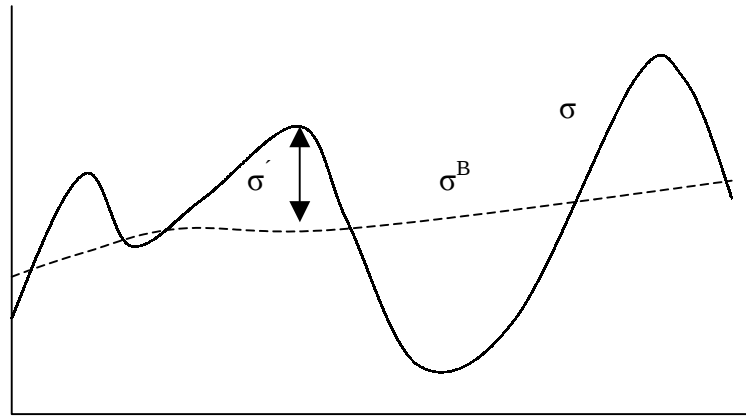


Figura (3.3) Sección transversal diferencial (Brohede, 2002)

El significado de variación rápida y lenta de la sección transversal de absorción como una función de la longitud de onda es, por supuesto, cuestión del intervalo de longitudes de onda observadas así como las anchuras de bandas de absorción detectadas. Nótese que la extinción provocada por los efectos Rayleigh y Mie pueden ser asumidos como una variación lenta con respecto a λ .

Introduciendo la ecuación (3.12) dentro de la ecuación (3.7) obtenemos

$$I'(\lambda) = I_o(\lambda) \underset{1^{ra}}{\exp[-L(\Sigma(\sigma_i'(\lambda)c_i))]} \cdot \underset{2^{da}}{\exp[-L(\Sigma(\sigma_i^B(\lambda)c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda))]} \cdot A(\lambda), \quad (3.13)$$

en donde la primera función exponencial describe el efecto de la estructura de absorción “diferencial” de especies traza, mientras que el segundo exponencial constituye la variación de absorción lenta de gases atmosféricos así como también la influencia de dispersión Mie y Rayleigh.

El factor de atenuación $A(\lambda)$ describe la transmisión dependiente de la longitud de onda del sistema óptico usado siendo como se dijo anteriormente, un factor de atenuación característico del sistema de medición.

Ahora podemos definir a I'_0 como la intensidad en ausencia de la absorción diferencial:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) A(\lambda) e^{\left\{ -L \left(\sum (\sigma_0^B(\lambda) c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right\}}. \quad (3.14)$$

A partir del contorno de la intensidad I'_0 en la figura (3.4), la absorción diferencial puede ser calculada en cada línea de absorción que sea lo suficientemente estrecha, de tal manera que:

$$I'_0(\lambda) = I(\lambda_1) + [I(\lambda_3) - I(\lambda_1)] \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) / (\lambda_3 - \lambda_1). \quad (3.15)$$

La sección transversal de absorción diferencial $\sigma(\lambda)$ correspondiente es entonces sustituida por $\sigma'(\lambda)$ en las ecuaciones (3.1) y (3.2); por lo que $\sigma'(\lambda)$ tiene que ser determinada en laboratorios mediante calibraciones específicas. Además, la densidad de la absorción óptica diferencial o densidad óptica D' puede definirse en analogía a la ecuación (3.2) como el logaritmo del cociente de la intensidad I'_0 y I_0 (como fue definido en las ecuaciones (3.13) y (3.14)).

$$D' = \log(I'_0(\lambda) / I(\lambda)) = L \sum (\sigma i'(\lambda) c_i) \quad (3.16)$$

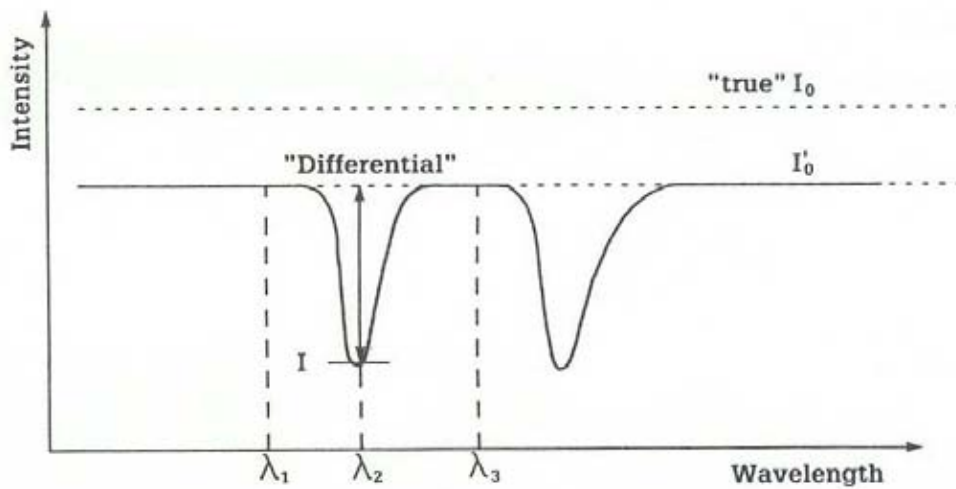


Figura (3.4) La intensidad I_0' es interpolada de la intensidad de luz en cada extremo de las líneas de absorción que sea lo suficientemente estrechas. La verdadera I_0 o la intensidad de luz en el detector en ausencia de cualquier proceso de atenuación no es importante. (Sigrist, 1994)

La concentración de las especies puede entonces ser calculada de acuerdo a la ecuación (3.3b) a partir de la densidad óptica diferencial D' y la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$. La figura (3.3) ilustra la relación entre $\sigma(\lambda)$ y $\sigma'(\lambda)$ y la determinación de D' de una medición espectroscópica.

Finalmente, nótese que este procedimiento sólo puede ser aplicado a especies en las cuales existan estrechas bandas espectrales de absorción de 5 nm o menores, limitando el número de moléculas detectables por esta técnica (Sigrist, 1994).

E. ESPECIES DETECTABLES CON DOAS

Los rangos espectrales útiles para esta técnica se ilustran en la figura (3.5) y (3.6), en donde se pueden observar las regiones en las cuales absorben los gases como el O_3 , SO_2 , NO_2 , HONO, NO_3 , HCHO, ClO, BrO, IO (Mount, 2002), además de compuestos monocíclicos aromáticos (Volkamer, 1998; Platt, 2000).

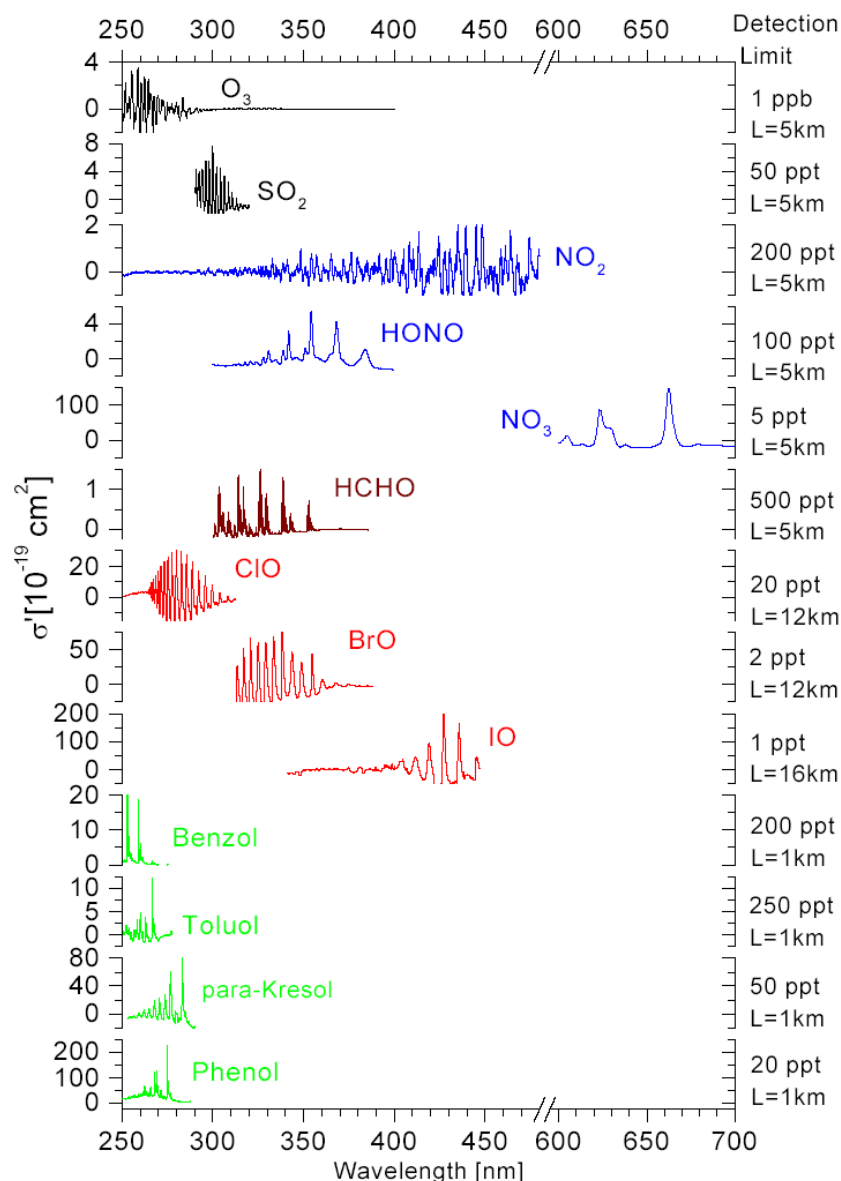


Figura (3.5) Coeficientes de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$ de una serie de especies relevantes. Los límites de detección y su correspondiente longitud de paso (Platt, 2000) están indicados a la derecha.

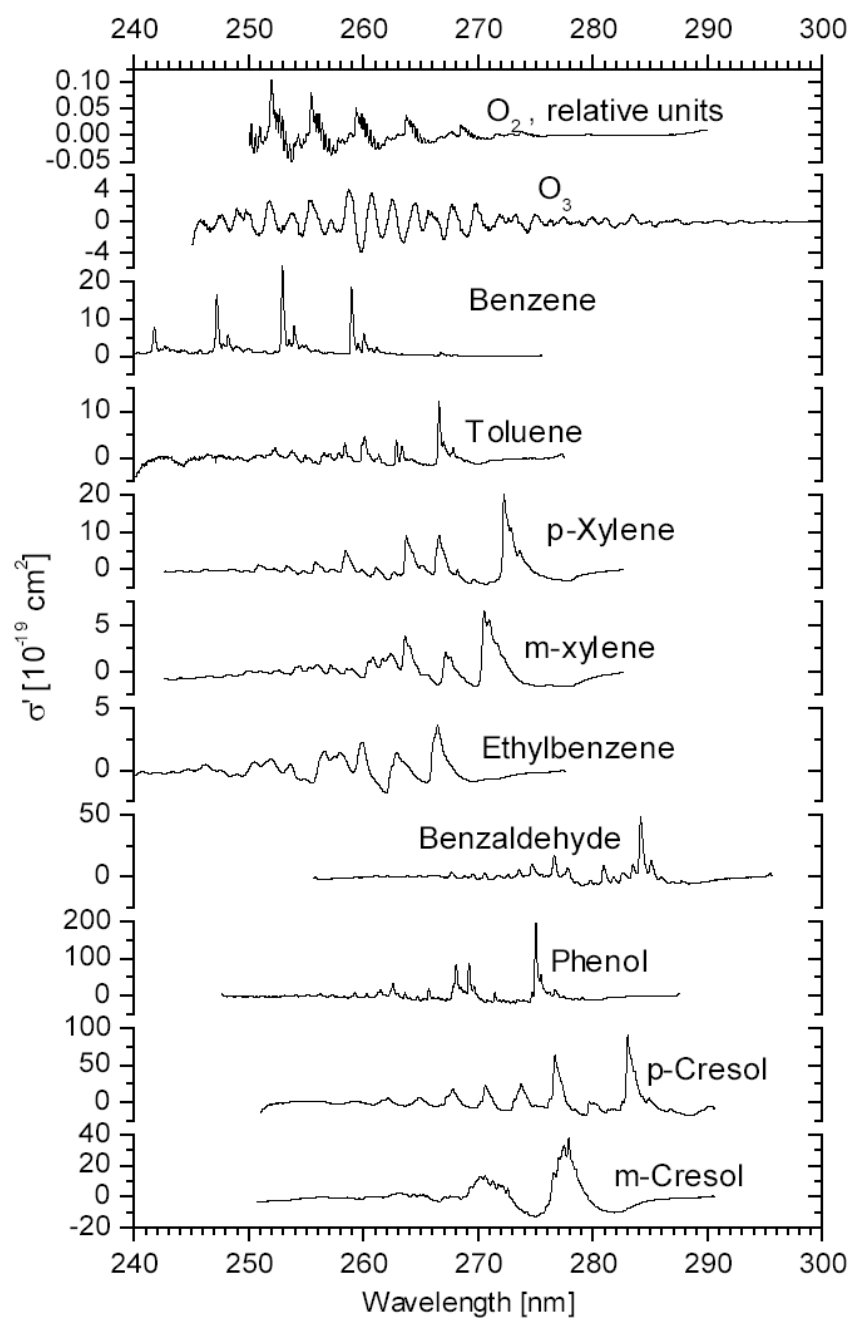


Figura (3.6) Sección transversal de absorción diferencial espectral $\sigma'(\lambda)$ del O_2 , O_3 , y componentes monocíclicos aromáticos. (Platt, 2000).

La tabla 3.1 da una descripción de los límites de detección típicos de algunas especies.

Especie	Longitud de onda de bandas prominentes, nm	Sección transversal de absorción diferencial $(\sigma'(\lambda) 10^{-20} \text{cm}^2/\text{mol})$	Límite de detección $L=(40-8) \times 8 \text{m}=256 \text{ppt}$
ClO	280	350	200
BrO	328	1040	80
IO	427	1700	50
SO ₂	300	68	1000
NO ₂	430	17	2700
HONO	352	41	2000
O ₃	282	10	8000
Glyoxa ^{1b}	ca.470	≈10	≈8000
Benzeno	253	200	400
Tolueno	267	200	400
Fenol	275	3700	20
Xyleno	260-272	≈100	≈800
Benzaldehido	285	500	160

Tabla (3.2) Sección transversal de absorción diferencial y sus correspondientes límites de detección asumiendo 32 pasos en una celda de 8 m de longitud de paso) (Trosta, 1997).

F. INSTRUMENTACIÓN

1. Especificaciones técnicas y arreglo óptico

El sistema de monitoreo comercial DOAS modelo AR500 del fabricante OPSIS®, cuenta con una lámpara de Xenón(1) de alta presión como fuente de luz que emite un espectro continuo de luz en los rangos ultravioleta(2) y visible. Siendo ésta una lámpara de arco corto (HAMAMATSU®) que puede alcanzar una temperatura de 6000K, la distribución espectral que ofrece va de los 185nm a los ≈420 nm. El telescopio emisor y el receptor son de tipo newtoniano. La radiación capturada por el telescopio receptor es guiada por medio de una fibra óptica (3) al monocromador (4) en el cual es dispersado el haz en sus componentes de longitud de onda. El monocromador es una dispersión (5) que proyecta la luz hacia un disco rotatorio con franjas (5) que conforma al sistema de barrido rápido. Éste permite la obtención de varios espectros por segundo detectados por un tubo fotomultiplicador (6) el cual envía la señal al sistema de adquisición de datos.

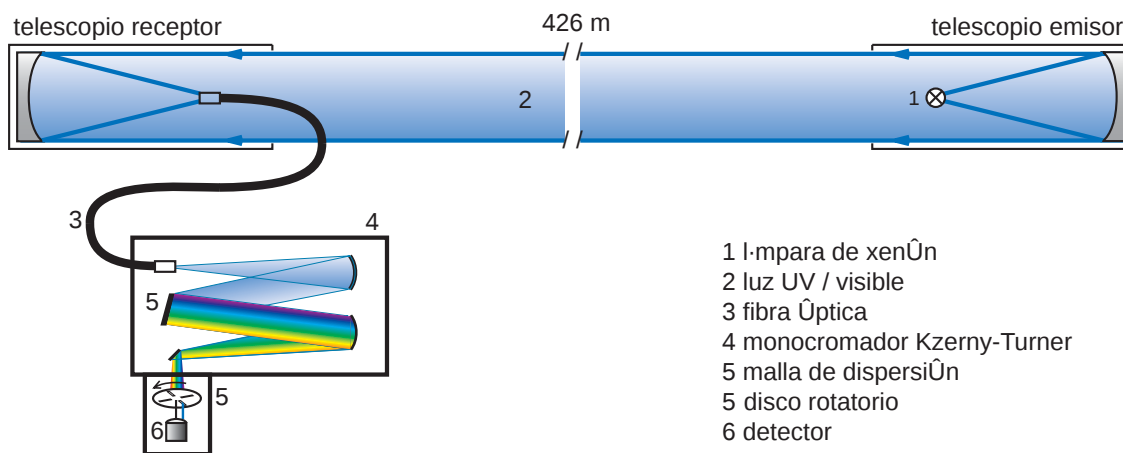


Figura (3.7) Arreglo óptico de DOAS

2. Software

El programa *OPSIS* es responsable de todas las funciones del equipo de monitoreo; del sistema de adquisición de datos, del control del espectrómetro, de las evaluaciones y cálculos así como de la comunicación remota con el analizador. El programa es específico para cada analizador y no puede ser usado en otro analizador, solamente para el que está codificado (OPSIS, 1994).

G. CALIBRACIÓN

El analizador contiene un espectrómetro que es altamente sensible a vibraciones, fluctuaciones de temperaturas, y otras condiciones externas. El instrumento debe por lo tanto ser calibrado a una referencia regularmente para eliminar errores de medición. La calibración de referencia (calibración punto cero) involucra grabar la condición del instrumento con luz que es introducida directamente a la entrada del espectrómetro. La unidad de calibración CA 150 es utilizada para este propósito. Para realizar la calibración de referencia es necesario contar con los siguientes componentes:

- a) Banco de calibración (Unidad CB 100)
- b) Celdas de gas (Unidades CC 001)
- c) Dos receptores (Unidades RE 060)
- d) Unidad de calibración CA 150
- e) Fuente de alimentación PS 150
- f) Dos piezas de Fibra óptica OF 60, de 3 a 5m cada una.
- g) Flujómetro
- h) Sistema de tubería de teflón

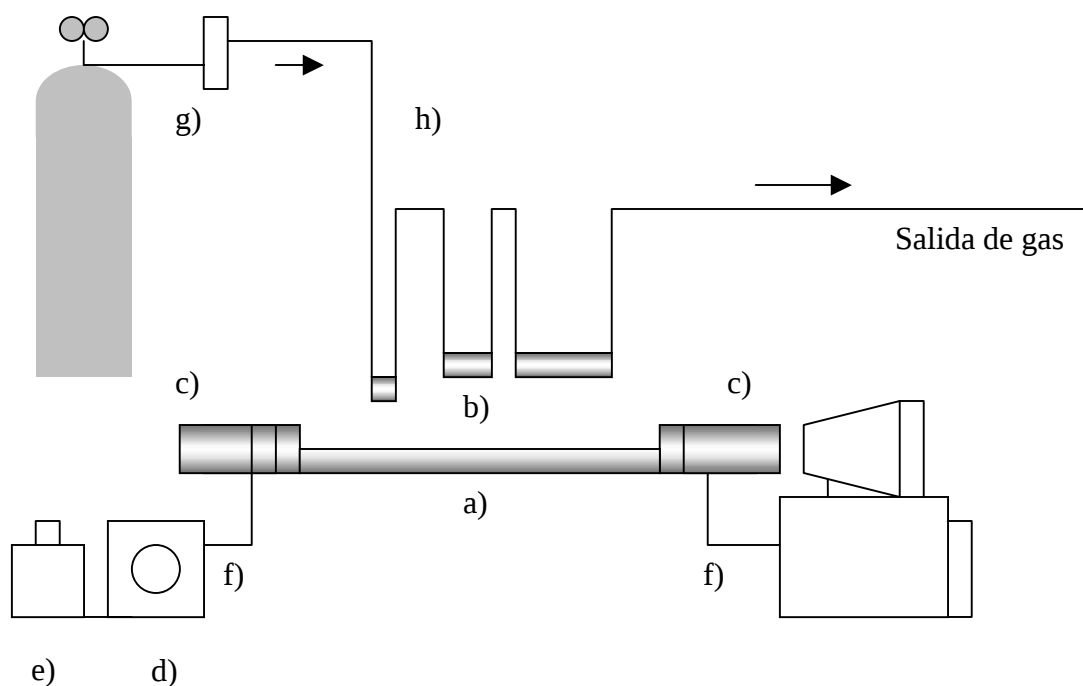


Figura (3.8) Esquema de calibración para un DOAS modelo AR500

1. Calibración de referencia

La regla general para la realización de la calibración de referencia es que las mediciones reales deben ser simuladas. La calibración de referencia es necesaria para definir un espectro de fondo en la ausencia de contaminantes a ser analizados.

Par realizar la calibración de referencia debe comenzarse con encender la lámpara y el analizador (10 min), verifique en el menú de instalación el porcentaje de luz el cual debe de tener un valor entre el 90 y el 100% de luz. Ingrese al menú (System check) en donde se verificará el sistema automáticamente (todos los parámetros deben estar en O.K.). Ingrese los parámetros físicos en el menú (Calibration set-up) y finalmente en el menú (Referente cal. Set-up) en donde debe activar el gas al cual desea realizar la referencia, active el menú (Stara calibration). Una vez realizado esto regrese al menú (Calibration), y revise el resultado de la calibración en (View calibr. Results).

2. Calibración SPAN

La calibración SPAN permite que, a partir de un gas de concentración conocida, podamos calibrar nuestro equipo con ayuda de los factores SPAN y OFFSET, los cuales calculamos a partir de una curva de calibración. Esta curva se gráfica a partir de las concentración obtenidas por las diferentes combinaciones de celdas de calibración (figura 3.8).

Durante la calibración SPAN la precisión del analizador puede ser revisada midiendo un gas estándar de concentración conocida. El instrumento puede entonces ser finalmente ajustado utilizando un factor para multiplicar y/o incrementar el resultados de la medición.

Los factores SPAN y OFFSET son tomados en cuenta en el último paso de evaluación como ajuste aritmético de los resultados calculados, y no afectan el fundamento del proceso de evaluación. El factor SPAN es utilizado para ajustar la respuesta del instrumento, y debe idealmente ser igual a 1. El factor OFFSET es utilizado para ajustar la desviación de la línea cero en ausencia del gas analizado. El factor SPAN no tiene dimensión, mientras que el factor OFFSET tiene la misma unidad que la definida para la medición (ppb o $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Par realizar la calibración SPAN debe realizarse previamente la calibración de referencia y completar todas las conexiones como se muestra en la figura (3.8), posteriormente entre ingrese al menú (Calibration) y entre al menú (Change Span/Off set) para restaurar los valores de Span y Off set, con 1 y 0 respectivamente. Vaya al menú (Installation) y entre al menú (Measurement time), en donde debe desactivar el gas que no será calibrado. Debe fijar el tiempo de calibración del gas que será calibrado de 30-60 segundos y debe remover las celda del banco de calibración regulando el flujo de gas entre 0.2-0.5 L/min. Seleccione (Measurement) (aquí estará en el modo

de medición en trayectoria abierta) y registre cinco lecturas consecutivas con su desviación estándar en cada una de las posibles combinaciones de las tres celdas.

Éste es uno de los pasos más importantes ya que con estos valores usted determinara el valor de OFFSET y SPAN a partir de la regresión lineal de la recta generada $Y=Kx+b$ en donde el valor Span será $1/K$, y el valor de Off set será $-b$. Finalmente, diríjase al menú (Calibration), en donde debe ingresar al menú (Change Span/Off set) para sustituir los valores de 1 y 0, por los nuevos valores de Off set y Span calculados. Repita este procedimiento para los otros gases (OPSIS, 1994).

H. INSTALACIÓN

El proceso de instalación del DOAS-OPSIS (modelo AR 500) es relativamente sencillo. El poder ver el haz incidente a simple vista a comparación del haz infrarrojo, representa una gran ventaja durante la alineación y la optimización de la luz.

Sitios de instalación:

Una de las desventajas que tiene DOAS con respecto al sitio de instalación, es que es recomendable que el analizador se encuentre a una temperatura fresca y estable, es decir, entre 15°C y 25°C según el manual de operación (OPSIS, 1994), lo cual limita los sitios de instalación del espectrómetro a casetas de medición con clima incluido.

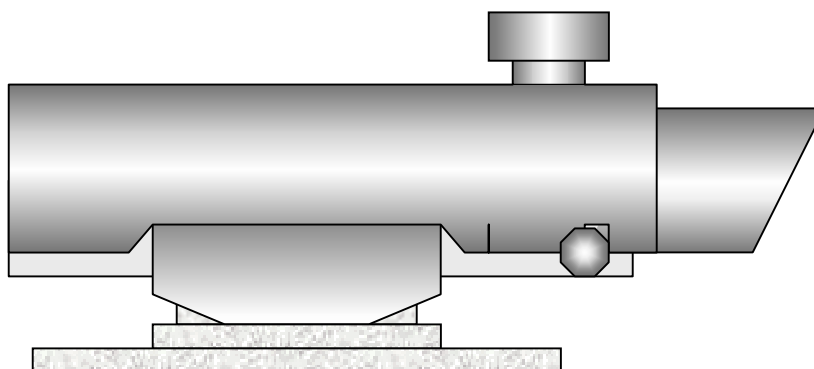


Figura (3.9) Telescopio emisor

El proceso de instalación de los telescopios tipo newtoniano (figura 3.9), consta de los siguientes pasos:

1. Instalación de las bases de los telescopios
2. Fijado de los telescopios a la base utilizando los cuatro tornillos de la figura 3.10

3. Ajuste de la posición de la lámpara de Xenón en el telescopio emisor para obtener un haz paralelo.
4. Alineación del haz hacia el telescopio receptor, ajustando la posición de la fibra óptica de colección y optimizando a la mayor intensidad de luz con el luxómetro.

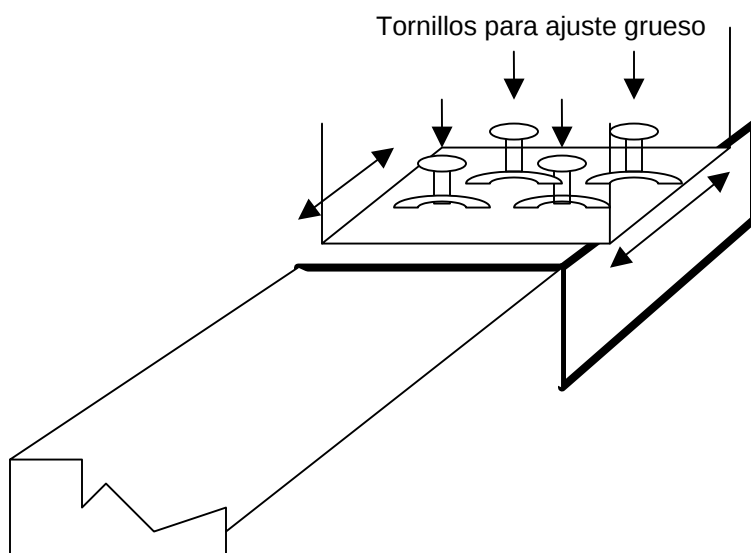


Figura (3.10) Base del emisor y receptor

Una vez instalados el telescopio emisor y el telescopio receptor, se procede a alinearlos.

El ajuste grueso se hace a través de los tornillos de la base, con los cuales tenemos libertad de dirigir el haz de luz UV en forma horizontal y de los tornillos ubicados en la parte derecha e izquierda del telescopio, con los cuales se puede tener libertad de movimiento vertical (figura 3.11).

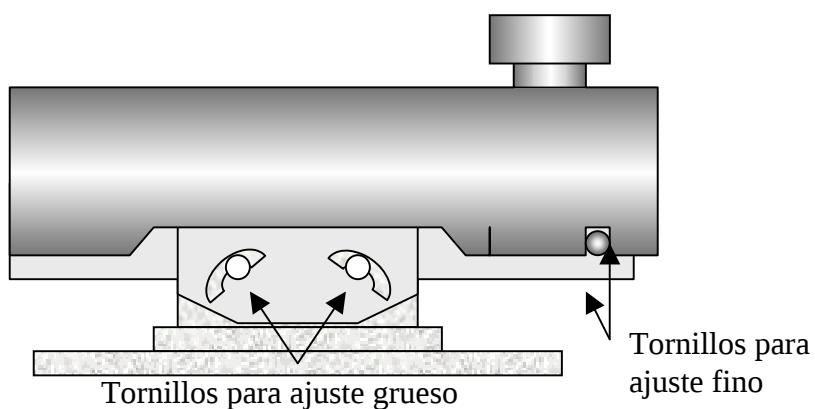


Figura (3.11) Telescopio emisor sin capilla frontal ni tapadera.

El ajuste fino se realiza mediante dos tornillos ubicados, en la parte derecha del telescopio, y en la parte inferior de éste, (figura 3.11). Para la verificación de la intensidad de luz, al igual que en la

técnica FTIR, son necesarios radios de transmisión con el fin de poder dar indicaciones a la persona encargada de los movimientos del emisor, y así modificar la dirección del haz emitido hasta lograr un máximo de luz transmitida.

CAPITULO

4

CONTAMINACIÓN ATMOSFEÉRICA**A. INTRODUCCIÓN**

Se entiende por contaminación atmosférica la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza.

Todas las actividades humanas, el metabolismo de la materia humana y los fenómenos naturales que se producen en la superficie o en el interior de la tierra van acompañados de emisiones de gases, vapores, polvos y aerosoles. Estos, al difundirse a la atmósfera, se integran en los distintos ciclos biogeoquímicos que se desarrollan en la Tierra.

De la definición de contaminación atmosférica dada arriba, se desprende que el que una sustancia sea considerada contaminante o no dependerá de los efectos que produzca sobre sus receptores. Se consideran contaminantes aquellas sustancias que pueden dar lugar a riesgo o daño, para las personas o bienes en determinadas circunstancias.

Con frecuencia, los contaminantes naturales ocurren en cantidades mayores que los productos de las actividades humanas, los llamados contaminantes antropogénicos. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biosfera.

Contaminantes primarios

Entendemos por contaminantes primarios aquellas sustancias contaminantes que son vertidas directamente a la atmósfera. Los contaminantes primarios provienen de muy diversas fuentes dando lugar a la llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química es muy variada, si bien podemos agruparlos atendiendo a su peculiaridad más característica tal como su estado físico (caso de partículas y metales), o elemento químico común (caso de los contaminantes gaseosos).

Entre los contaminantes atmosféricos más frecuentes que causan alteraciones en la atmósfera se encuentran:

- Aerosoles (en los que se incluyen las partículas sedimentables y en suspensión y los humos).
- Óxidos de azufre, SO_x.
- Monóxido de carbono, CO.
- Óxidos de nitrógeno, NO_x.
- Hidrocarburos, HnCm.
- Ozono, O₃.
- Anhídrido carbónico, CO₂.

Además de estas sustancias, en la atmósfera se encuentran una serie de contaminantes que se presentan más raramente, pero que pueden producir efectos negativos sobre determinadas zonas por ser su emisión a la atmósfera muy localizada. Entre otros, se encuentra como más significativos los siguientes:

- Otros derivados del azufre.
- Halógenos y sus derivados.
- Arsénico y sus derivados.
- Componentes orgánicos.
- Partículas de metales pesados y ligeros, como el plomo, mercurio, cobre, zinc.
- Partículas de sustancias minerales, como el amianto y los asbestos.
- Sustancias radiactivas.

Contaminantes secundarios

Los contaminantes atmosféricos secundarios no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma. Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son:

- la contaminación fotoquímica;
- la acidificación del medio; y
- la disminución del espesor de la capa de ozono.
- Aerosoles secundarios

B. IMPACTO DE LA CALIDAD DEL AIRE

La exigencia de un aire limpio y puro proviene, en principio, del público en general ante su creciente preocupación por los problemas de contaminación atmosférica. Estos se originan como consecuencia de la evolución de la tecnología moderna y la previsión de que las cada vez mayores emisiones de contaminantes a la atmósfera alteren el equilibrio natural existente entre los distintos ecosistemas, afecten la salud de los humanos y a los bienes materiales o, incluso, provoquen cambios catastróficos en el clima terrestre.

La atmósfera terrestre es finita y su capacidad de autodepuración, aunque todavía no es muy conocida, también parece tener sus límites. La emisión a la atmósfera de sustancias contaminantes en cantidades crecientes como consecuencia de la expansión demográfica mundial y el progreso de la industria, han provocado ya concentraciones de estas sustancias a nivel del suelo que han ido acompañadas de aumentos espectaculares de la mortalidad y morbilidad, existiendo pruebas abundantes de que, en general, las concentraciones elevadas de contaminantes en el aire atentan contra la salud de los seres humanos.

En la mayoría de los países industrializados se han establecido valores máximos de concentración admisible para los contaminantes atmosféricos más característicos. Estos valores se han fijado a partir de estudios teóricos y prácticos de los efectos que sobre la salud tiene la contaminación al nivel actual y los que puede alcanzar en el futuro. Los efectos se basan principalmente en el examen de factores epidemiológicos.

Para la definición de criterios y pautas de salubridad del aire, se pueden utilizar varios procedimientos. Las técnicas experimentales se basan en el ensayo con animales o en el empleo de muestras de voluntarios en atmósferas controladas. Son muy útiles para el estudio de los efectos fisiológicos, bioquímicos y sobre el comportamiento, producidos por supuestos contaminantes. Los estudios epidemiológicos permiten investigar los efectos producidos por las fluctuaciones de la contaminación atmosférica sobre la totalidad de la población, o sobre grupos seleccionados y definidos.

Determinar los efectos de la contaminación del aire es sumamente complejo, ya que la asociación entre un contaminante y una enfermedad o una defunción puede ser más accidental que causal. Las relaciones existentes entre las enfermedades humanas por la exposición a niveles bajos de contaminación durante un período largo de tiempo no se conocen en la actualidad con exactitud.

En la evaluación de riesgos asociados a la contaminación y para la fijación de normas de calidad del aire, lo ideal sería disponer de una serie completa de curvas dosis-respuesta para los distintos

contaminantes atmosféricos, para los diferentes efectos y para los distintos tipos de población expuesta. De momento no se dispone de esta información, para todos los contaminantes atmosféricos y aún es más difícil que llegue a reunirse para las combinaciones de sustancias que más frecuentemente se encuentran en el aire.

Para tratar de evitar las lagunas e imprecisiones con que se conocen las relaciones dosis-respuesta y dado que, generalmente, está aceptado que ciertas concentraciones de contaminantes atmosféricos provocan efectos nocivos sobre la salud humana, se suele recurrir a la utilización de un coeficiente de seguridad cuando se fijan las normas sobre la calidad del aire. La magnitud del coeficiente de seguridad adoptado depende de muy diversas consideraciones; puede tratarse de consideraciones políticas en las que se tenga en cuenta, sobre todo, los análisis «coste-beneficio», o de la significación estadística y de la exactitud de los datos, o del grado de protección que se quiere dar a la población.

En la mayoría de los países, las normas de calidad del aire tienen como objetivo inmediato el evitar enfermedades y fallecimientos en aquellos subgrupos de la población más sensibles. Hay que tener en cuenta que el objetivo a largo plazo ha de ser de protección contra todo posible efecto sobre la salud del hombre, incluidas las alteraciones genéticas y somáticas.

Generalmente, la calidad del aire se evalúa por medio de los denominados niveles de inmisión, que vienen definidos como la concentración media de un contaminante presente en el aire durante un período de tiempo determinado. La unidad en que se expresan normalmente estos niveles son microgramos de contaminante por metro cúbico de aire, medidos durante un período de tiempo determinado.

1. Ozono (O_3)

El ozono es un contaminante secundario formado por reacciones fotoquímicas (Anexo A), su función principal depende de la altura a la que este se encuentre. La concentración de ozono cerca de la superficie terrestre es de gran interés debido a los adversos efectos ambientales que produce. La emisión de (NO_x) y de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's), emitidos por vehículos automotores y algunas fuentes estacionarias, contribuye a su formación, pero existen otros factores como la radiación solar y el nivel de mezclado atmosférico los cuales determinaran de igual forma la formación final de ozono.

La concentración de fondo de ozono (antes de que la influencia antropogénica en los procesos atmosféricos fuera apreciable) era de 0.010 a 0.050 ppm. Lamentablemente para nosotros en los

últimos años se ha observado un aumento en su concentración debido a la intensificación de actividades industriales, agrícolas, de transportación, etc.

La concentración de ozono en Megaciudades (Molina, 2001) es muy importante por sus efectos adversos en el género humano:

Este es un oxidante fuerte que afecta el sistema respiratorio y causa daños al tejido pulmonar. Entre los efectos más agudos esta la tos y el dolor de pecho, irritación de ojos, dolor de cabeza, pérdida de funciones pulmonares y ataques de asma. Ambientes con elevados niveles de ozono han sido ligados al incremento en los niveles de visitas de emergencia a hospitales por asma o enfermedades respiratorias. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza a alrededor de 100 ppb.

Para proteger la salud pública de la contaminación del ozono se han establecido estándares que especifican distintos límites:

- 60 ppb durante 1 hora de exposición según World Health Organization
- 120 ppb en un día por año según la EPA
- 110 ppb a no ser excedidos una vez cada tres años según la norma mexicana NOM-020-SSA1-1993.

2. Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro que puede ser tóxico para el ser humano. Se produce cuando se queman combustibles con carbono de forma incompleta, siendo éste en áreas urbanas casi totalmente emitido por los motores de vehículos de transporte ligero y también mediante procesos naturales o por la biotransformación de halometanos en el organismo humano. Con la exposición externa a monóxido de carbono adicional pueden comenzar a aparecer efectos ligeros y las concentraciones más elevadas pueden provocar la muerte. Los efectos del monóxido de carbono para la salud se deben fundamentalmente a la formación de carboxihemoglobina (COHb), que reduce la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre.

Después de numerosos estudios que se han hecho acerca de la contaminación atmosférica de la Ciudad de México, se ha concluido que el monóxido de carbono (CO) es el contaminante atmosférico primario más abundante correspondiendo a casi el 70% (en peso) de todos los contaminantes emitidos. Esto significa que si 1.8 millones de toneladas de este contaminante son dispersadas anualmente en la atmósfera del cual el 98% de esta emisión corresponde a fuentes móviles (CAM, 1998).

Si bien las concentraciones de monóxido de carbono en el ambiente en las cercanías de las zonas urbanas e industriales pueden superar con creces los niveles básicos mundiales (10 ppm), no hay informes de efectos adversos en las plantas o los microorganismos producidos por estos niveles de monóxido de carbono medidos actualmente. Sin embargo, las concentraciones de monóxido de carbono en el medio ambiente pueden ser perjudiciales para la salud y el bienestar humano, en función de los niveles que alcancen en las zonas de trabajo y de residencia y de la susceptibilidad de las personas expuestas a los efectos potencialmente adversos. El valor máximo de concentración dado por la norma NOM-021-SSA1-1993 en la ciudad de México es de 11 ppm (8 horas) con una frecuencia máxima aceptable de una vez al año.

Las tendencias en los datos sobre la calidad del aire, obtenidos en estaciones de vigilancia en lugares fijos ponen de manifiesto una disminución general de las concentraciones de monóxido de carbono, gracias a los eficaces sistemas de control de las emisiones de los vehículos más modernos.

Los niveles de concentración de fondo del CO van de los 50–120 ppb, estos niveles se ven influenciados por la zona geográfica y la estación anual, los niveles más altos de concentración de fondo de este compuesto se encuentran en países del hemisferio norte, mientras que los mas bajos en el hemisferio sur, de igual forma en invierno se registran concentraciones mas altas y en primavera mas bajas (IPCS, 1999).

La concentración de monóxido de carbono en los espacios cerrados depende de la presente en el exterior, las fuentes interiores, la infiltración, la ventilación y la mezcla de aire entre las habitaciones y dentro de ellas. En residencias que carecen de fuentes, el promedio de la concentración de monóxido de carbono es prácticamente igual al del exterior. Las concentraciones más altas de monóxido de carbono en los espacios cerrados están relacionadas con fuentes de combustión y se encuentran, por ejemplo, en aparcamientos cerrados, estaciones de servicio y restaurantes. Las concentraciones más bajas de monóxido de carbono en espacios cerrados corresponden a viviendas, iglesias e instalaciones de atención sanitaria. En estudios de exposición se ha puesto de manifiesto que el tabaquismo pasivo está asociado con exposición de los no fumadores en 1.7 mg/m^3 (1.5 ppm) en promedio y el uso de gas domestico en 2.9 mg/m^3 (2.5 ppm). Otras fuentes que pueden contribuir a la emisión de monóxido de carbono en el hogar son los calentadores de agua, así como las cocinas de carbón o de leña.

Estudios recientes realizados en Estados Unidos por (Morris, 1995) y (Schwartz & Morris, 1995), en Canada por (Burnett, 1997) y en Grecia por (Pantazopoulou, 1995), sugieren que las variaciones diarias en la concentración de CO están relacionadas con el numero de admisiones a hospitales por problemas cardiovasculares, especialmente en personas mayores de 65 años.

3. Metano (CH_4)

El metano es el hidrocarburo más abundante en la atmósfera, lo que preocupa a la comunidad científica en relación a su proceso de acumulación, el cual tiene una gran influencia en la química atmosférica y en el clima mundial debido a que este es un gas de efecto invernadero (Cao, 1998). La concentración de éste ha cambiado considerablemente durante los últimos 1000 años, en donde la concentración pasó de ser de 1 ppm en la época preindustrial a 1.7 ppm en la actualidad.

Como el CO_2 , el metano es emitido por procesos naturales y antropogénicos. La tabla 1.2 muestra el estimado de fuentes de metano durante 1980 expresado en unidades de teragramos (10^{12} gr) de carbón por año. Aproximadamente $60 \pm 10\%$ de la emisión total se estima estar asociado a actividades humanas. La otra gran fuente la constituye el ganado que corresponde al 30% de las emisiones.

Fuente	Emisión (Tg de C/año)
Natural	260±30
Antropogénica	370±40
Extracción de gas y producción de aceite	85-105
Explotación de carbon	25-45
Campos de arroz	20-150
Rumiantes	65-100
Quema de biomasa	20-60
Desechos de animales	20-40
Basureros	20-60

Tabla 1.2 Composición promedio de los primeros 100 km de la atmósfera terrestre (Cao, 1998).

La proporción de incremento de CH_4 ha sido variable. Desde 1978 a 1987 el promedio de crecimiento era de 16 ppb por año. Sin embargo, el crecimiento global a finales de los 80 decreció. El sumidero del CH_4 es la reacción con OH, Cl y por consumo a través de un proceso microbiano.

4. Óxidos de nitrógeno (NO y NO_2)

Los NO_x son definidos como la suma de los óxidos de nitrógeno ($NO + NO_2$). Estos pueden sufrir reacciones que producen una serie de óxidos de nitrógeno, tanto en espacios abiertos como cerrados, entre ellos ácido nítrico (HNO_3), ácido nitroso ($HONO$), el radical nitrato (NO_3), pentóxido de nitrógeno (N_2O_5), ácido peroxinitrico (HNO_4), nitrato de peroxiacetilo PAN ($RC(O)OONO_2$),

alcano nitrato (RONO_2) y peroxiacetil nitrato (ROONO_2). La gama compleja de óxidos de nitrógeno gaseosos recibe el nombre de NO_y . El reparto de los óxidos de nitrógeno entre estos compuestos depende fundamentalmente de las concentraciones de otros oxidantes y de los antecedentes meteorológicos del aire.

Los óxidos de nitrógeno son precursores que controlan la contaminación del aire por oxidantes fotoquímicos, dando lugar a la formación de ozono y de bruma; las interacciones de los óxidos de nitrógeno (excepto el N_2O) con compuestos orgánicos reactivos y la luz solar producen ozono en la tropósfera y bruma en las zonas urbanas.

Los óxidos de nitrógeno pueden alcanzar concentraciones muy elevadas en áreas urbanas. Los tipos y concentraciones de los compuestos de nitrógeno presentes pueden variar notablemente de unos lugares a otros, con la hora del día y con la estación. Las principales fuentes de emisión de óxidos de nitrógeno en la Ciudad de México son: vehículos (81%), centrales eléctricas (5%), industria (5%), otros (9%). Se estima que más del 90% de los NO_x son emitidos en forma de NO , mientras que la fracción presente de NO_2 puede variar de 1 a 30% (Lenner, 1987).

La salud humana puede verse afectada por la presencia de concentraciones importantes de NO_2 u otros productos nitrogenados, como por ejemplo el nitrato de peroxiacetilo (NPA), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido nitroso (HONO) y los compuestos orgánicos nitrogenados. Además, cuando los nitratos y el ácido nítrico se depositan en la tierra pueden tener efectos en la salud y repercusiones considerables sobre los ecosistemas.

En personas que están crónicamente expuestas al NO_2 se ha demostrado en general que en los pulmones se producen diversas alteraciones estructurales, acompañadas de otras funcionales. Algunos de estos cambios pueden ser reversibles cuando cesa la exposición.

En Japón, la combinación del dióxido de nitrógeno (NO_2) y las altas temperaturas han sido asociadas con el cáncer pulmonar (Piver, 1999). Aunado a este problema, la lluvia ácida proveniente de la oxidación del SO_2 y del NO_2 durante la formación de ácido sulfúrico y ácido nítrico representan un serio deterioro del medio ambiente.

Aunque el NO_2 produce cambios morfológicos en las vías respiratorias, la base de datos es a veces confusa, debido a la variabilidad cuantitativa y cualitativa de la capacidad de respuesta en distintas especies, e incluso en la misma. La rata, que es el animal experimental más utilizado en evaluaciones morfológicas de la exposición, parece ser relativamente resistente al NO_2 . La exposición de corta duración a concentraciones de $9400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5,0 ppm) o menores tiene en general escasos efectos en la rata, en cambio la exposición de larga duración a concentraciones que oscilan entre 0.3 - 0.5 ppm si provoca lesiones, éstas se caracterizan por una modificación del

epitelio con la intervención de vías respiratorias y el engrosamiento del intersticio. Sin embargo, muchos de estos cambios desaparecen incluso con una exposición continuada, necesitándose una exposición de larga duración a niveles por encima de un valor aproximado de 2.0 ppm para que aparezcan cambios más extensos y permanentes en los pulmones. Algunos efectos son relativamente persistentes (por ejemplo la bronquiolitis), mientras que otros tienden a ser reversibles y limitados, incluso con una exposición continuada. En cualquier caso, parece que tanto en la exposición de corta duración como en la larga la respuesta depende más de la concentración que del tiempo de exposición.

Hay pruebas bastante convincentes de que la exposición de larga duración de varias especies de animales de laboratorio a concentraciones elevadas de NO₂ da lugar a lesiones morfológicas en los pulmones. En un número limitado de estudios bastante fidedignos se ha descrito la destrucción de las paredes alveolares de los pulmones de animales como otro criterio esencial para el enfisema humano. A partir de estos estudios publicados no se puede determinar la concentración más baja de NO₂ para la duración más breve de exposición que provoca lesiones pulmonares enfisematosas. Se ha demostrado que el NO₂ tiene una acción mutagénica sobre la bacteria *Salmonella*, pero dicha acción no se puso de manifiesto en un estudio realizado con un cultivo de células de mamífero. En otros estudios realizados con cultivos de células se han descubierto intercambios entre cromatidios hermanos y roturas de cadenas sencillas de ADN. No se han observado efectos genotóxicos *in vivo* en relación con linfocitos, espermatoцитos o células de la médula ósea, aunque en dos estudios de inhalación con concentraciones elevadas (27 y 30 ppm) durante 3 y 6 horas, respectivamente, se han demostrado dichos efectos en las células pulmonares.

A partir de los estudios de exposición humana controlada, se recomienda como valor orientativo en períodos breves una concentración máxima diaria media de NO₂ de 0.11 ppm durante una hora (IPCS, 1997). La norma mexicana NOM-023-SSA1-1993 recomienda un valor límite de concentración aguda de 0.21 ppm por una hora con un máximo de frecuencia de una vez al año.

5. Dióxido de azufre (SO_2)

El dióxido de azufre es uno de los más importantes contaminantes en la atmósfera. El problema principal no lo representa este compuesto en sí sino sus productos, es decir el aerosol sulfatado. El aerosol sulfatado interfiere con la función respiratoria como lo observó (Bates, 1987), en donde se estudió la relación entre la concentración de SO_4^{2-} y el número de admisiones por enfermedades respiratorias en hospitales del sur de Notario Canadá. Otros efectos negativos de este compuesto a altas concentraciones es que reduce la visibilidad, produce la corrosión de materiales y contribuye significativamente con la lluvia ácida. Por lo tanto, la relación que existe entre la emisión del dióxido de azufre y la concentración de aerosol sulfatado a nivel regional y global es un tema de gran interés en la actualidad (Alkezweeny, 1994).

Es importante remarcar que más del noventa por ciento del azufre que se encuentra en los combustibles fósiles es emitido a la atmósfera en forma de dióxido de azufre (SO_2) durante el proceso de combustión. Con esta información puede ser calculada la emisión de SO_2 a partir del consumo de combustible fósil y el porcentaje de azufre en éste. Emisiones naturales de este compuesto se deben a erupciones volcánicas, al océano y procesos biogénicos. La mayoría del azufre emitido en erupciones volcánicas es en la forma de SO_2 , con cantidades menores de DMS (CH_3SCH_3).

La norma mexicana NOM-022-SSA1-1993 recomienda un valor límite de concentración aguda de 0.13 ppm por veinticuatro horas con un máximo de frecuencia de una vez al año y un valor límite de exposición crónica de 0.03 ppm (media aritmética anual).

6. Formaldehído (HCHO)

El formaldehído (HCHO) es uno de los más abundantes aldehídos en la atmósfera (Correa, 2003), siendo éste quien determina la capacidad de oxidación atmosférica. El HCHO es emitido en forma directa a la atmósfera y también es producto de la degradación fotoquímica de hidrocarburos, lo que significa que el formaldehído es tanto un contaminante primario como secundario, actuando por sí mismo como una fuente radical fotolítica contribuyendo a la formación de ozono (Sauer, 2003). La fotólisis del formaldehído y el RO_2 es siempre un componente significativo para la generación de HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) durante el día (Hopkins, 2003).

Las fuentes de emisión de este compuesto son naturales y antropogénicas. En localidades rurales, la mayor fuente de emisión de formaldehído proviene de la oxidación de hidrocarburos, pero en

ciudades como la nuestra la emisión de automóviles representan la fuente principal de este compuesto. Las fuente de emisión interior de este compuesto esta constituida principalmente por los productos del cigarro y el tabaco, muebles barnizados con resinas ricas en formaldehído, materiales de construcción, adhesivos, asfalto, pinturas, desinfectantes, gas LP, etc.

Según (Báez, 2001) la concentración típica de formaldehído en México oscila entre 50 ppt en áreas rurales y 1-25 ppb en ambientes típicos de la ciudad. En el reporte número 40 de la (WHO, 2002) los niveles de concentración típicos en ambiente del HCHO son de:

- 0.042 - 22.9 ppb (en sitios urbanos)
- 0.042 - 10.0 ppb (en sitios suburbanos)
- 0.042 - 7.59 ppb (en sitios rurales con influencia industrial)
- 0.042 – 8.23 ppb (en sitios considerados como representativos de la región rural)

No ha sido reportado ningún caso de muerte por exposición a este compuesto. En algunos estudios clínicos, los síntomas físicos producto de la exposición al formaldehído son, irritación de ojos y vías respiratorias, con dosis de concentración 0.25 a 3.0 ppm. Se ha estudiado extensivamente la posible asociación entre el formaldehído y el cáncer, algunas de las conclusiones mas importantes indican que el formaldehído inalado se aloja en el sistema respiratorio superior (cavidad nasal, faringe y laringe), en donde puede haber una posible formación de tumores causada por este compuesto, pero no se ha encontrado suficiente evidencia que satisfaga los criterios tradicionales de asociación de eventos casuales requeridos en los estudios epidemiológicos (WHO, 2002).

7. Óxido nitroso (N_2O)

El óxido nitroso (N_2O) es un gas muy importante debido a que es un gas de efecto invernadero extremo por su gran capacidad de absorción energética, provocando un calentamiento potencial por unida de masa 300 veces mayor al de CO_2 y por ser el mayor productor de NO_x en la estratosfera, lo cual es atribuido a su larga vida media.

Se conoce que la principal fuente de N_2O es el suelo por procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación, contribuyendo con el 57% de las emisiones anuales (IPCC, 1997). Nitrificación es un proceso aeróbico de oxidación biológica del CH_4^+ a NO_2^- y NO_3^- , mientras que la desnitrificación un proceso anaeróbico en el cual NO_3^- o NO_2^- son reducidos a productos gaseosos de nitrógeno incluyendo al N_2O (Sozanska, 2002). Las principales variables que pueden alterar la emisión de este compuesto son la temperatura y el contenido de humedad del suelo. Con menores cantidades

de emisión, los procesos antropogénicos que también contribuyen a la emisión de N_2O son las aguas residuales, el uso de fertilizantes (lo cual estimula la emisión en suelos de plantación), el uso de combustibles fósiles (contribuyendo solo con un 2.17% de la emisión global de este compuesto), los procesos industriales y quema de biomasa.

De la misma forma que se ha incrementado la concentración del CO_2 , y CH_4 , la concentración de NO_2 en la atmósfera también se ha incrementado, de ~275ppb a mediados en 1750 a ~312 ppb en 1994 (Houghton, 1996). El ritmo de crecimiento fue estimado en 0.8 ± 0.2 ppb por año, de 1977 a 1988.

En la actualidad, mientras en ciudades como París y Los Angeles se han alcanzado niveles de 210 ppb, en el área metropolitana de Toronto Canadá se han reportado picos de 400 ppb (Finlayson-Pitts, 2000).

UNIDAD TEÓRICA

5

OBSERVACIONES DE CAMPO Y RESULTADOS**A. SITIO DE MEDICIÓN**

En el marco de este trabajo de maestría se llevaron acabo dos campañas de medición en los meses de Febrero a Abril de 2002 y 2003 en la zona centro de la Ciudad de México. El sitio se encuentra a unos cuantos metros de la estación de medición Merced del Sistema de Monitoreo Atmosférico del Gobierno del Distrito Federal a una latitud de $19^{\circ} 24' 27''$ N y una longitud de $99^{\circ} 7' 15''$ W, con 2240 metros sobre el nivel del mar, muy cerca del zócalo de la ciudad de México. Los equipos se instalaron sobre las azoteas de dos edificios de aproximadamente 20 m de altura, alcanzando una longitud de la trayectoria óptica de 426 m (figura 5.1).

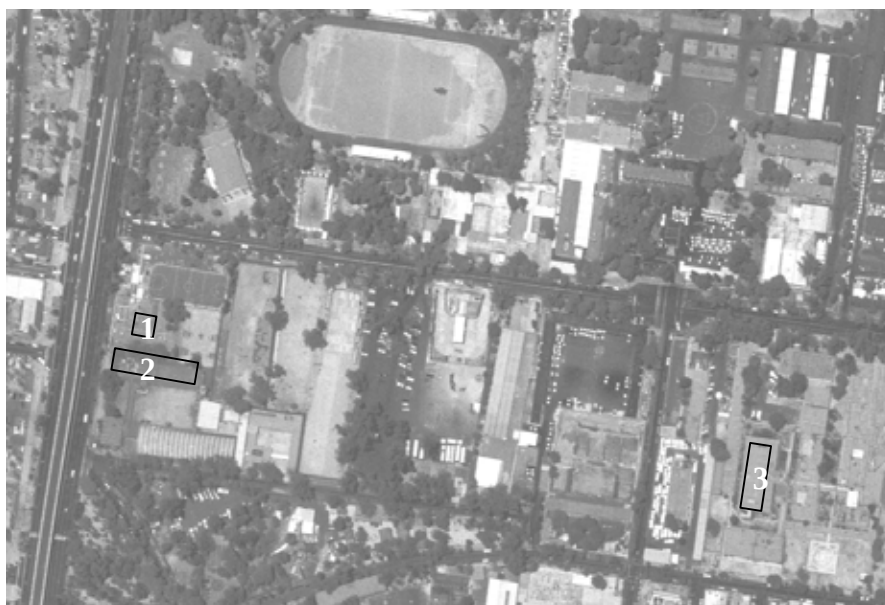


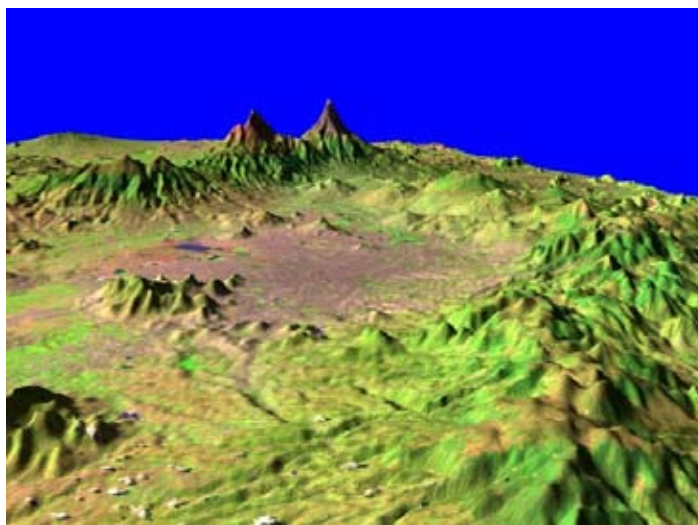
Figura 5.1 Localización de la zona de muestreo en donde; 1, es la zona de toma de muestra de la estación de monitoreo atmosférico de la RAMA "Merced"; 2, es la escuela secundaria Francisco Zarco en donde se instalaron tanto el telescopio emisor de FTIR, como el telescopio receptor de DOAS; 3, es el hospital Balbuena en donde se instalaron el telescopio receptor del FTIR y el emisor de DOAS.

La medición realizada por los equipos FTIR y DOAS (Opsis) se inició desde finales del mes de enero hasta principios del mes de mayo pero lamentablemente durante algunos días la medición continúa de estos no pudo ser posible debido a problemas de alineación, falta de energía eléctrica, limpieza de espejos y calentamiento del detector (en el caso de FTIR debido a la imposibilidad de accesar al telescopio receptor para enfriar el detector con nitrógeno líquido por ser requerimiento diario). Sin embargo, se escogieron 45 días que coincidieron en los dos años para realizar las comparaciones consideradas en el presente estudio. Los 45 días seleccionados abarcaron del 28 de enero al 10 de febrero, del 13 al 16 de febrero, el 25 de febrero, del 20 al 26 de marzo, el 5, 6 y 7 de abril, el 10 de abril, del 13 al 19 de abril y el 23 al 30 de abril.

B. ANÁLISIS METEOROLÓGICO DE LA CUENCA DE MÉXICO

El Valle de México es considerado como parte de una cuenca, la cual tiene una elevación promedio de 2,240 msnm y una superficie de 9,560 Km². La zona metropolitana esta constituida en parte por el Estado de México, el sur del Estado de Hidalgo, el sureste de Tlaxcala y el Distrito Federal.

Esta cuenca presenta valles íntermontañosos, mesetas y cañadas, así como terrenos semiplanos, en lo que alguna vez fueron los lagos de Texcoco, Xochimilco y Chalco. También se encuentran prominencias topográficas aisladas como el Cerro de la Estrella, el Peñón y el Cerro de Chapultepec, entre otros (figura 4.1).



Figura(5.2) Imagen satelital de la ZMCM NASA - (NASA, 1999)

La precipitación anual promedio del área es de 250 mm. La época de secas puede ser subdividida en dos: Seca-Caliente (marzo-mayo), en la cual predomina aire con características tropicales pero seco, y la época Seca-Fría (noviembre-febrero) cuyos rasgos meteorológicos la definen como aire

de tipo polar con bajo contenido de humedad. Lo antes mencionado, resulta de la posición geográfica particular donde se encuentra ubicado el país y el conjunto de montañas que conforman la rica variedad orográfica (CAM, 1998)

El clima de la cuenca de México es tropical. De acuerdo con una clasificación climática universal, es templado en su porción centro y sur, y seco de tipo estepa en la parte norte y oriente, donde las lluvias son deficitarias. Otra zona semiárida de la cuenca se encuentra enclavada en la zona centro oriente de la ciudad donde la lluvia anual varía entre los 400 y 500 mm, mientras que la temperatura anual oscila entre los 15 y 17°C. Esta relativa aridez se explica por la subsidencia del aire en el centro de la cuenca durante el día, originada por el desplazamiento de aire superficial en dirección cuesta arriba de las montañas (vientos de valle). Así durante la estación lluviosa, las nubes convectivas que se forman en el centro de la cuenca se ven parcialmente frenadas en su desarrollo vertical, y por tanto, un menor número de esas nubes se llega a precipitar ahí.

La circulación del aire en el valle es la impuesta por los contrastes térmicos que se originan durante el día por el asociamiento entre las laderas y la planicie lo que resulta en vientos que van hacia el perímetro del valle (vientos del valle), mientras que por la noche el flujo del aire es opuesto, es decir el aire frío de las partes altas de las laderas que rodean el valle baja por gravedad hacia el fondo de la planicie. Este vaivén se ve perturbado por las corrientes atmosféricas de escala regional que visitan la cuenca de México: Durante el periodo de secas (noviembre a abril), predominan los vientos secos del oeste (Jáuregui, 2000).

La siguiente discusión de meteorología esta limitada a los días julianos 28-41, 44-47, 56,79-85, 95-97, 100, 103-109, 113-120 (28 de enero-10 de febrero, 13 al 16 de febrero, 25 de febrero, 20 al 26 de marzo, 5 al 7 de abril, 10 de abril, 13 al 19 de abril, 23 al 30 de abril) de los años 2002 y 2003, los cuales corresponden a los días elegidos para el análisis estadístico de concentraciones de gases.

El perfil diurno de la velocidad de viento durante las campañas Febrero-Mayo 2002 y Febrero- Abril 2003 se caracterizó por un máximo de velocidad a las 3:30 pm (figura 5.3). En la roza de frecuencias de la figura 5.3 así como en los histogramas de frecuencias de las figuras 5.6 y 5.7 se observa claramente que la dirección de viento predominantes en los meses febrero, marzo y abril, para 2002 fue NE y NO, mientras que para 2003 la dirección predominante fue el NE.

La velocidad promedio del viento en 2002 fue de 1.73 m/s, y en 2003 de 1.67 m/s, lo cual no representa un cambio significativo de velocidad de viento entre ambos periodos de observación, ver histograma de frecuencia figura 5.5 y 5.6.

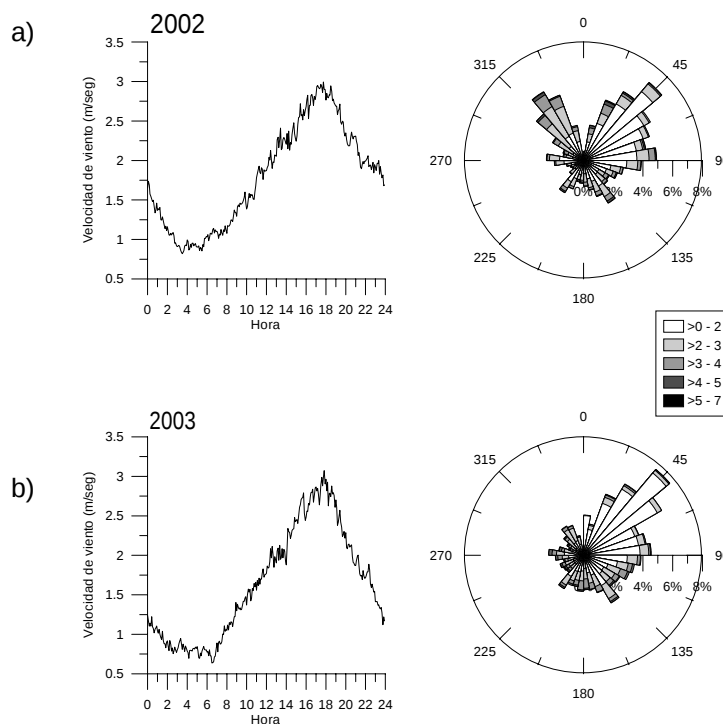
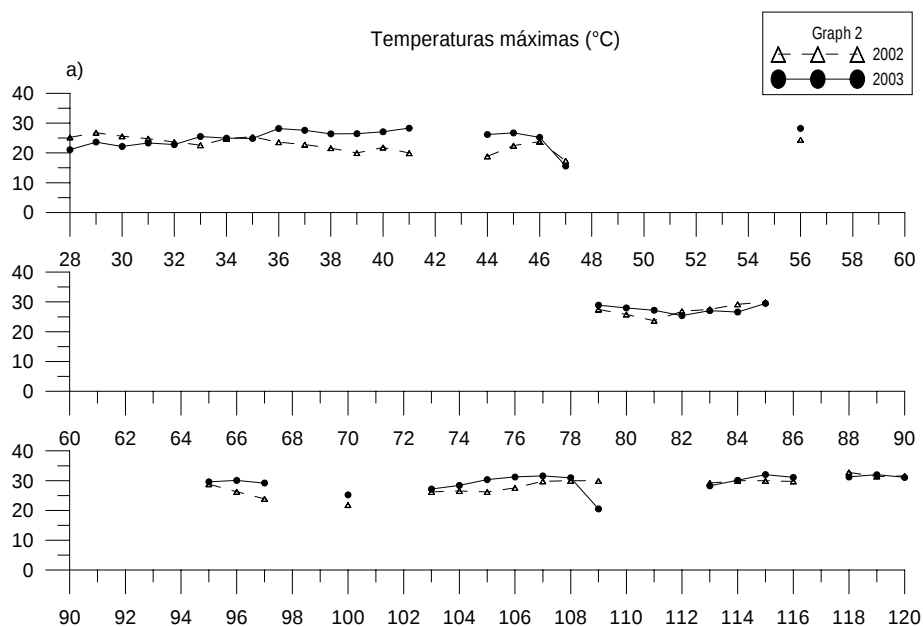


Figura 5.3 Perfil diario de la velocidad de viento y rosa de porcentaje de frecuencia de velocidad de vientos en función de su dirección para la campaña a) Febrero-Abril 2002 y b) campaña Febrero-Abril 2003 (Datos de RAMA).

El promedio de las temperaturas máximas en el 2002 fue de 25.3°C mientras que en el 2003 fue de 26.6°C, El promedio de las temperaturas mínimas para estos mismos periodos fueron de 10.9 y 11.9 °C, respectivamente (figura 5.4). En la siguiente serie de tiempo se muestran los máximos y mínimos de temperatura registrados en el periodo de estudio de ambas campañas.



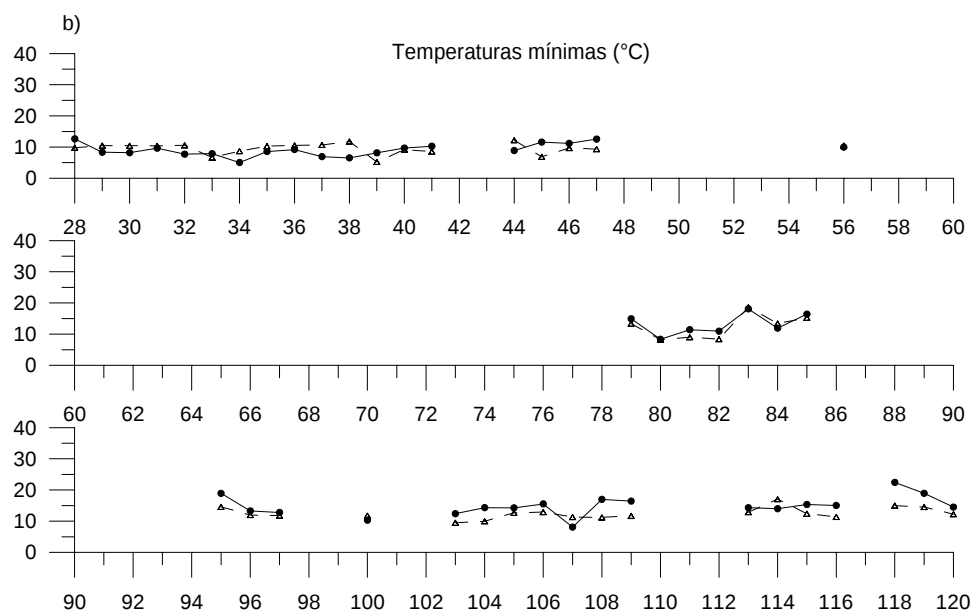


Figura 5.4 Serie de tiempo de a) máximos y b) mínimos de temperatura para las campañas Febrero-Abril 2002 y Febrero-Abril 2003 (Datos de RAMA).

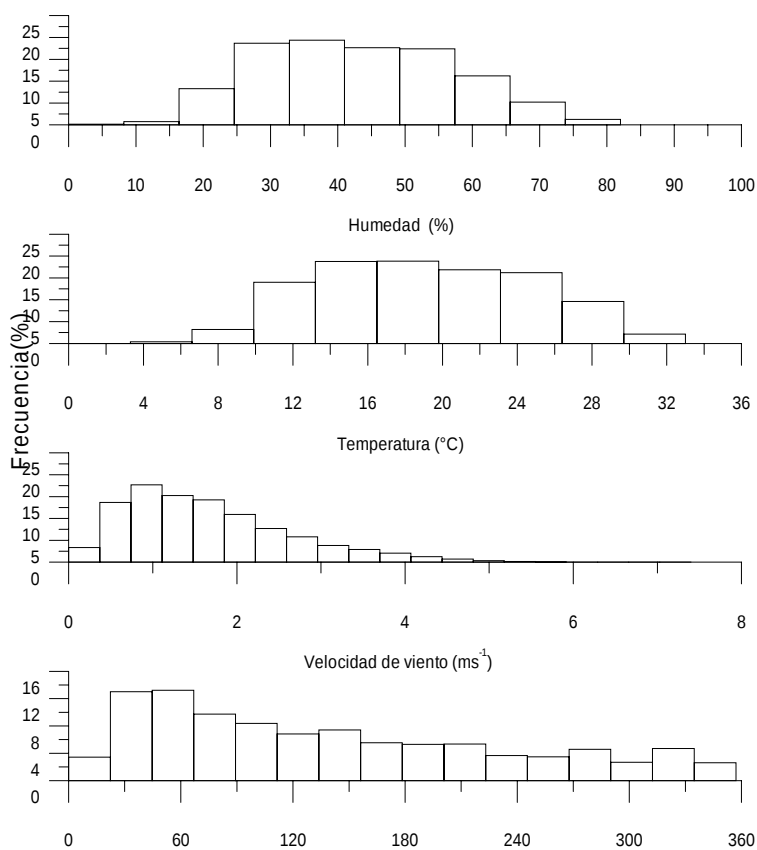


Figura 5.5 Histograma de frecuencia de parámetros meteorológicos durante la campaña Febrero-Abril 2002. Los intervalos para la humedad relativa, temperatura, dirección de viento y velocidad de viento son de 9%, 3.3°C, 22.5° y 0.5 ms⁻¹, respectivamente (Datos de RAMA).

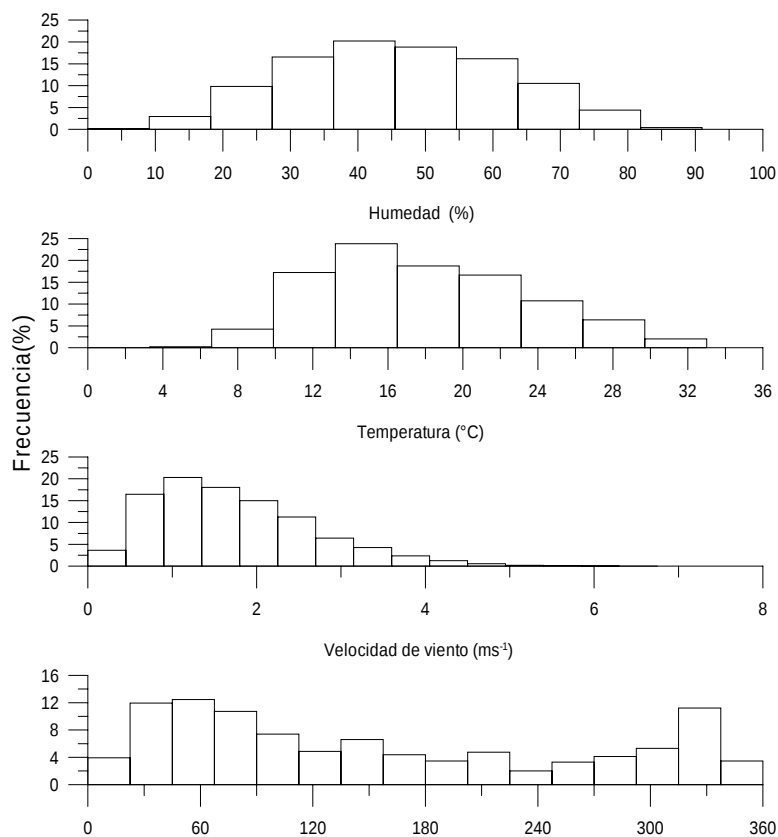


Figura 5.6 Histograma de frecuencia de parámetros meteorológicos durante la campaña Febrero-Abril 2003. Los intervalos para la humedad relativa, temperatura, dirección de viento y velocidad de viento son de 9%, 3.3°C, 22.5° y 0.5 ms⁻¹, respectivamente (Datos de RAMA).

C. RESULTADOS

1. Series de tiempo

La figura 5.7 muestra las series de tiempo de ozono de 45 días elegidos durante nuestra campaña de estudio correspondientes a los años 2002 y 2003. Durante la campaña 2002 las concentraciones máximas de ozono oscilaron entre 87 y 243 ppb. La concentración mas alta se registró el día 19 de marzo (día juliano 109) siendo este un día despejado, con una temperatura máxima de 30 °C y la concentración más baja ocurrió el día 1 de febrero (día juliano 32), el cual fue un día medio nublado con una temperatura máxima de 24°C. Durante la campaña de 2003 el rango de las concentraciones máximas estuvo entre 95 ppb y 219 ppb. El máximo se observó el día 4 de febrero (día juliano 35) y el mínimo el día 15 de febrero (día juliano 46), ambos siendo días despejados.

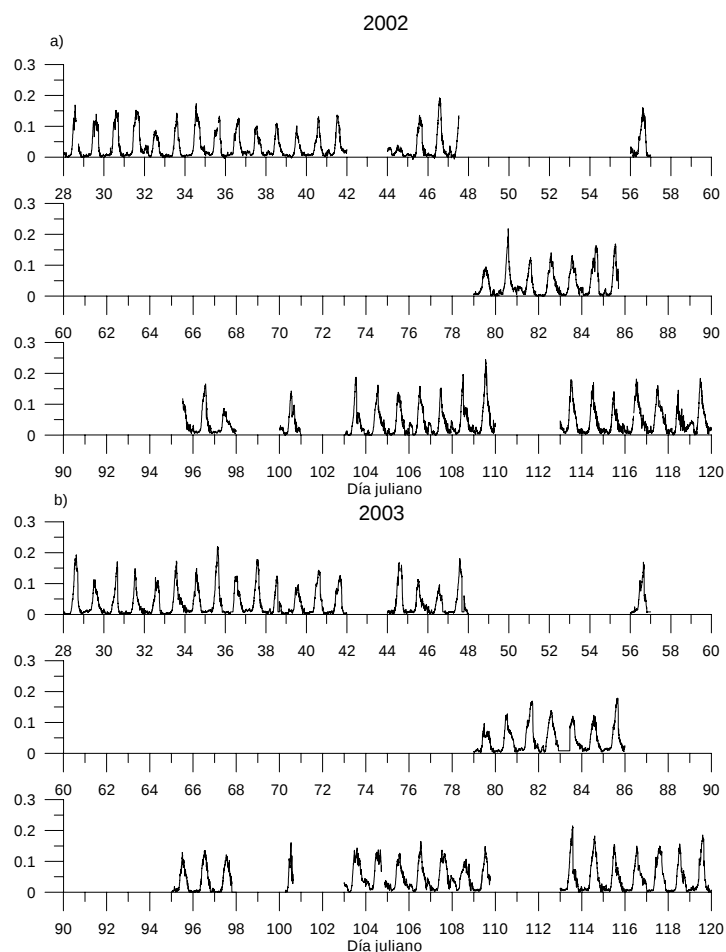


Figura 5.7 Serie de tiempo de O_3 durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de FTIR).

La figura 5.8 muestra las series de tiempo del CO en las que se aprecian eventos de altas concentraciones que llegan a superar los 11 ppm, lo cual es extremadamente alto. El rango de concentraciones máximas de CO en el periodo de estudio 2002 osciló entre 1.9 y 13.3 ppm; en el 2003 éste disminuyó a 1.6 y 11.6 ppm.

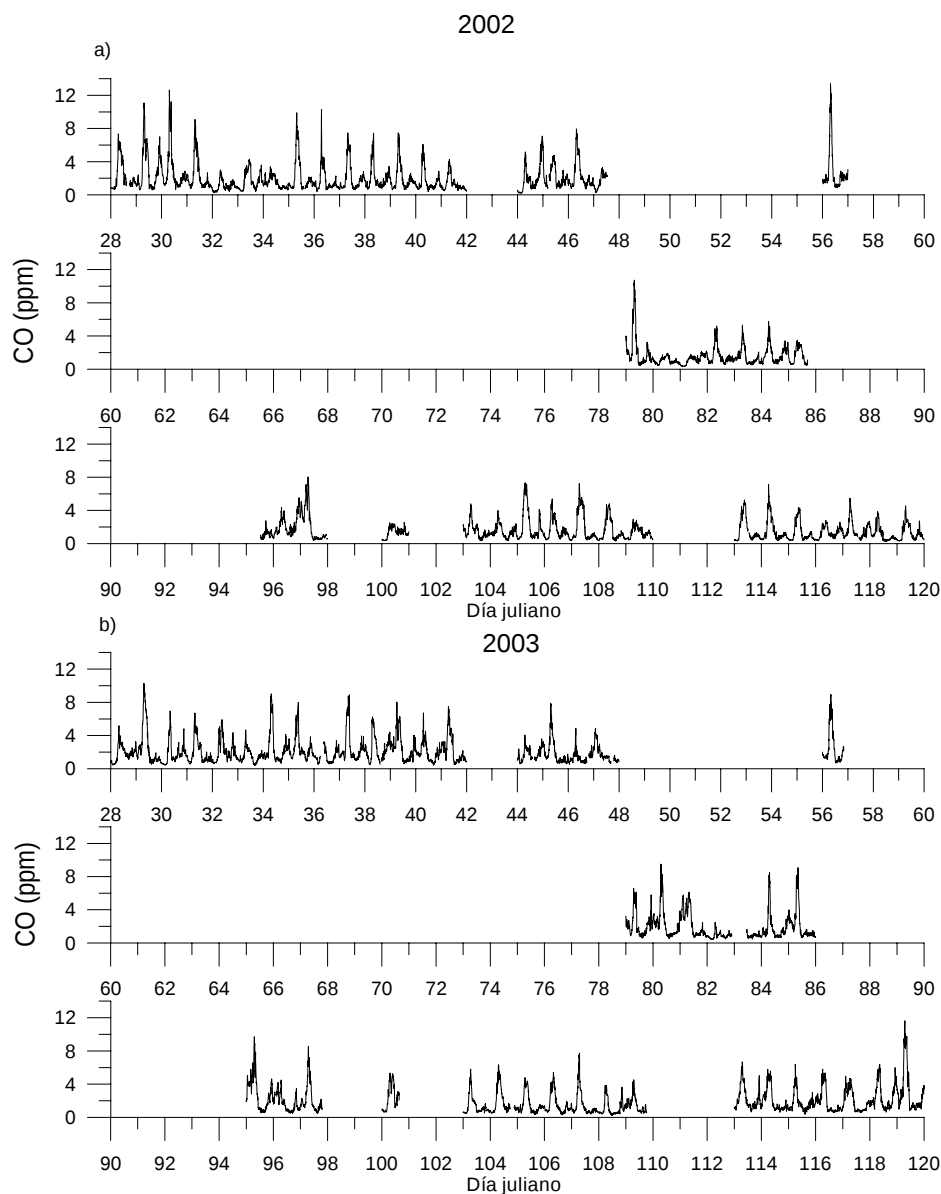


Figura 5.8 Serie de tiempo de CO durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de FTIR).

La figura 5.9 muestra las series de tiempo del metano registradas durante las campañas 2002 y 2003. En estas se pueden notar eventos de concentración excesivamente altos los cuales ascendieron hasta 34 ppm de concentración como el del día 28 de abril (día juliano 118) de 2002 o el del día 14 de febrero (día juliano 45) del 2003.

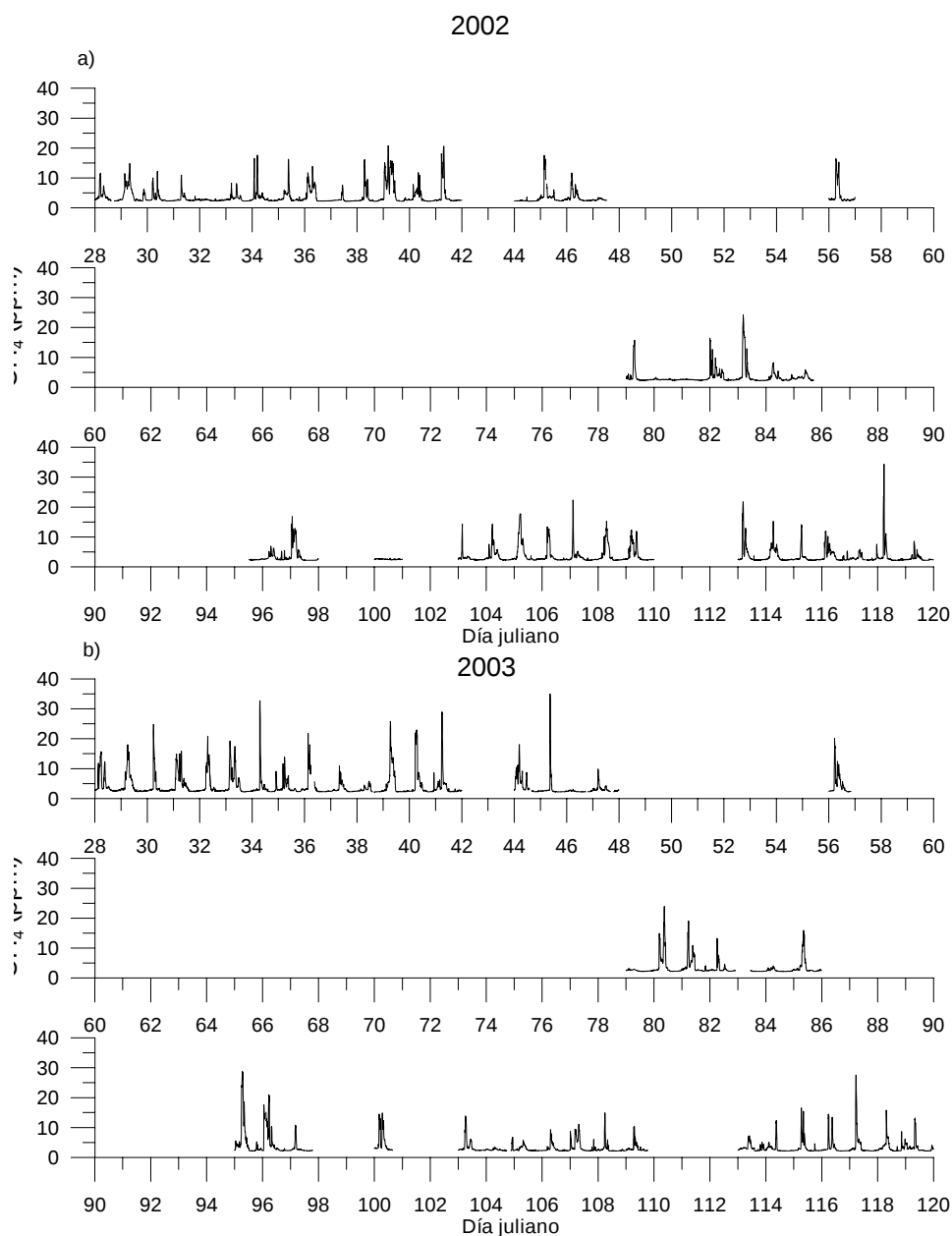


Figura 5.9 Serie de tiempo de CH_4 durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de FTIR).

En las series de tiempo del NO (figura 5.10) destacan los días 25 de febrero (día juliano 56) de ambos años, puesto que en este día se presentaron los niveles mas altos de concentración de NO que correspondieron a 550.8 y 457.0 ppb en el 2002 y 2003, respectivamente. El promedio de este gas traza en el 2002 fue de 225 ppb mientras que en el 2003 este fue de 264 ppb.

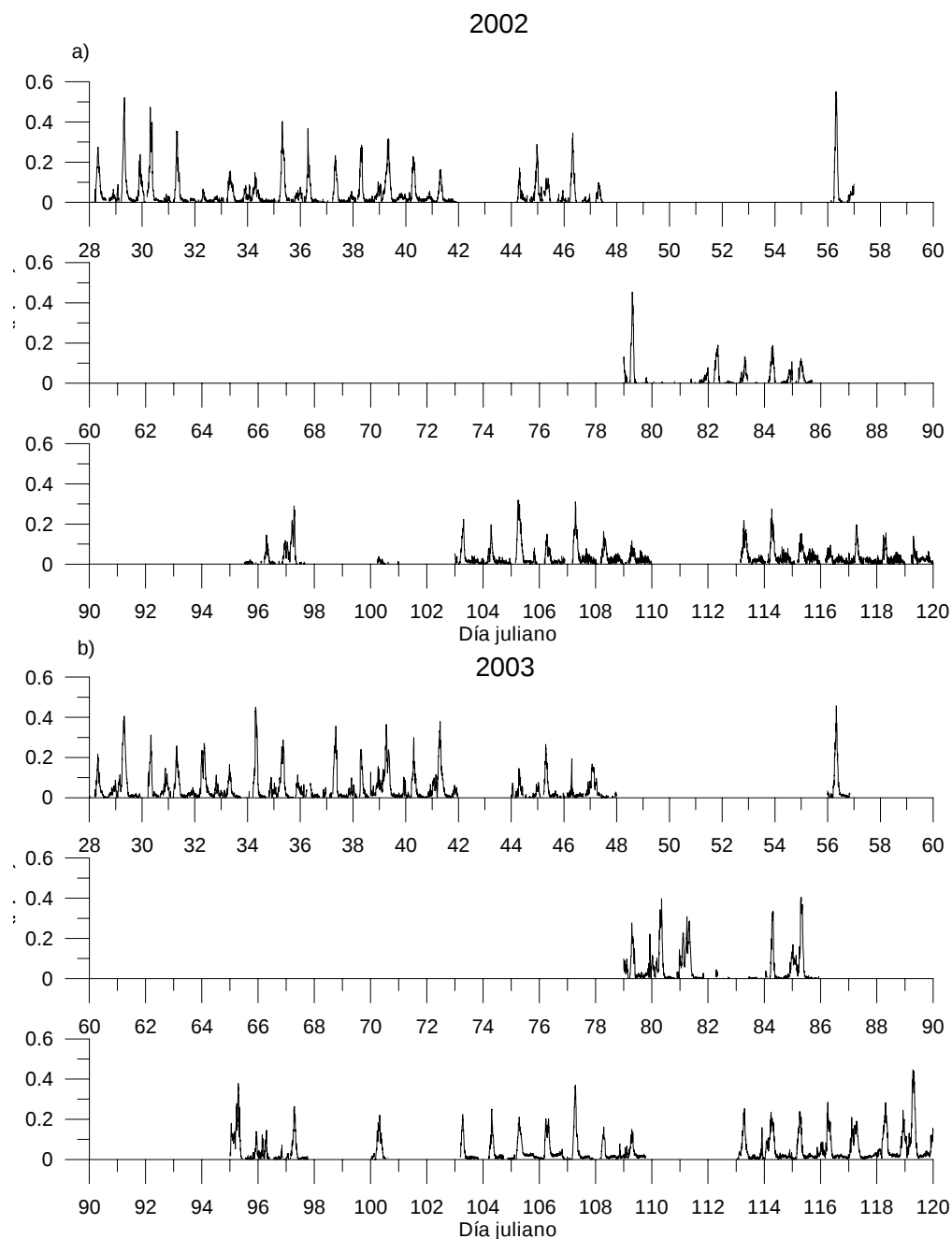


Figura 5.10 Serie de tiempo de NO durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de FTIR).

De la misma forma, el incremento observado en la concentración registrada de NO se observó también para el NO₂ compuesto que esta ligado a la fracción de NO en una proporción de 1 a 30% (Finlayson-Pitts, 2000). La serie de tiempo correspondiente a este compuesto (figura 5.11) fue registrada por el equipo DOAS-OPSIS que por sus características es capaz de monitorear este gas traza con mayor sensibilidad que el FTIR. El valor de concentración máxima de NO₂ en la campaña 2003 se registró el día 29 de abril alcanzando una concentración de 194 ppb y el promedio de este gas fue de 39 ppb. Discriminando datos erróneos de la serie de tiempo de 2002, se logró obtener un valor de concentración promedio de 29 ppb lo cual significa que la concentración de NO₂ también fue superior en el año 2003 con respecto al la del año 2002 durante nuestro periodo de estudio.

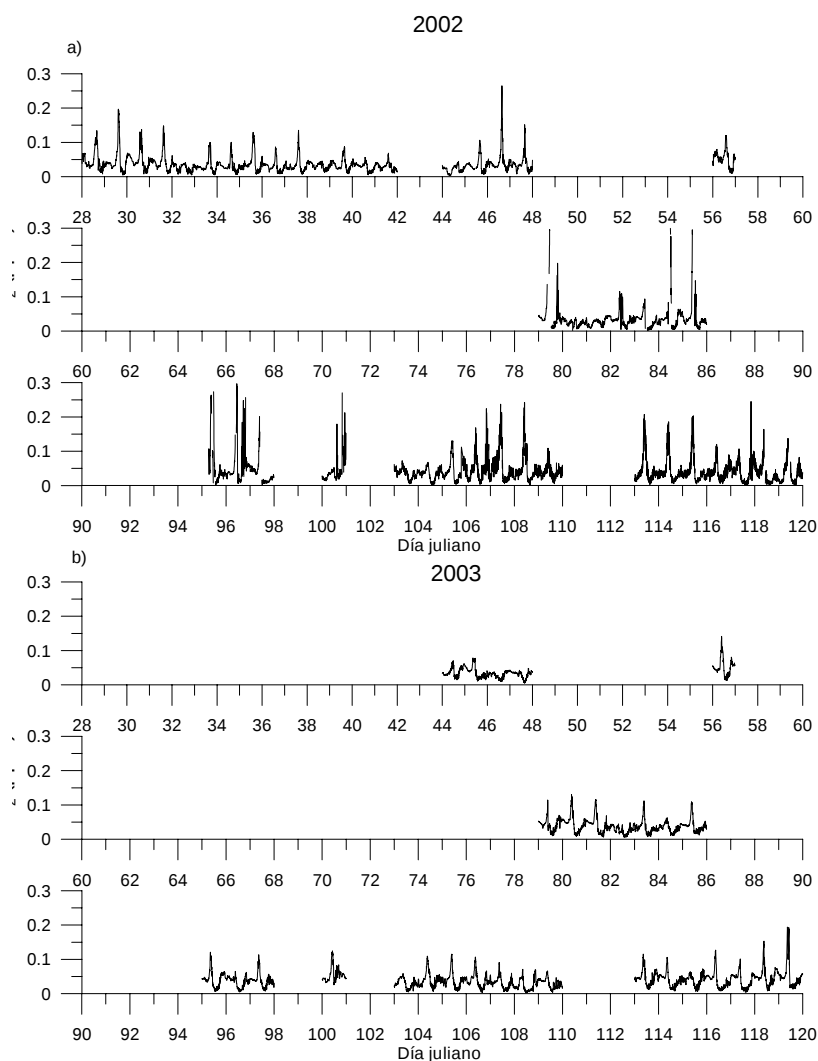


Figura 5.11 Serie de tiempo de NO₂ durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de DOAS-OPSIS).

La figura 5.12 muestra las series de tiempo del SO_2 en las cuales se observó que en ocasiones algunos picos de SO_2 son de muy alta concentración, por ejemplo, el 8 de febrero del año 2002 (día juliano 39) se registro una concentración de 237 ppb y el 2 de febrero de 2003 (día juliano 33) se registró una concentración de 238.7 ppb (figura 4.38).

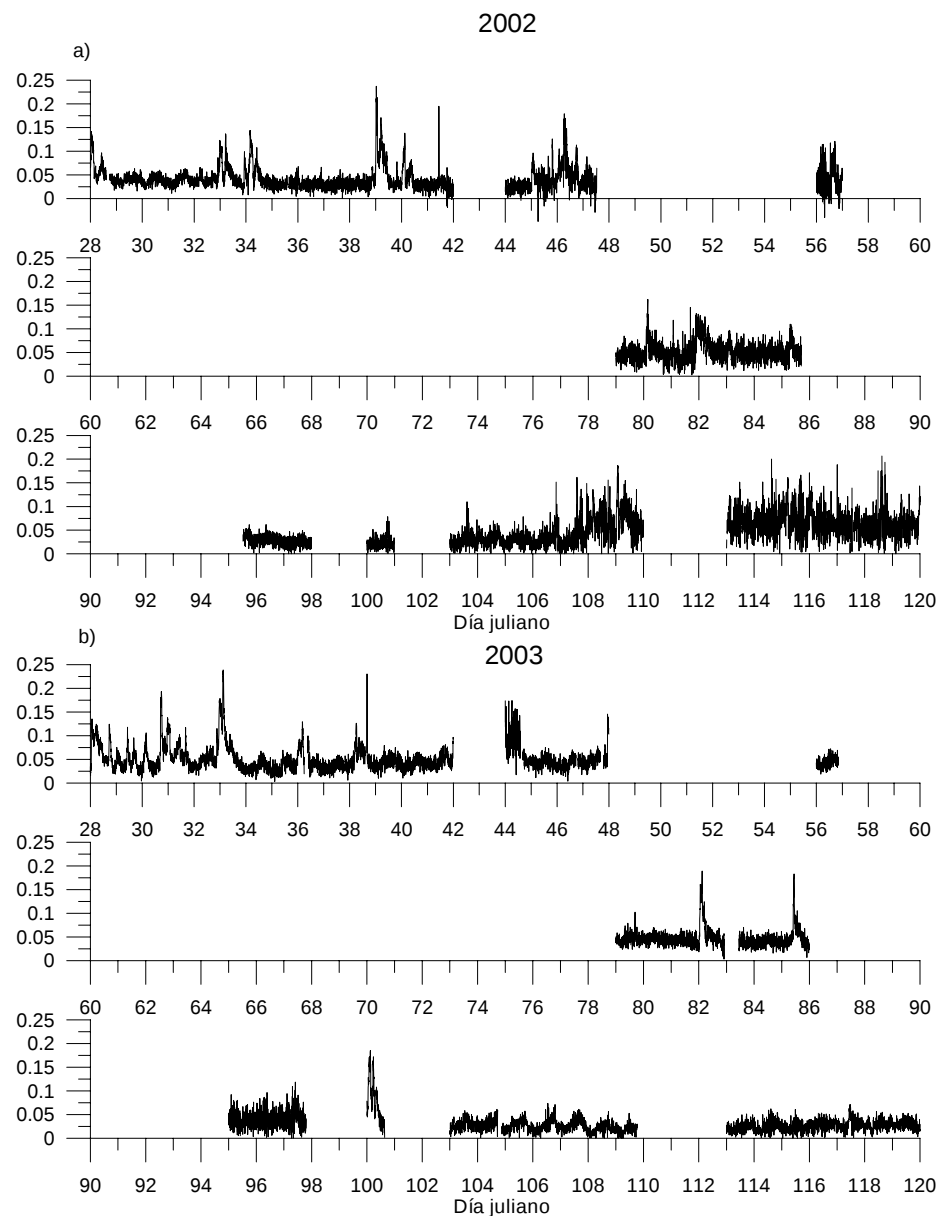


Figura 5.12 Serie de tiempo de SO_2 durante las campañas de Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003 para los días elegidos en el estudio (Datos de FTIR).

El promedio de las concentraciones máximas de formaldehído en el periodo de estudio 2002 y 2003 fue de 24 ppb. . En el periodo de estudio 2002 la concentración mas alta se registró el día 29 de enero (día juliano 29) y la concentración más baja ocurrió el día 5 de abril (día juliano 95). Durante la campaña de 2003 el rango de las concentraciones máximas estuvo entre 9 ppb y 39 ppb. La concentración máxima se registro el día 29 de abril (día juliano 119) y la mínima se el día el día 18 de abril (día juliano 108).

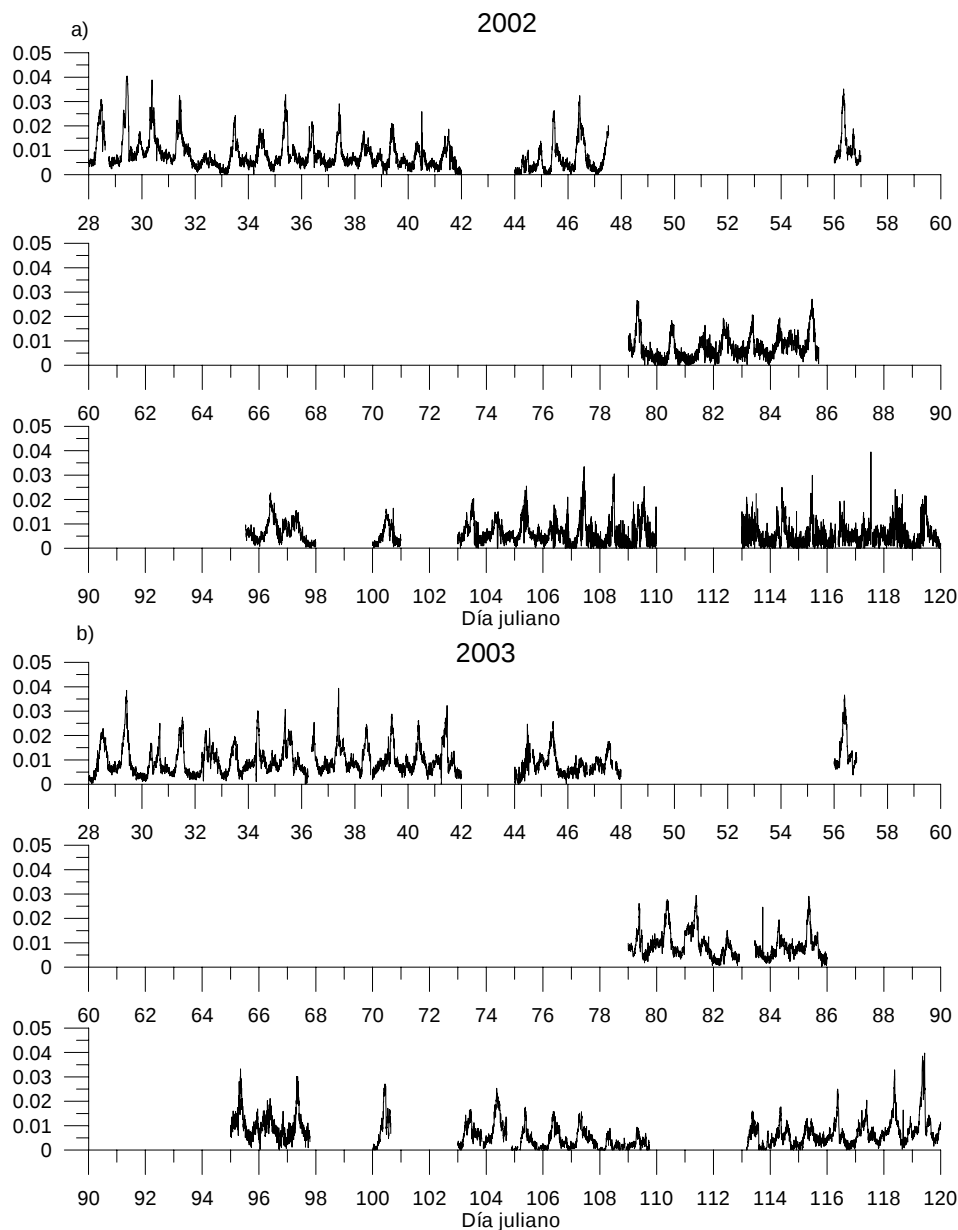


Figura 5.13 Serie de tiempo de HCHO durante la campaña a) Febrero-Abril 2002 y b) campaña Febrero-Abril 2003 de los días elegidos para el estudio, (Datos de FTIR).

Los niveles máximos de concentración del óxido nitroso registrados en la serie de tiempo de la figura 5.14 durante la campaña 2002 y 2003 superaron los 320 ppb en todos los días, llegando incluso a valores de 365 ppb el día 29 de febrero de 2002 y a 368 ppb el día 5 de abril de 2003. Valores tan altos de concentración de este compuesto sólo han sido reportados en ciudades como Toronto, Canadá.

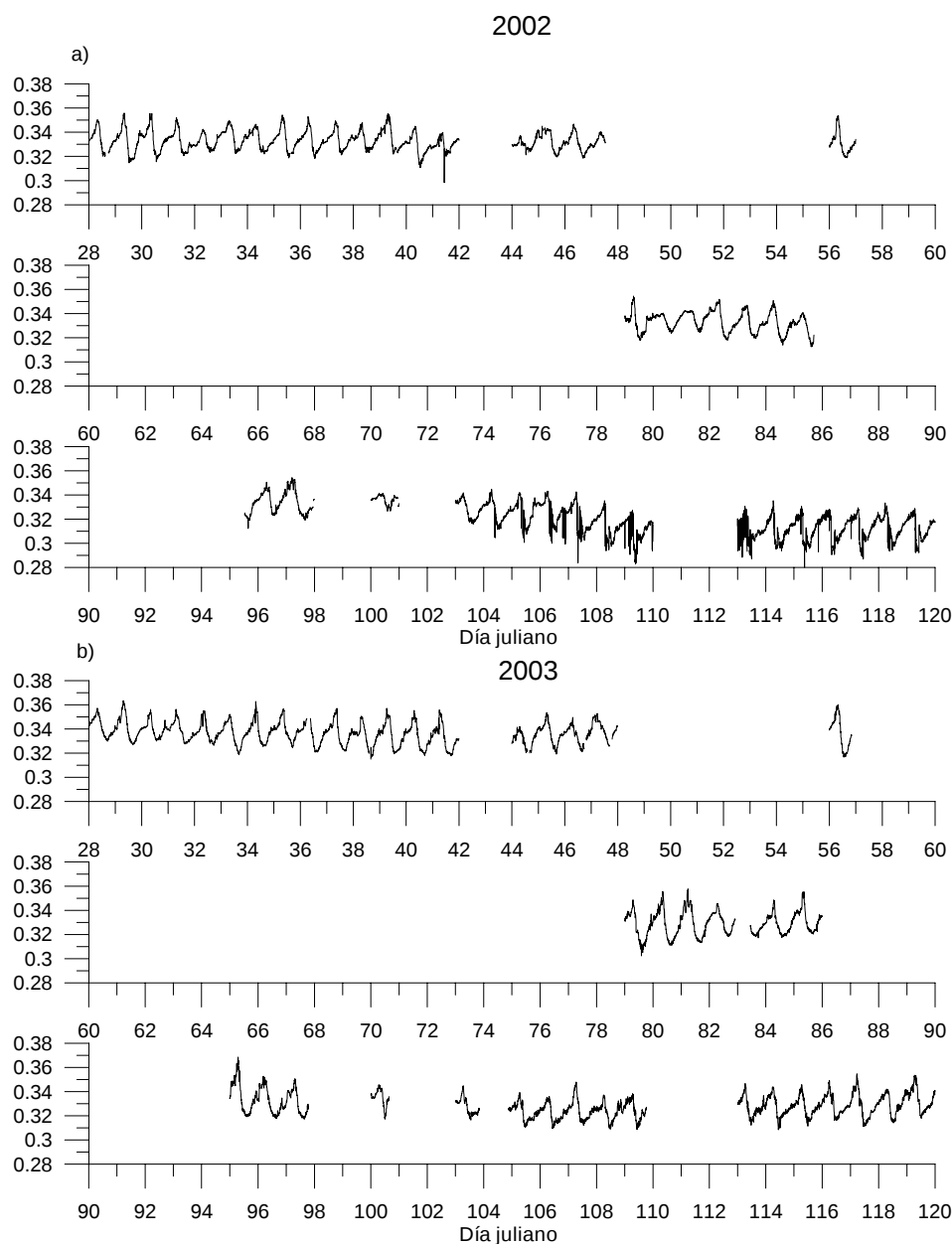


Figura 5.14 a) Serie de tiempo de N_2O durante la campaña a) Febrero-Abril 2002 y b) campaña Febrero-Abril 2003 de los días elegidos para el estudio, (Datos de FTIR).

2. Perfiles diurnos

El promedio de las concentraciones máximas de ozono para el periodo considerado fue de 148 ppb en el 2002 y 147 ppb en el 2003, lo cual significa que los niveles de ozono fueron comparables durante los dos años. El patrón diurno observado durante ambas campañas (figura 5.15) estuvo directamente ligado a la fotólisis del dióxido de nitrógeno producido antropogénicamente y a los compuestos orgánicos volátiles.

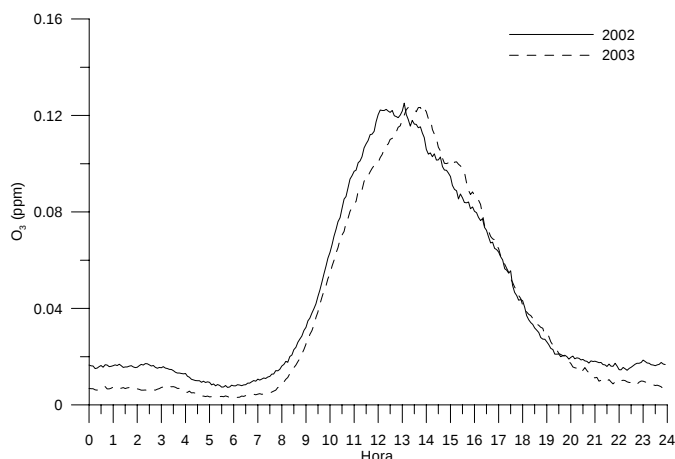


Figura 5.15 Perfil diurno de O_3 campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

El promedio de concentración máxima de CO correspondiente al periodo de estudio 2002 fue de 6.0 ppm mientras que en el periodo de estudio 2003 este fue de 6.5, lo cual corresponde a un incremento de 8% en las concentraciones máximas registradas durante el periodo de estudio. En la figura 5.16 correspondiente al perfil diurno de concentración de CO, se observa un patrón de comportamiento dominado por dos picos diarios (mañana y tarde) estando estos asociados a actividades relacionadas con el transporte a gasolina.

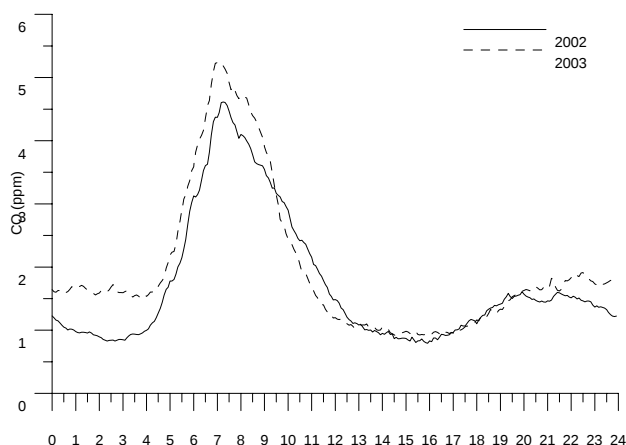


Figura 5.16 Perfil diurno de CO campaña Febrero-Abril 2002 y 2003 (Datos de FTIR).

El promedio de concentraciones para el periodo de estudio 2002 fue de 3.6 ppm. Durante el periodo de estudio 2003 fue de 3.7 ppm lo que significa que la concentración registrada en el periodo de estudio 2002 con respecto a la concentración registrada para este mismo periodo en el 2003 fue comparable en los dos años (ver figura 5.17). El pico máximo de la curva aparece ~1 hora más tarde en el 2003.

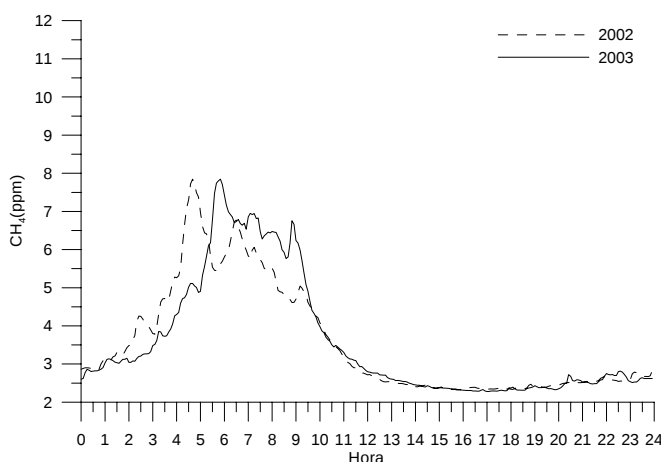


Figura 5.17 Perfil diario de CH_4 campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

Las concentraciones máximas de NO registradas en el 2003 fueron superiores en un 20.3% a las registradas en 2002 (figura 5.18). Cabe destacar que de igual forma el promedio de concentración del NO_2 medido por DOAS-OPSIS durante la campaña 2003 fue 1.5% superior a la concentración registrada para el mismo periodo en 2002.

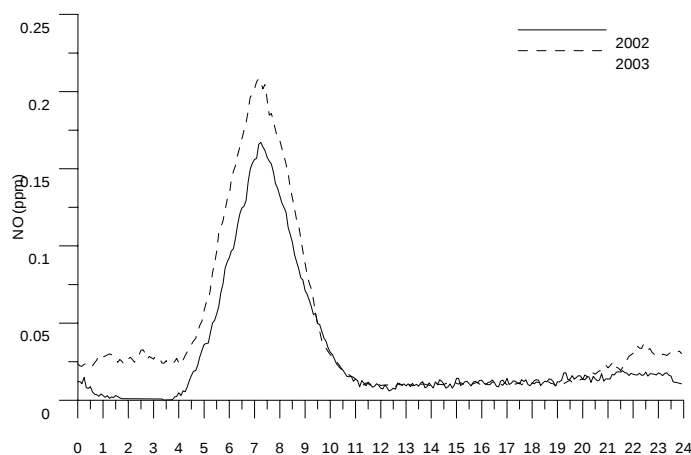


Figura 5.18 Perfil diario de NO durante la campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

Según las series de tiempo de SO_2 registradas en el periodo de estudio 2002 la concentración promedio fue de 16 ppb mientras que en 2003 esta fue de 18 ppb. Los datos presentados en la figura 4.19 fueron registrados por la RAMA.

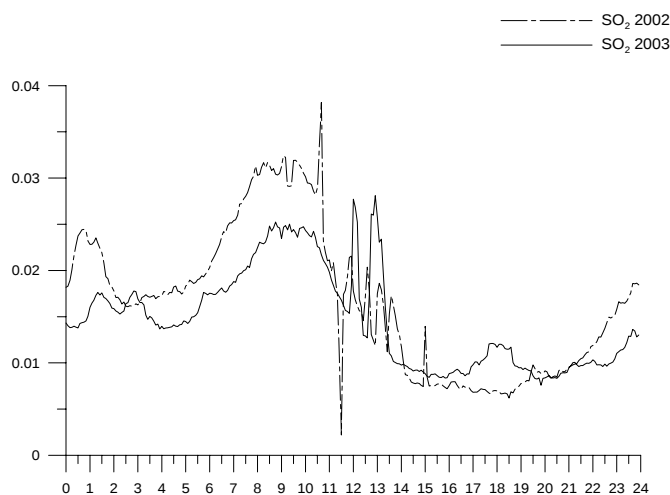


Figura 5.19 Perfil diario de SO_2 campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos RAMA).

El patrón diario del formaldehído observado durante ambas campañas estuvo ligado al uso de automotores y a la degradación fotoquímica de los hidrocarburos presentes en la atmósfera lo (ver figura 5.15). El comportamiento de este compuesto durante la campaña 2003 se caracterizó por el incremento continuo de la concentración en una tasa de 2.2 ppb/hr que se prolongó hasta las 8 a.m. (figura 5.20), a partir de este punto el gradiente de concentración se invirtió decayendo a razón de 3.6 ppb/hr hasta las 3 p.m., observándose nuevamente el incremento de concentración continuo hasta el día siguiente.

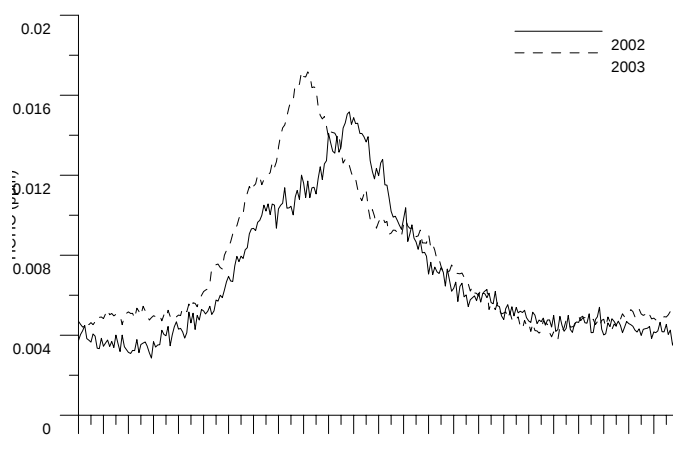


Figura 5.20 Perfil diario de HCHO campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

El promedio de las concentraciones máximas de óxido nitroso (N_2O) durante la campaña 2002 fue de 34 ppb y en el año 2003 fue de 35 ppb. Aunque el incremento en la concentración de este gas

de efecto invernadero no fue muy grande en el perfil diurno de la figura 5.21 es evidente el proceso de acumulación de este compuesto en los años consecutivos

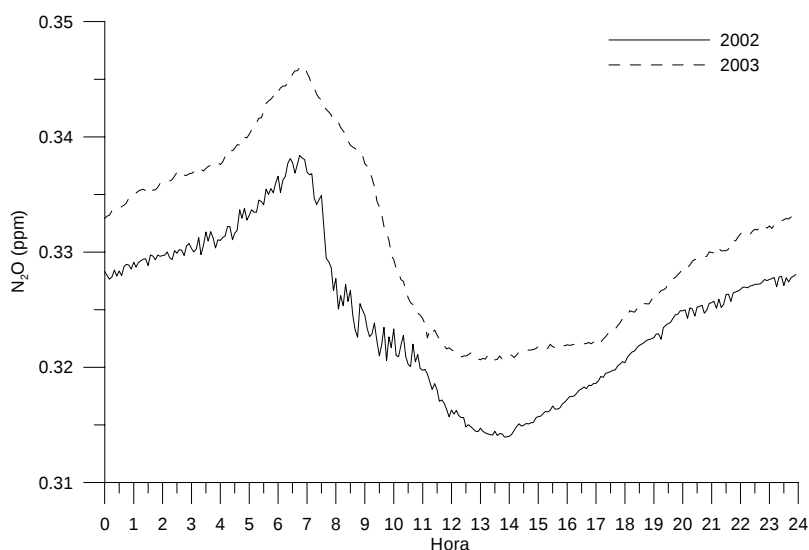
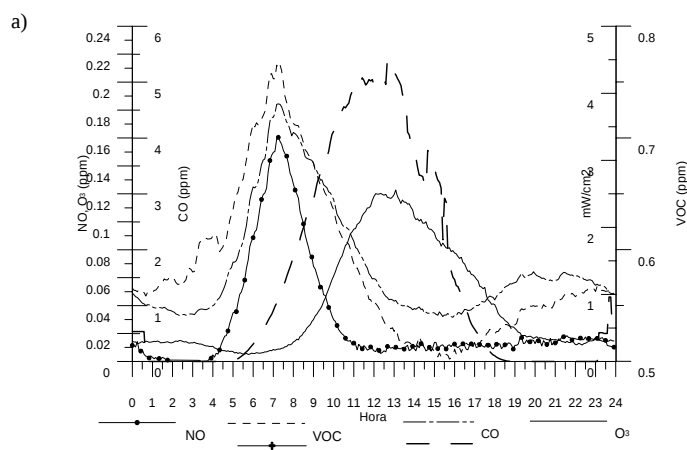


Figura 5.21 Perfil diurno de N_2O campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

Ciertas características reproducibles en los perfiles de concentración con respecto al tiempo para los agentes contaminadores son observadas en aire contaminado. La figura 5.22 es un ejemplo, muestra el perfil diurno de concentración del oxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), compuestos orgánicos volátiles (VOC's), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3) y radiación (UVA), en la ciudad de México (medidos por la técnica FTIR a excepción del NO_2 el cual fue medido por DOAS-OPSIS). Como es conocido, por la mañana los niveles de NO, VOC's y CO suben hasta alcanzar su máximo aproximadamente a las 7:35 a.m., subsecuentemente como se puede apreciar en el gráfico el nivel de NO_2 llega a su máximo matutino hasta que aparece la radiación solar y entonces el nivel de O_3 que era relativamente bajo por la mañana alcanza su concentración máxima aproximadamente a la 1:30 p.m.



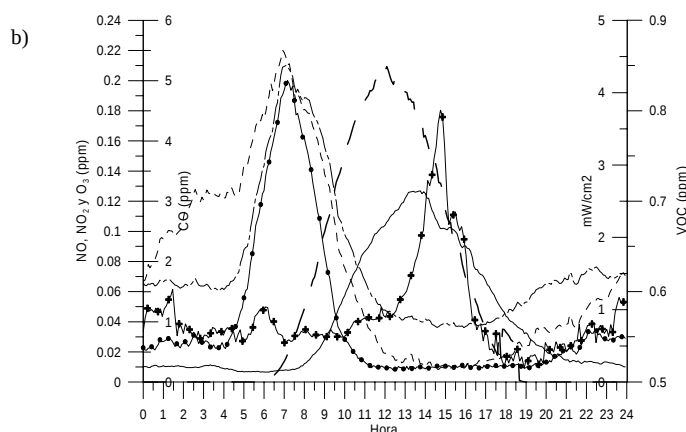


Figura 5.22 Perfil diario de NO, VOC, CO, O₃, NO₂, UVA campaña a) Febrero - Abril 2002 b) Febrero - Abril 2003 (Datos FTIR y DOAS-OPSIS (NO₂)).

3. Análisis de resultados

Ozono

En las mediciones de ozono realizadas por el equipo DOAS-OPSIS® se obtuvo un coeficiente de exactitud $R^2=0.99$ con respecto a las mediciones reportadas por FTIR, lo cual nos da una confianza mayor en el análisis de resultados que presentaremos a continuación. La figura 5.23a y 5.23b muestran un segmento de la serie de tiempo de la campaña 2003 y una curva de correlación de ambas técnicas en donde es notoria la correlación de las concentraciones. Cabe mencionar que la respuesta del DOAS fue calibrada con base al FTIR siguiendo la calibración descrita en el capítulo (3G.2).

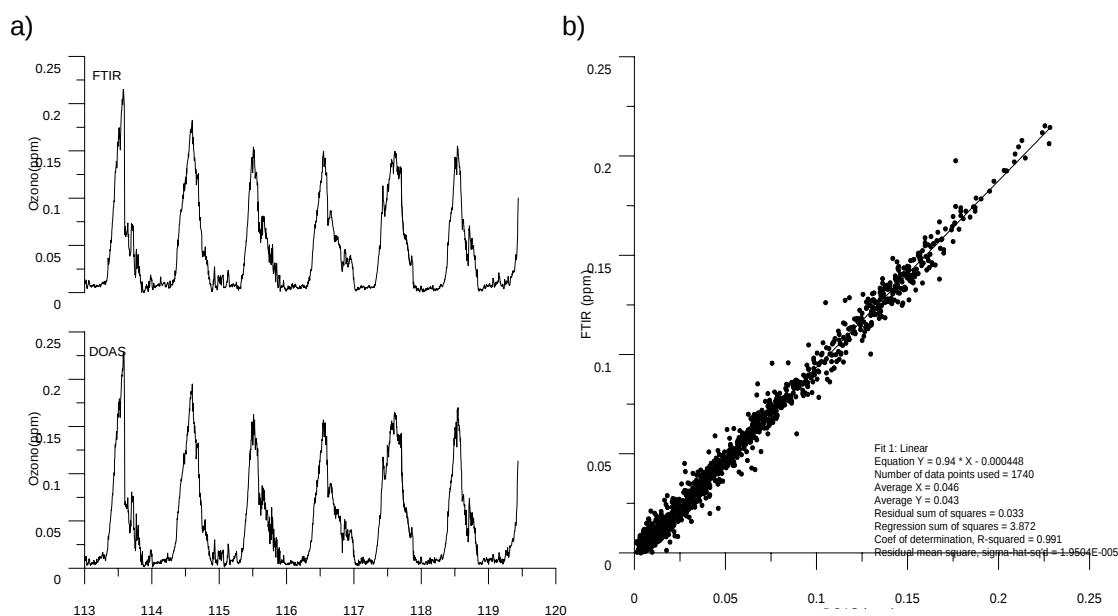


Figura 5.23 a) Serie de tiempo de O₃ campaña Febrero-Abril 2003 b) Correlación de O₃ entre FTIR Y DOAS, campaña Febrero-Abril 2003(Datos FTIR y DOAS).

De acuerdo con las concentraciones medidas por FTIR, durante los días elegidos para la campaña de 2002, se calculó que el tiempo de concentración promedio por encima de 110 ppb fue de 2 horas con 26 minutos en promedio por día, mientras que en la campaña 2003 el tiempo promedio fue de 2 horas con 45 minutos (figura 5.24).

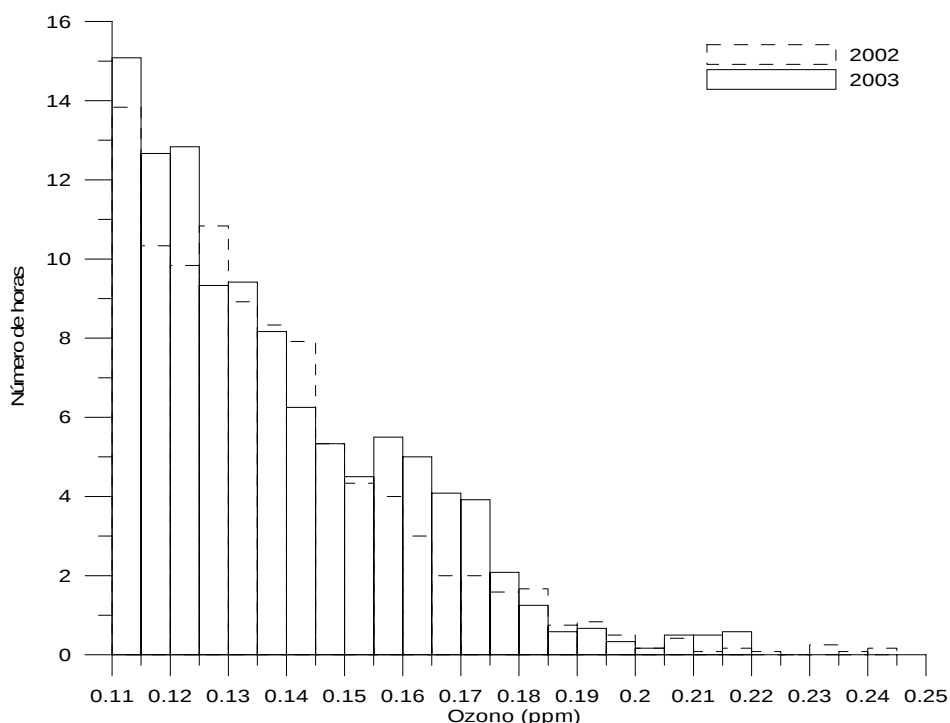


Figura 5.24 Histograma de frecuencia de O₃. Campaña Febrero-Abril 2002-3 (Datos de FTIR)

Según los datos reportados por FTIR, el 97% de los días se rebasó una concentración de 110 ppb por un periodo mínimo de una hora (NOM-020-SSA1-1993) durante la campaña 2002 y en la campaña 2003 este porcentaje fue del 98%.

Las horas de alta concentración, calculadas a partir de los datos generados por RAMA indican que el tiempo promedio en el cual la concentración fue superior a 110 ppb de ozono fue de tan solo 1 hora con 59 minutos durante la campaña 2002 y de 1 hora con 27 minutos durante la campaña 2003, lo cual difiere por mucho con el resultado obtenido a partir de los datos de FTIR. En la siguiente figura es posible observar esta diferencia temporal a través de los polígonos de frecuencia graficados a partir de los datos de FTIR y RAMA para las campañas de 2002 y 2003 (figura 5.25).

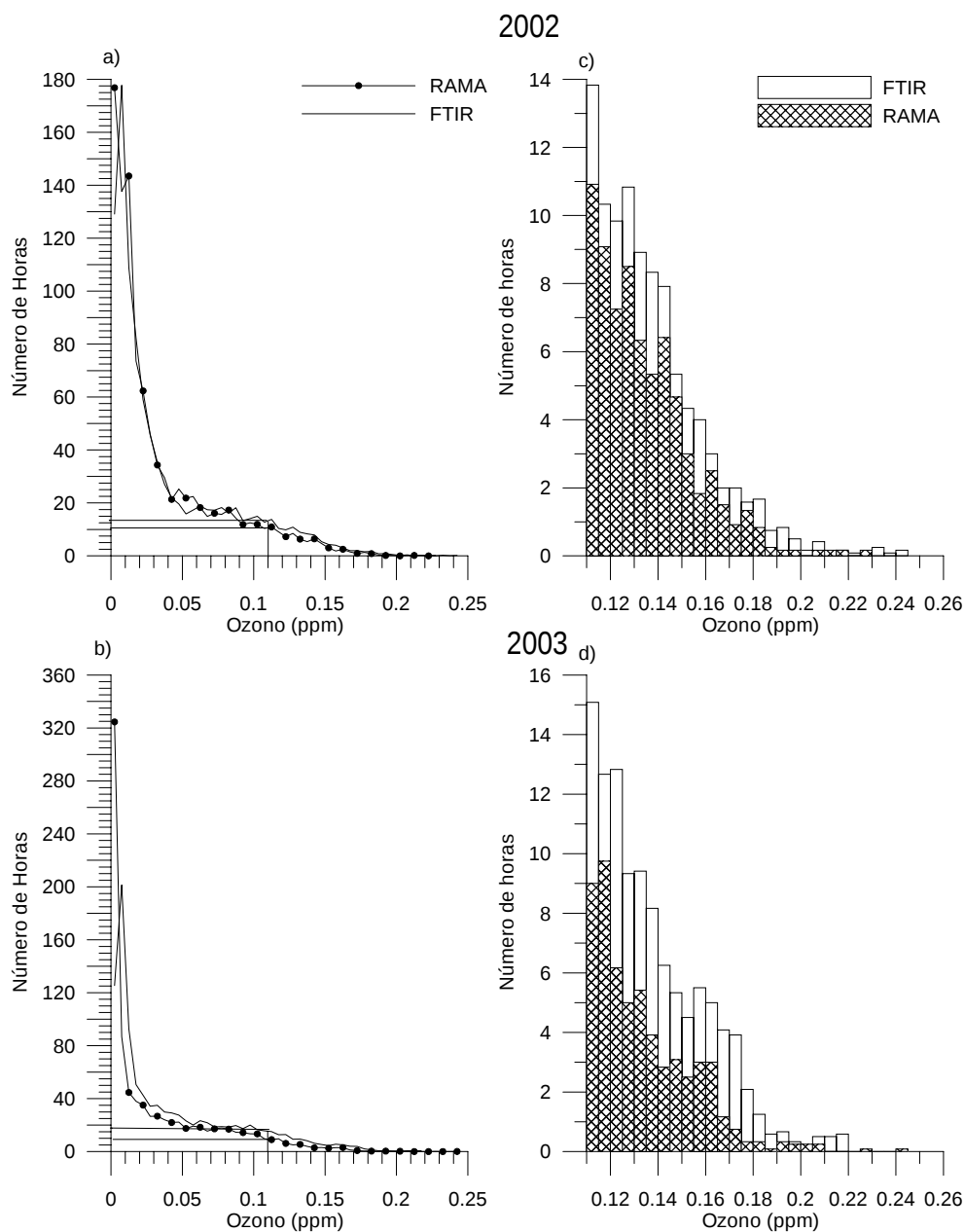


Figura 5.25 a) Polígono de frecuencia campaña Febrero-Abril 2002, b) Polígono de frecuencia campaña Febrero-Abril 2003, c) histograma de frecuencia campaña Febrero-Abril 2002, d) histograma de frecuencia campaña Febrero-Abril 2003. (Datos de FTIR y RAMA)

La diferencia en el número de horas que fueron superiores a 110 ppb calculadas a partir de los datos registrados FTIR y RAMA fue de 38.5 y 66.8 horas durante la campaña 2002 y 2003, respectivamente (figura 5.25c y 5.25d). Inicialmente se pensaba que esta diferencia se debía a la colocación geográfica de la toma de muestra de la estación de la RAMA, pero como se muestra en la figura 5.26, no existe una dirección de viento predominante en la cual se presente una discrepancia significativa entre los datos.

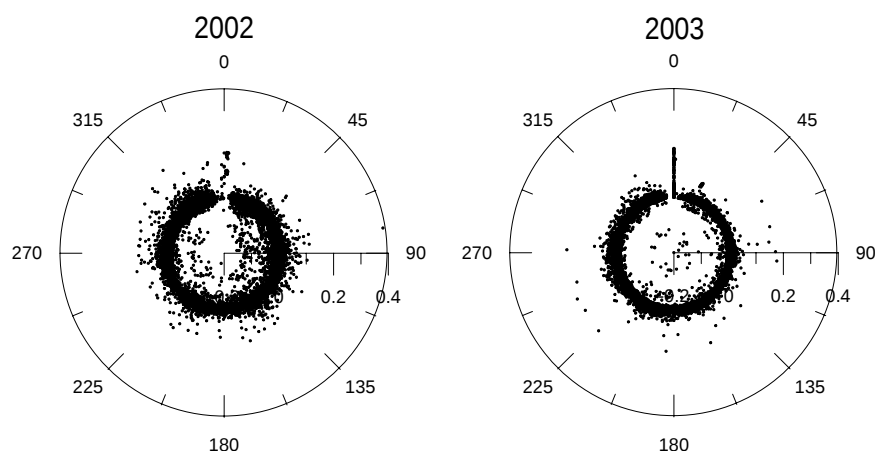


Figura 5.26 Rosa de diferencia de concentración de las campañas Febrero – Abril 2002 y 2003 (Datos de concentración FTIR y meteorología RAMA)

Durante la campaña 2002, el mes de abril fue el mes en que se presentaron los niveles de concentración más elevados de ozono, el tiempo promedio en el que la concentración fue superior a 110 ppb de ozono fue de 2 horas con 27 minutos, el mes de febrero fue segundo con 2 horas con 3 minutos y por último el mes de marzo con 1 hora con 54 min (figura 5.27a).

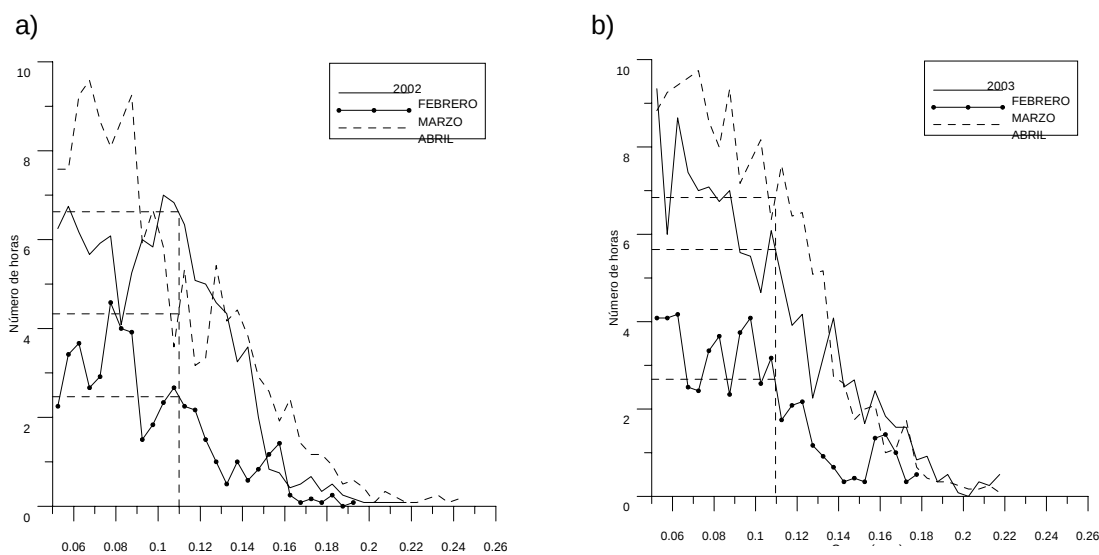


Figura 5.27 Polígono de frecuencia campaña Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003.

Durante la campaña 2003, el mes en el cual se calculó el mayor número de horas de concentración de ozono por encima de 110 ppb fue de nueva cuenta el mes de abril, el cual tuvo un tiempo promedio diario de concentración de 2 horas con 33 minutos, continuando el mes de febrero con 2 horas con 14 minutos y por ultimo marzo con 2 horas con 3 minutos (ver figura 5.27b).

El perfil diurno mensual de concentración de ozono calculado a partir de los datos de FTIR y RAMA (figura 5.28), muestra que existe una diferencia en las concentraciones registradas durante las campañas 2002 y 2003. Nótese la diferencia entre la altura de los perfiles diurnos entre FTIR y RAMA, así como el desfase mensual de las curvas de concentración de ozono debido al cambio de la inclinación solar.

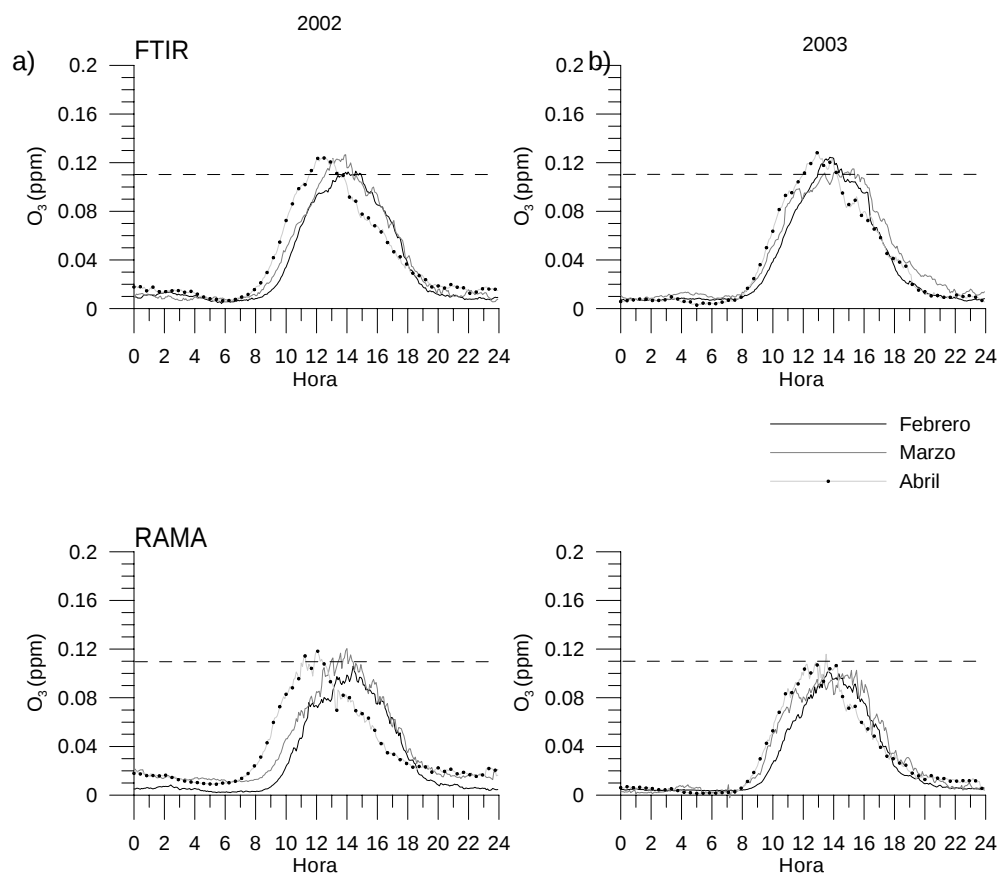


Figura 5.28 Perfil diurno mensual de O_3 a) campaña Febrero - Abril 2002, b) campaña Febrero - Abril 2003 (Datos FTIR y RAMA). La línea punteada denota la marca de 1100 ppb de concentración.

En la figura 5.29 se presentan los perfiles diurnos de los fines de semana (sábados y domingos) y días entre semana (lunes a viernes) de las campañas 2002 y 2003. Estos no aportan diferencias claras, debido a que las actividades del día sábado en nuestra ciudad son un tanto similares a las de cualquier día entre semana. Se decidió graficar el perfil diurno del día sábado y del día domingo en forma separada y así comparar con el perfil diurno de los días entre semana (figura 5.30).

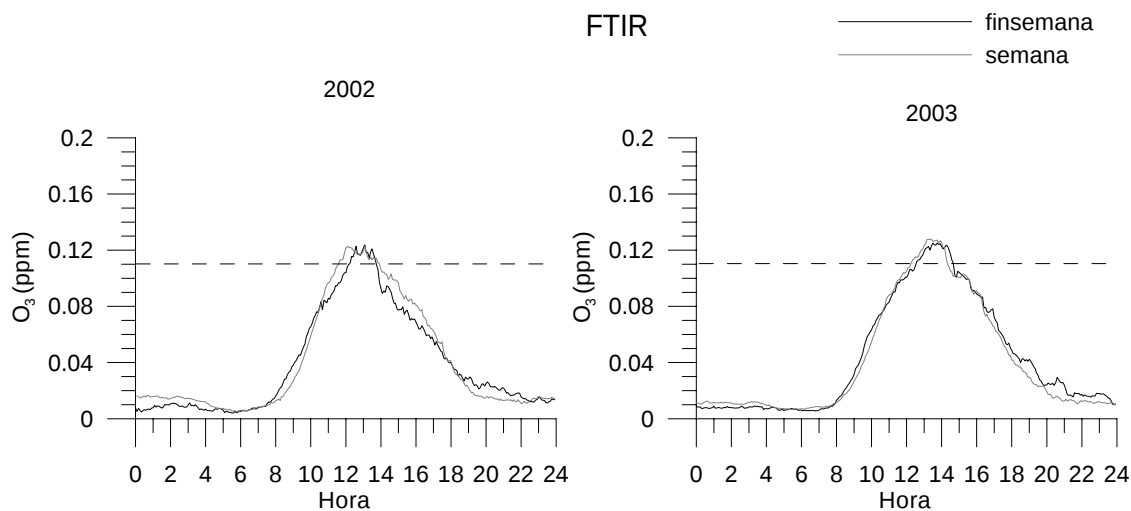


Figura 5.29 Perfil diurno promedio de semana y fin de semana de O₃ campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR)

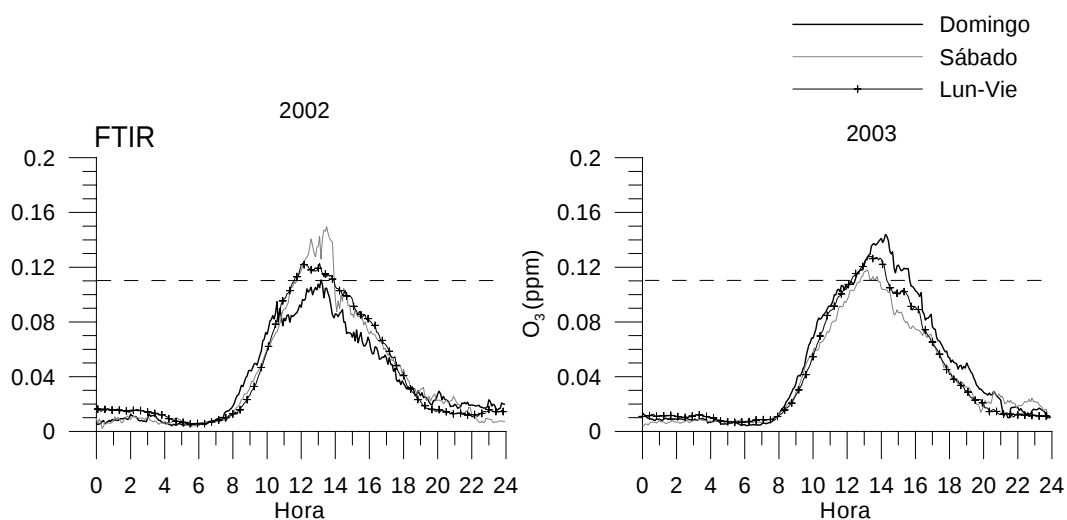


Figura 5.30 Perfil diurno de O₃ de los días sábado, domingo y promedio de Lunes a Viernes durante las campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR)

Monóxido de carbono

Durante el periodo de estudio 2002 y 2003 se presentaron algunos episodios de alta concentración de CO de corta duración que no rebasaron la norma NOM-021-SSA1-1993 (ver figura 5.31).

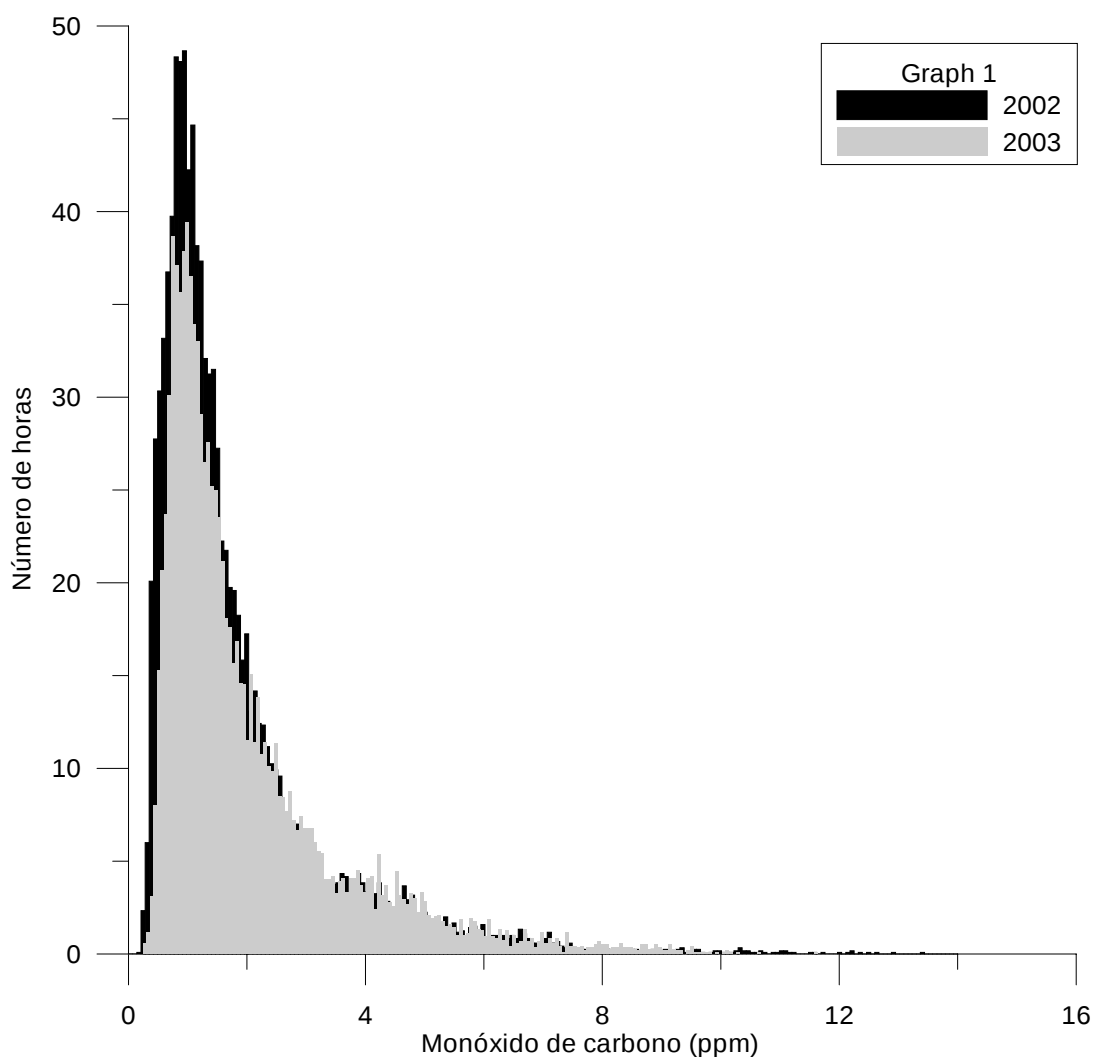


Figura 5.31 a) Histograma de frecuencia de CO. Campaña Febrero-Abril 2003 (Datos de FTIR)

Comparando las mediciones realizadas por el FTIR con las realizadas por RAMA se observó nuevamente que en las mediciones de trayectoria abierta FTIR midió concentraciones más elevadas de CO que las registradas por RAMA para el mismo periodo de tiempo, como se puede apreciar en los perfiles diurnos presentados a continuación (figura 5.32).

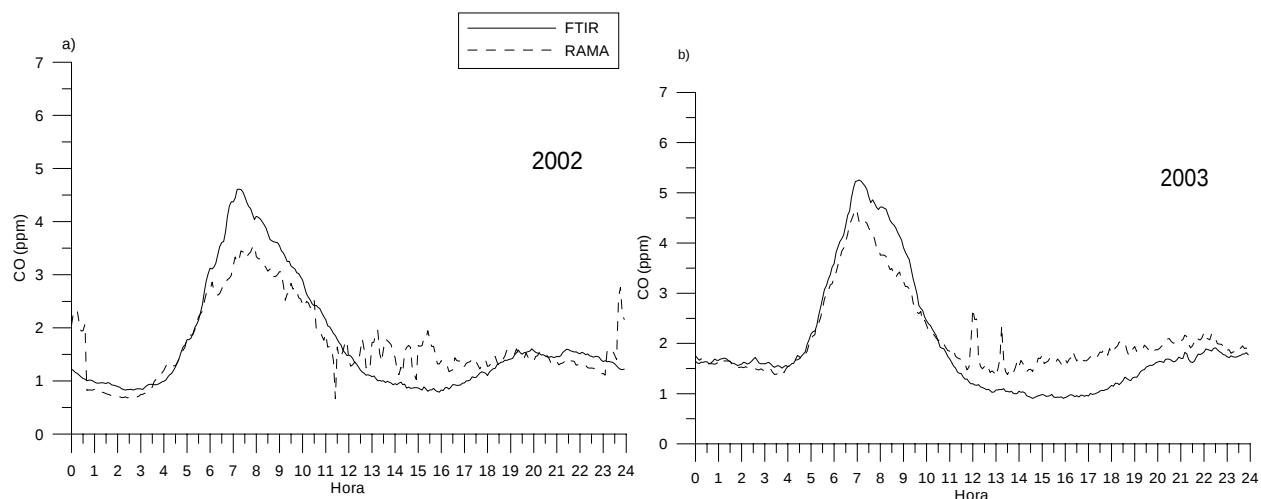


Figura 5.32 Promedio diario de 45 días de CO a) campaña Febrero-Abril 2002, b) campaña Febrero-Abril 2003.

Durante la campaña 2002, el mes de febrero fue el mes en que se presentaron los niveles mas altos de concentración de monóxido de carbono, siguiéndole el mes de marzo y el mes de abril. Durante la campaña 2003, el mes en el cual se detectaron las concentraciones mas altas de CO fue el mes de marzo, continuando el mes de abril y finalmente el mes de febrero con las más bajas (ver figura 5.33).

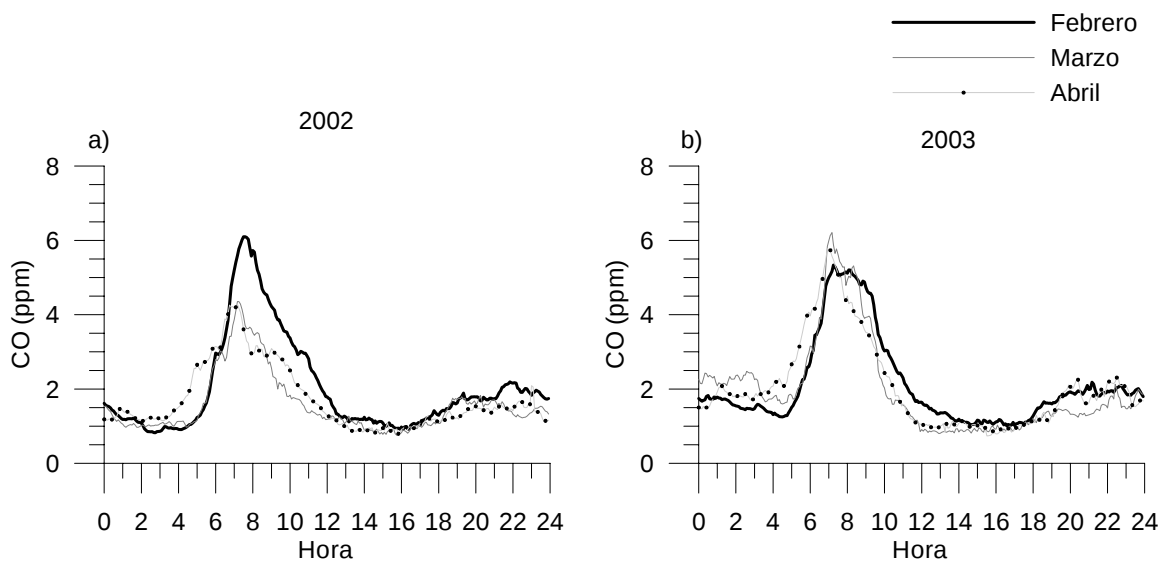


Figura 5.33 Perfil diario mensual de CO campaña Febrero - Abril a) 2002 y b) 2003 (Datos FTIR).

La concentración de monóxido de carbono en fines de semana como era de esperarse fue menor que la concentración registrada durante los días entre semana durante las campañas 2002 y 2003, esto debido a la disminución del uso de los automóviles responsables del 98% de las emisiones en la Ciudad de México de este compuesto (CAM, 1998) (ver figura 5.34).

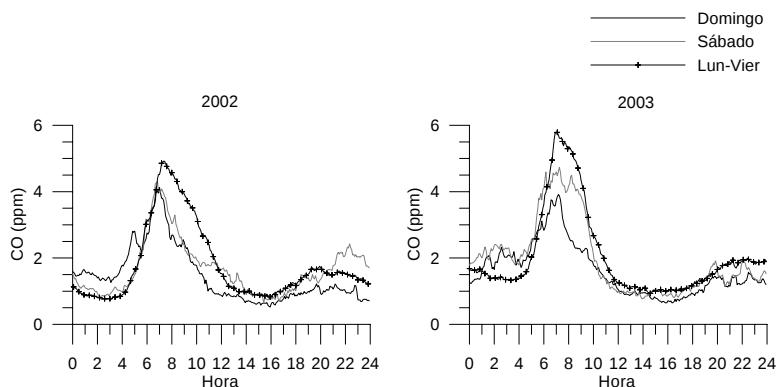


Figura 5.34 Perfil diario de CO de los días sábado, domingo y promedio de Lunes a Viernes durante las campañas Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR)

La relación que guarda el CO con respecto a otros contaminantes en nuestra ciudad es de suma importancia para entender ciertas características reproducibles en los perfiles de concentración con respecto al tiempo. Las siguientes figuras muestran los perfil diurnos y las correlaciones de concentración del CO con respecto a el CH_4 , NO , SO_2 y el HCHO durante las campañas del 2002 y 2003 (febrero – abril) calculados a partir de los datos de FTIR.

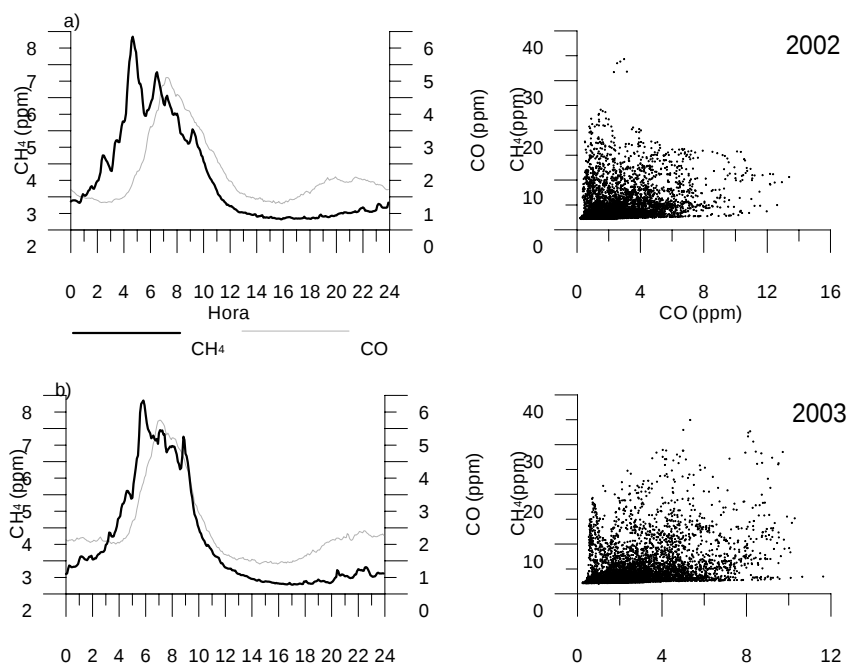


Figura 5.35 Perfil diario y curva de correlación de CH_4 y CO. Campañas a) 2002 y b) 2003.

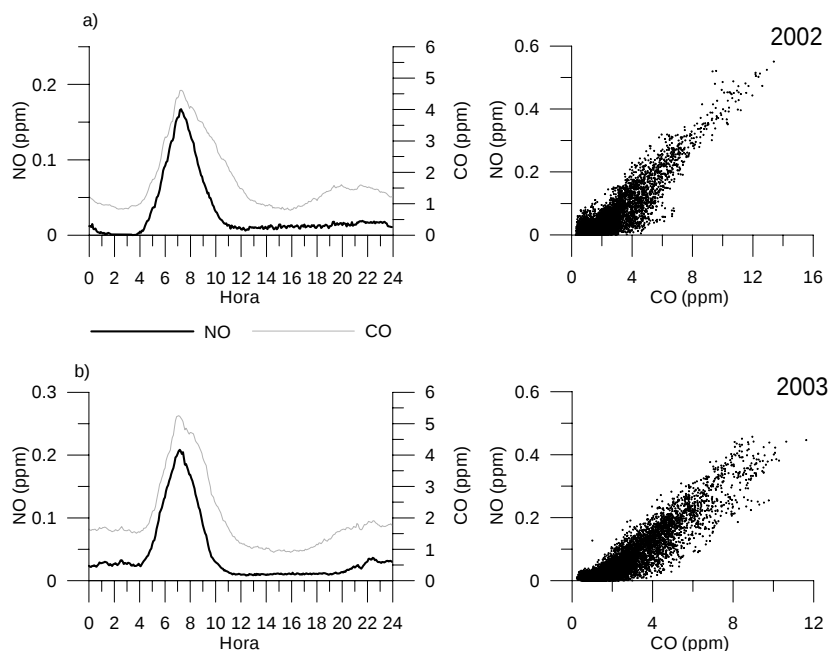


Figura 5.36 Perfil diurno y curva de correlación de NO y CO. Campañas a) 2002 y b) 2003.

En los perfiles diurnos de metano y monóxido de carbono presentados en la figura 4.35 no se observó relación aunque es curioso que el metano presenta un perfil diurno característico muy similar en las campañas de ambos años. En relación al perfil diurno de concentración del óxido de nitrógeno y monóxido de carbono se observó que los gradientes de concentración de ambos compuestos fueron muy similares en ambas campañas (figura 5.36), tanto que el coeficiente de determinación R^2 fue de 0.78 y 0.83 en 2002 y 2003 respectivamente.

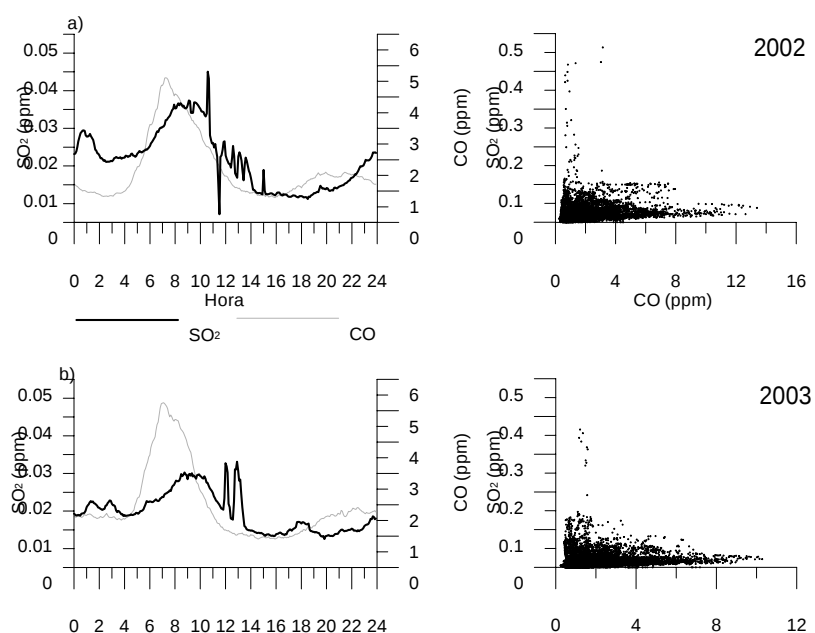


Figura 5.37 Perfil diurno y curva de correlación de SO₂ y CO. Campañas a) 2002 y b) 2003.

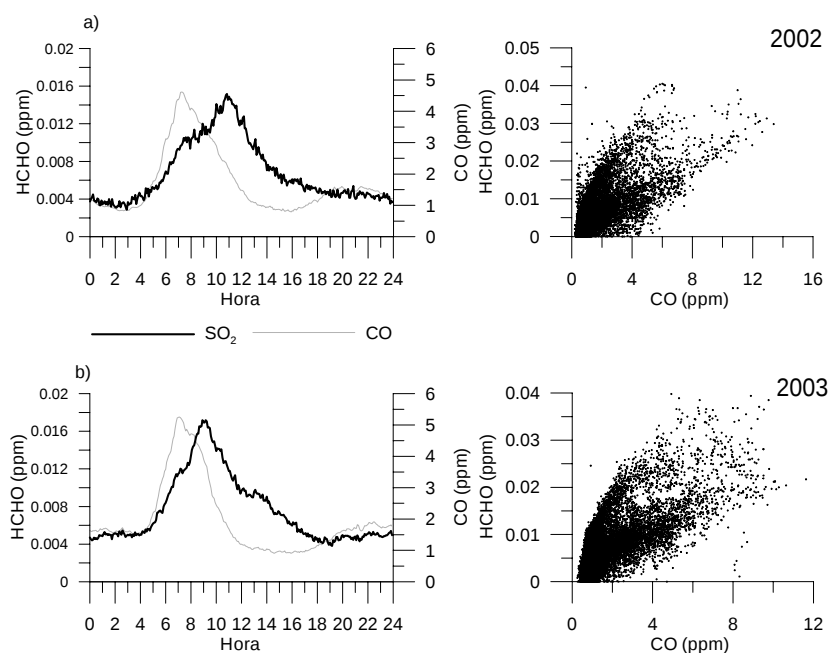


Figura 5.38 Perfil diurno y curva de correlación de HCHO y CO. Campañas a) 2002 y b) 2003.

En los perfiles diurnos del dióxido de azufre y monóxido de carbono presentados en la figura 5.37 fue difícil observar una relación entre las concentraciones de ambos compuestos. En la relación entre el formaldehído y el monóxido de carbono se observó una cierta correlación entre los datos de concentración debido a que este compuesto es también emitido como un contaminante primario por los vehículos automotores (figura 5.38).

Metano

Las rosas de viento de la figura 5.39 muestran las distribuciones espaciales de tres días en las cuales se presentaron las concentraciones las altas (>30 ppm) de las campañas 2002 y 2003. En éstas se aprecia que los picos de CH₄ observados provinieron del NE y NEE.

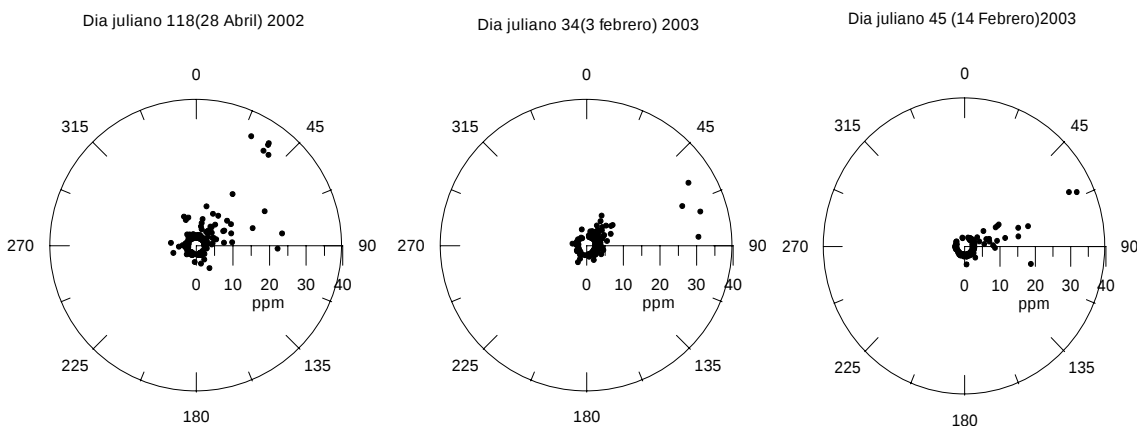
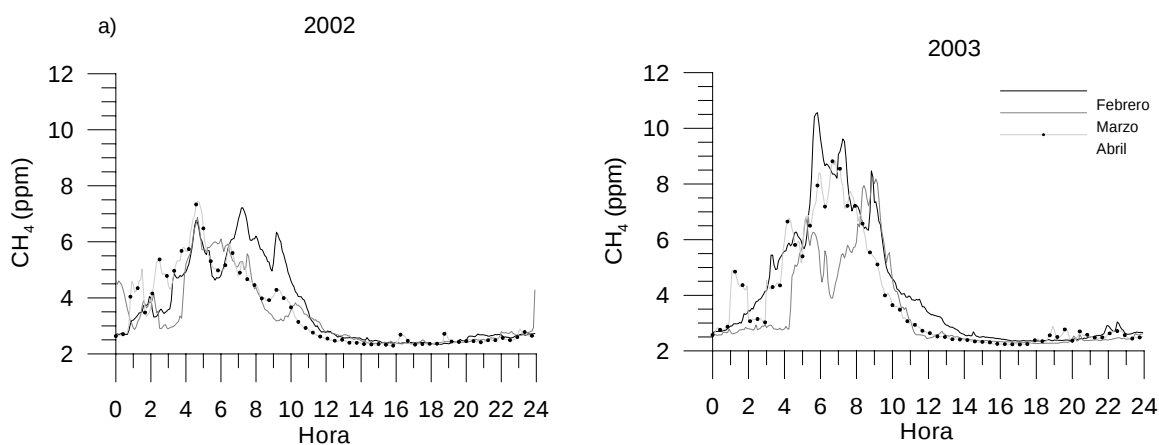


Figura 5.39 Rosas de concentración de CH₄ para los días 28 de abril de 2002, 3 y 14 de febrero de 2003 (Datos FTIR).

El mes de febrero de 2003 y 2003 fue el mes en que se presentaron los niveles más altos de concentración de este compuesto. Los niveles de concentración mas bajos se presentaron en el mes de marzo, los cuales en 2002 fueron acarreados predominantemente por viento del sureste y en 2003 por viento del noreste (ver figura 5.40).



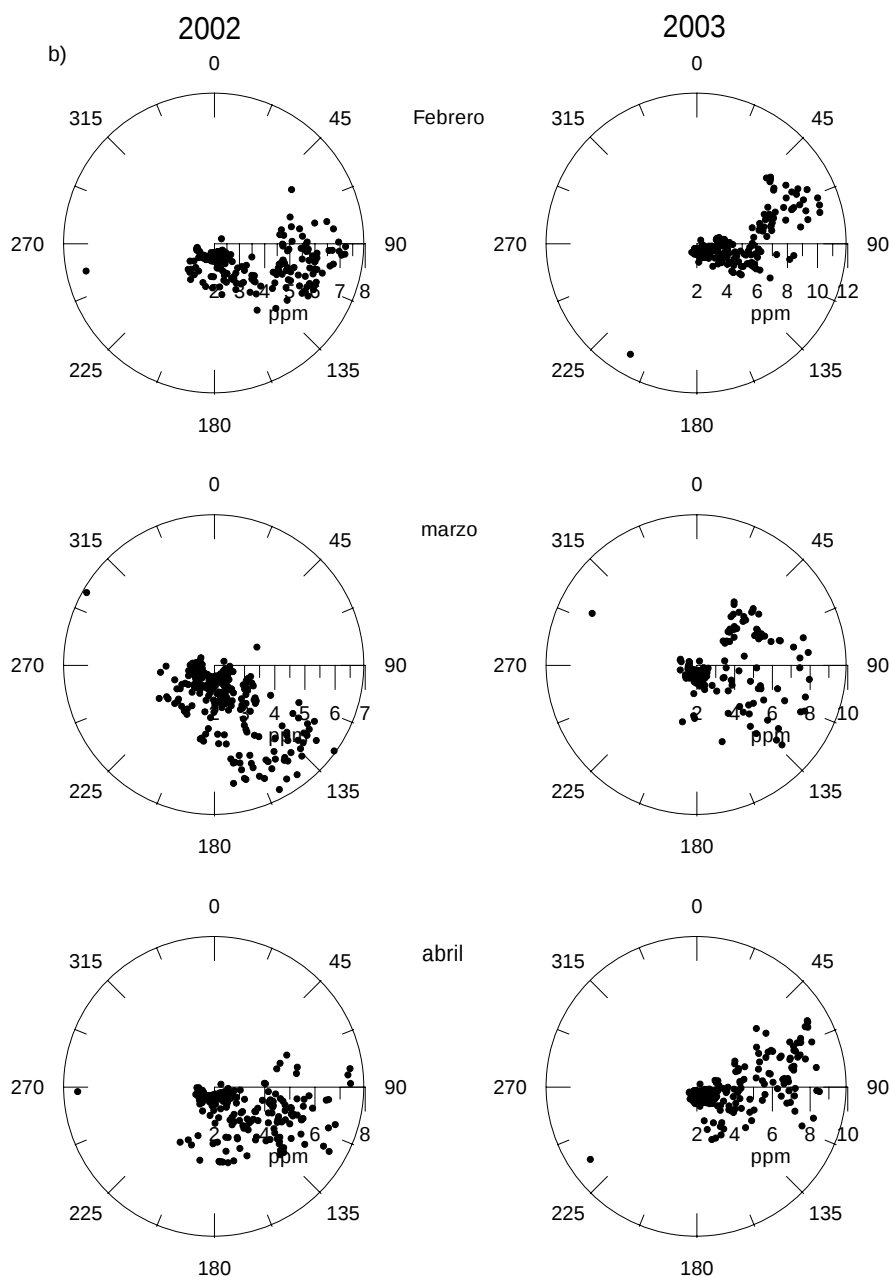


Figura 5.40 a) Perfil diurno de CH_4 campaña Febrero - Abril 2002 y 2003, b) rosas de concentración mensuales de CH_4 . (Datos FTIR y RAMA).

La concentración de metano registrada en los días entre semana, sábado y domingo puede observarse en los perfiles diurnos de la figura 5.41 en donde destaca el alto nivel de concentración registrado en las parcelas de aire provenientes de la zona noreste del la ZMVM durante los días domingo de las campañas 2002 y 2003.

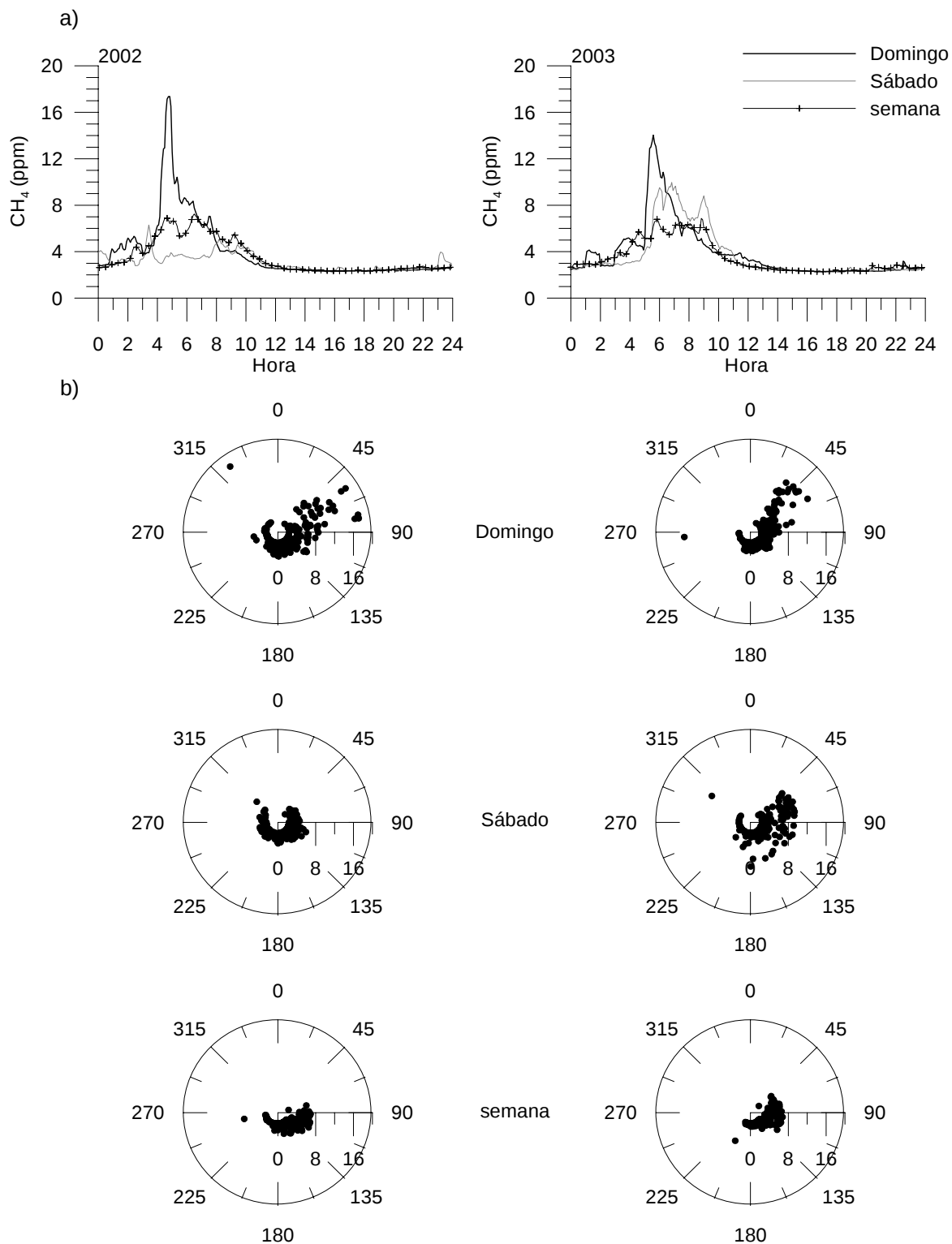


Figura 5.41 a) Perfil diurno y b) rosas de concentración de los días sábado, domingo y promedio de la semana de CH₄, campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR)

Óxido de nitrógeno

Los datos de concentración de NO que estuvieron por encima de 110 ppb durante la campaña 2003 fueron 37 % mas frecuentes que durante la campaña 2002 (ver grafico 5.42).

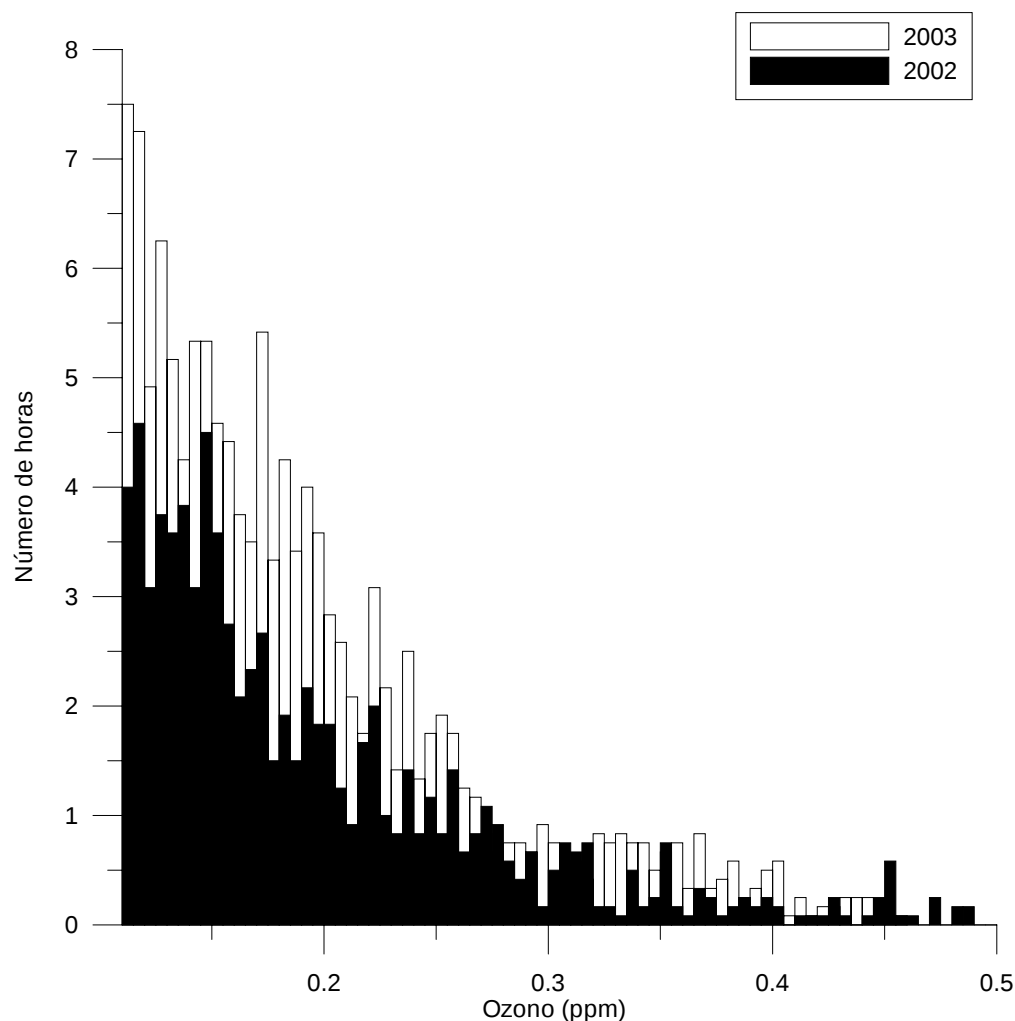


Figura 5.42 a) Histograma de frecuencia de NO. Campaña Febrero-Abril 2002-3 (Datos de FTIR)

El número promedio de horas diarias en que la concentración de NO fue superior a 110 ppb fue de 1 hora con 50 minutos (FTIR) y de 1 hora con 53 minutos (RAMA) durante el periodo de estudio 2002. En la campaña 2003 el número promedio de horas fue de 3 horas (FTIR) y de 3 horas y media (RAMA) lo que significa que el nivel de concentración registrado en este periodo de estudio fue muy superior al registrado durante la campaña anterior.

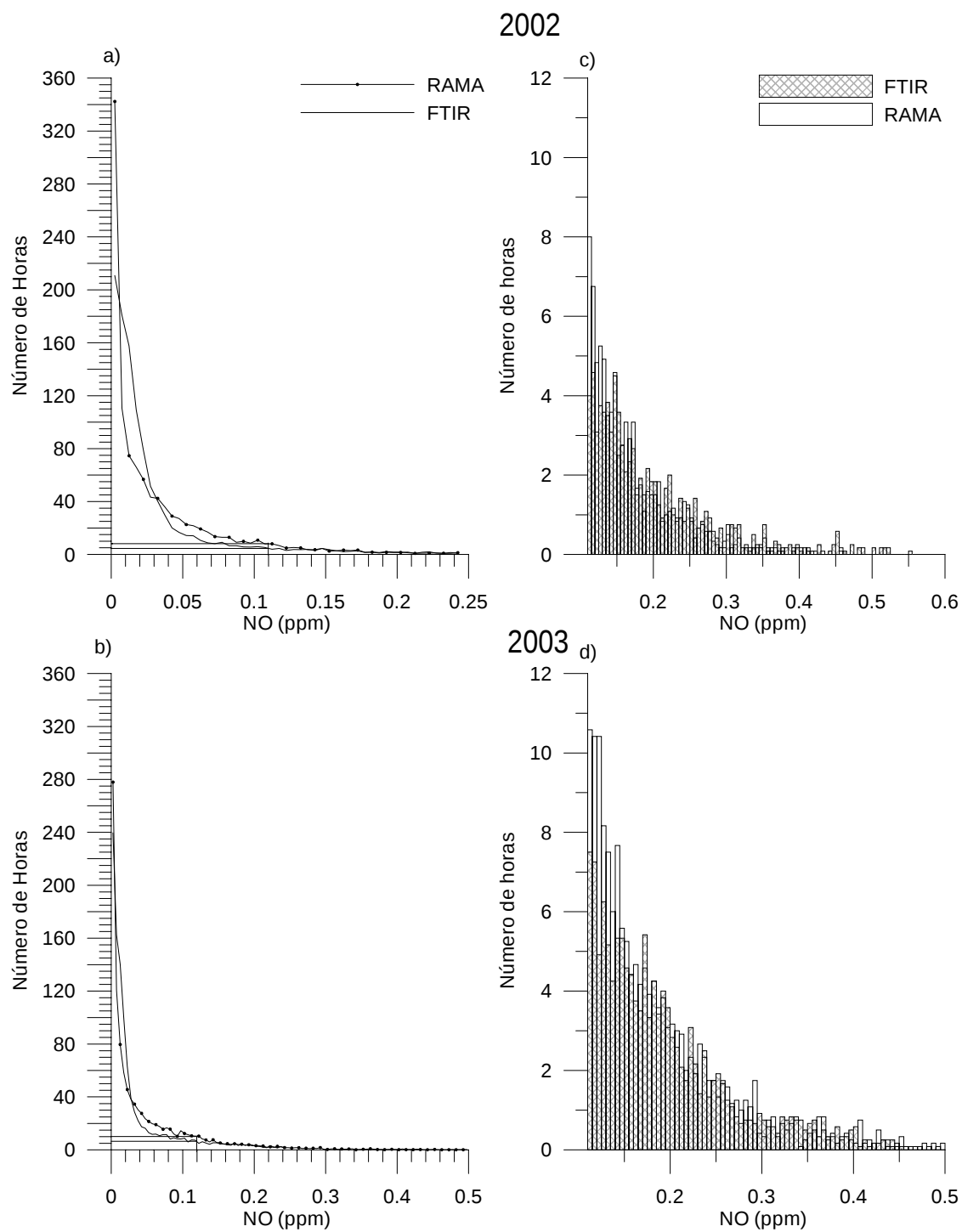


Figura 5.43 Polígono de frecuencia campaña Febrero-Abril a) 2002 y b) 2003. Histograma de frecuencia campaña Febrero-Abril c) 2002 y d) 2003. (Datos de FTIR y RAMA)

Con ayuda de los datos registrados de DOAS-OPSIS se calculó que el número de horas en que la concentración de NO_2 fue superior a 0.110 ppm (valor sugerido por el IPCS, 1997) estuvo 60% arriba durante el periodo de estudio 2003 con respecto al mismo periodo de estudio en 2002.

Como hemos visto durante la campaña 2002, los meses febrero y marzo fueron los que presentaron los niveles de concentración más elevados de óxidos de nitrógeno y el mes de abril los más bajos. Analizando lo ocurrido en los niveles de concentración de ozono (ver figura 4.28) se observó que los meses de febrero y marzo presentaron los niveles mas bajos de concentración y el mes de abril los mas altos, es decir, que en los meses de estudio de ambas campañas se registró menor concentración de O_3 a mayor concentración de NO. Durante la campaña 2003 se observó el mismo fenómeno, mientras que en el mes de marzo se presentó la concentración más alta de NO y se registró la concentración más baja de ozono, el mes de abril presentó la concentración más bajas de NO y registró la concentración más alta de ozono (ver figura 5.44).

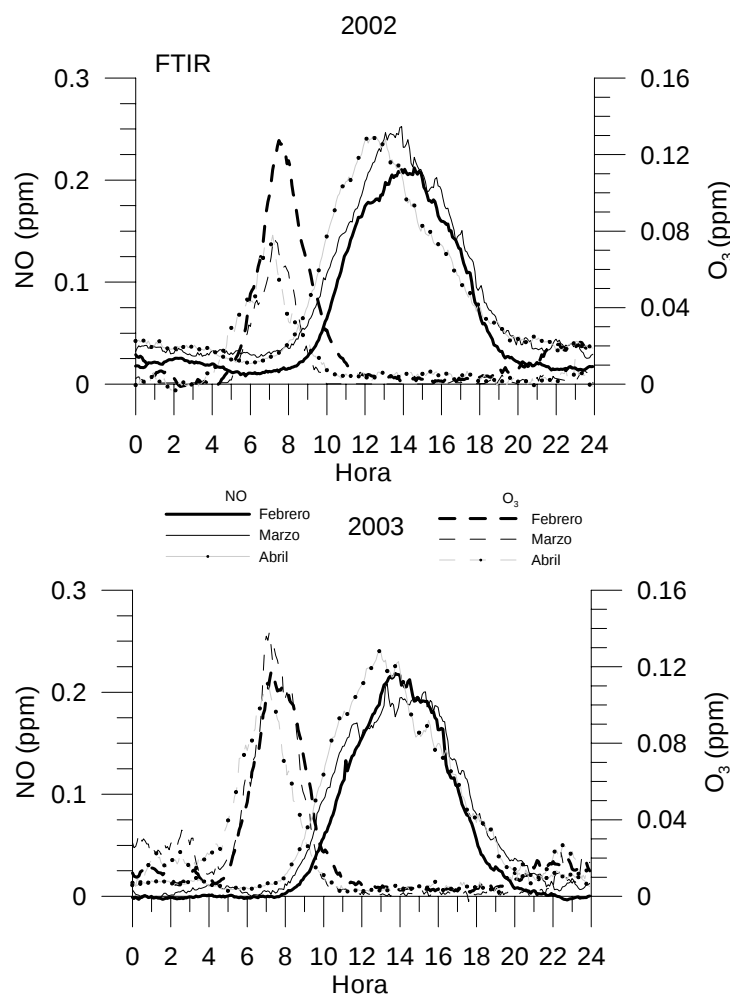


Figura 5.44 Perfil diurno mensual de O_3 y NO durante a) campaña Febrero - Abril 2002, b) campaña Febrero - Abril 2003 (Datos FTIR).

En la figura 5.45 se presentan los perfiles diurnos registrados en la semana durante las campañas 2002 y 2003, en donde, como es de esperarse, el día domingo se presentan los niveles mas bajos de concentración de NO debido a la disminución del uso del automóvil en la Ciudad de México.

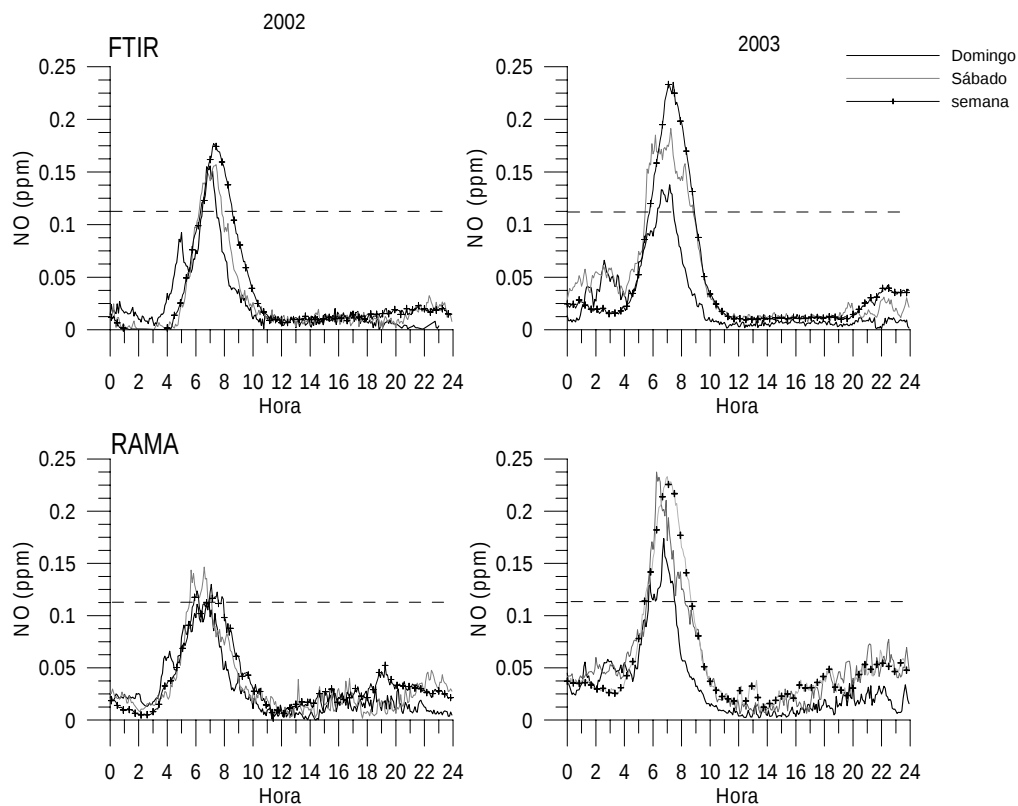


Figura 5.45 Perfil diurno del día sábado, domingo y promedio diurno de días de semana de NO campañas Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR y RAMA).

Dióxido de azufre

DOAS al igual que FTIR es capaz de monitorear la concentración del SO_2 pero con mayor sensibilidad. En la figura 5.46 se muestran dos series de tiempo de 25 días cada una registradas por FTIR y por el DOAS-OPSIS (descrito en el capítulo 3) durante las campañas Febrero – Abril 2002 y 2003.

El día 24 de abril de 2003 (día juliano 114) el coeficiente de exactitud entre ambas mediciones fue de 0.021 (figura 5.47c) debido a que FTIR no es capaz de monitorear concentraciones menores a 50 ppb de este compuesto. Sin embargo esto sólo ocurre a bajas concentraciones, el día 10 de abril de 2003 (día juliano 100) se presentó un evento de alta concentración el cual fue reportado por ambos equipos con un coeficiente de exactitud de 0.948 (figura 5.47d).

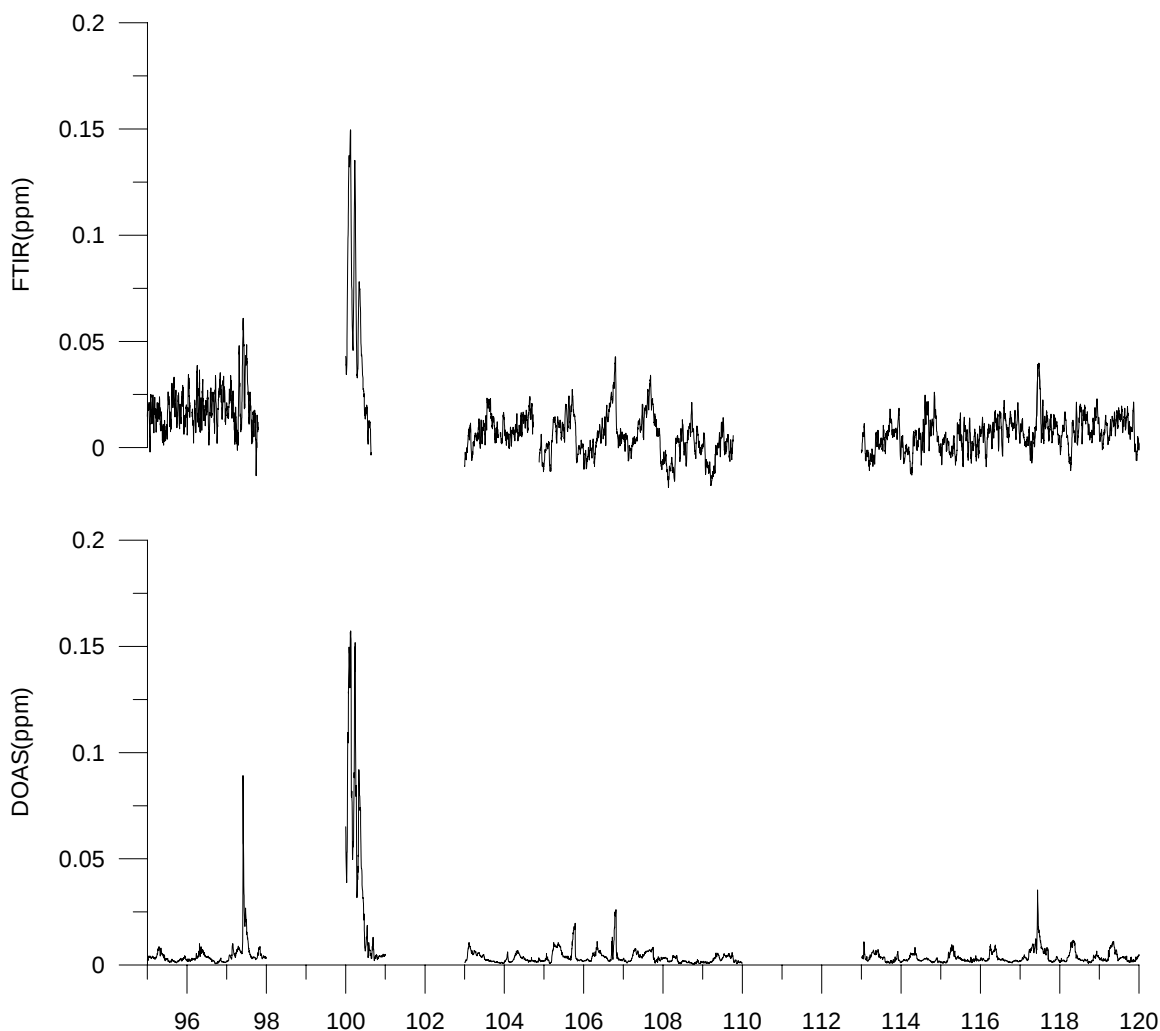


Figura 5.46. Series de tiempo de SO_2 durante 25 días de medición, registradas por FTIR y DOAS en la campaña 2003.

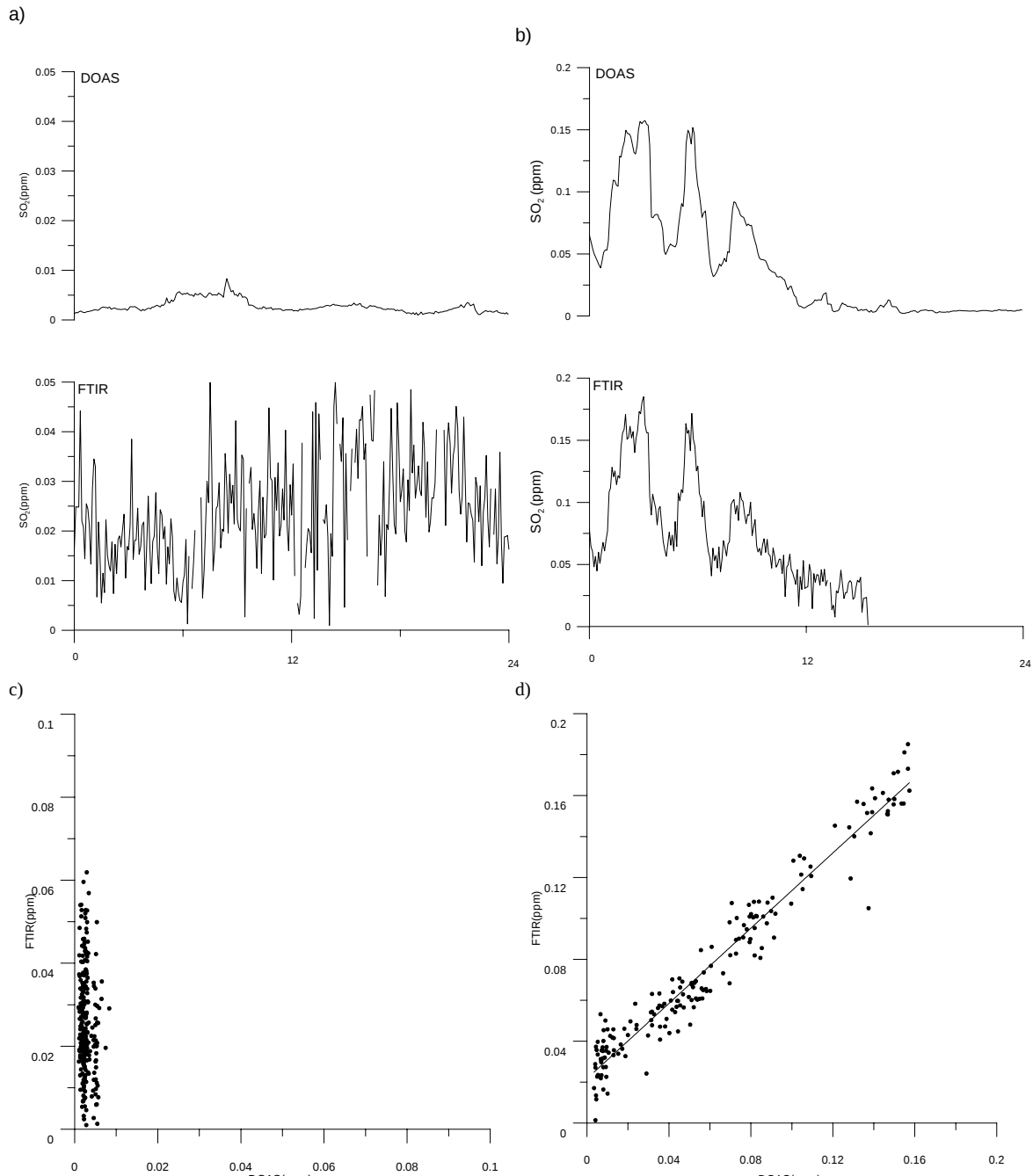


Figura 5.47. Comparación de sensibilidad reflejada en un día con a) baja concentración y b) alta concentración de SO_2 medido con FTIR y DOAS. Curvas de correlación correspondientes para el día juliano c) 114 y d) 100 durante la campaña 2003.

En la estación de monitoreo atmosférico (RAMA) se mide también este gas criterio. La siguiente figura muestra tres series de tiempo medidas por RAMA, DOAS y FTIR el día 10 de abril. En estas

series de tiempo FTIR es quien reportó la concentración mas alta con 185 ppb, le siguió DOAS reportando 157 ppb y por último RAMA que reportó 132 ppb.

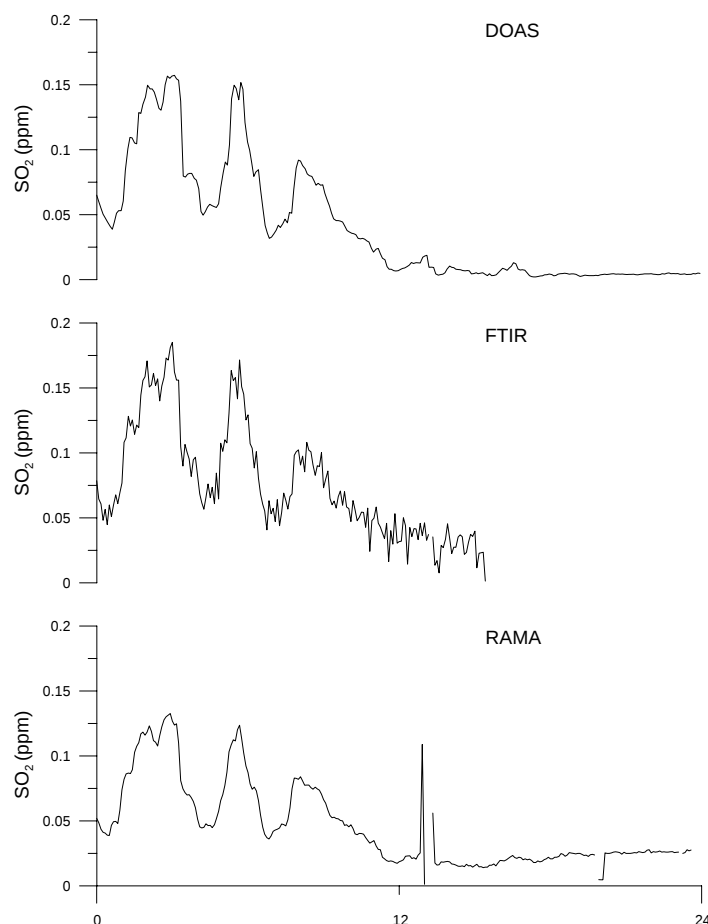


Figura 5.48. Series de tiempo del día 10 de abril (día juliano 100) de 2003. Campaña Febrero-Abril 2003. (Datos FTIR, DOAS y RAMA)

Durante la campaña 2002, el mes en el cual se calculó el mayor número de horas de concentración de dióxido de azufre fue marzo, continuando el mes de febrero y por último el mes de abril. En 2003 febrero y marzo de nueva cuenta fueron los meses que presentaron la mayor concentración de SO_2 (ver figura 5.49).

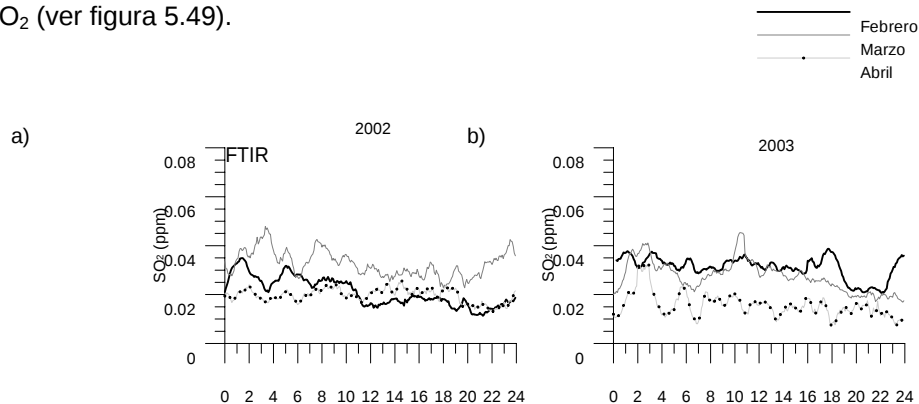


Figura 5.49 Perfil diurno de SO_2 a) campaña Febrero - Abril 2002, b) campaña Febrero - Abril 2003.

Durante las campañas de 2002 y 2003 no fue posible identificar una dirección de viento predominante de la cual provinieran las altas concentraciones de SO_2 (ver figura 5.50).

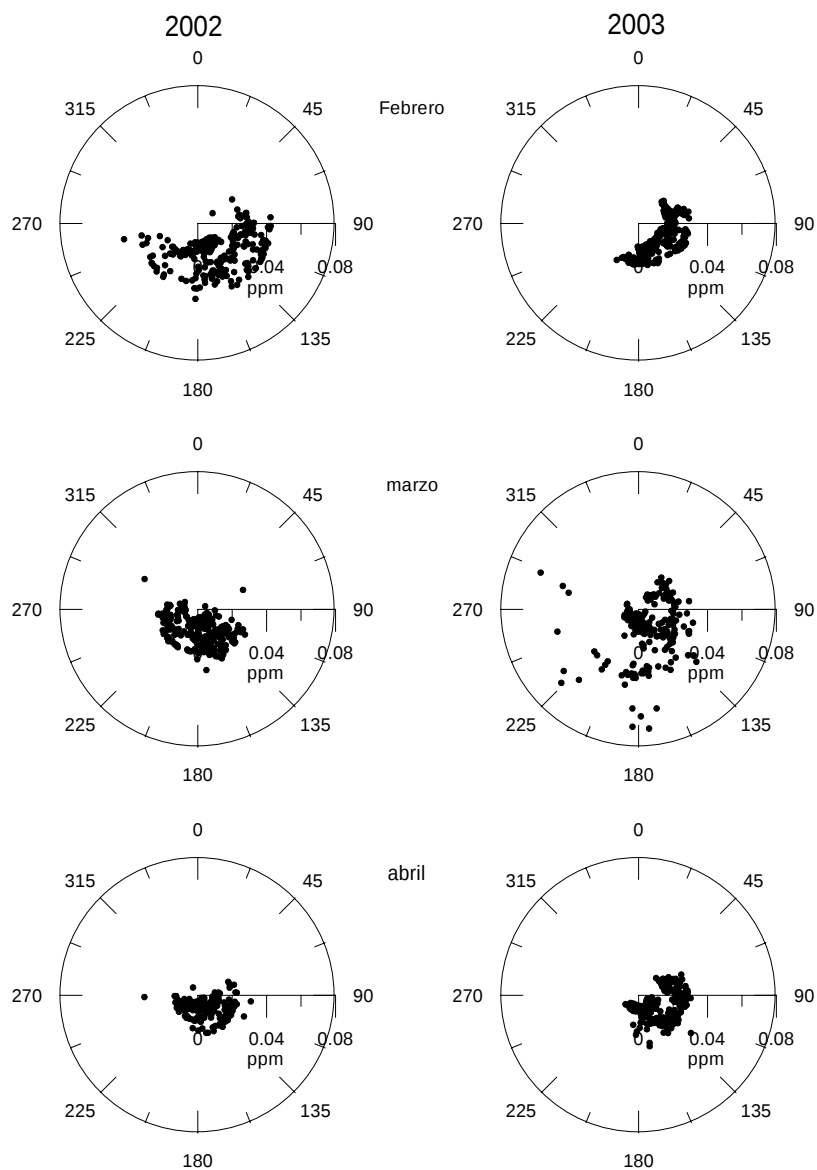


Figura 5.50. Rosas de concentración mensuales de SO_2 durante las campañas Febrero – Abril 2002 y 2003 (Datos RAMA)

Formaldehído

Debido a la característica estructural del espectro de absorción en el UV e infrarrojo fue posible medir este compuesto con las técnicas FTIR y DOAS. La figura 5.52 muestra las series de tiempo registradas por ambos equipos en las cuales el factor de correlación correspondiente a ambas mediciones fue de 0.98 con un valor de la constante R^2 de 0.74 (ver figura 5.51).

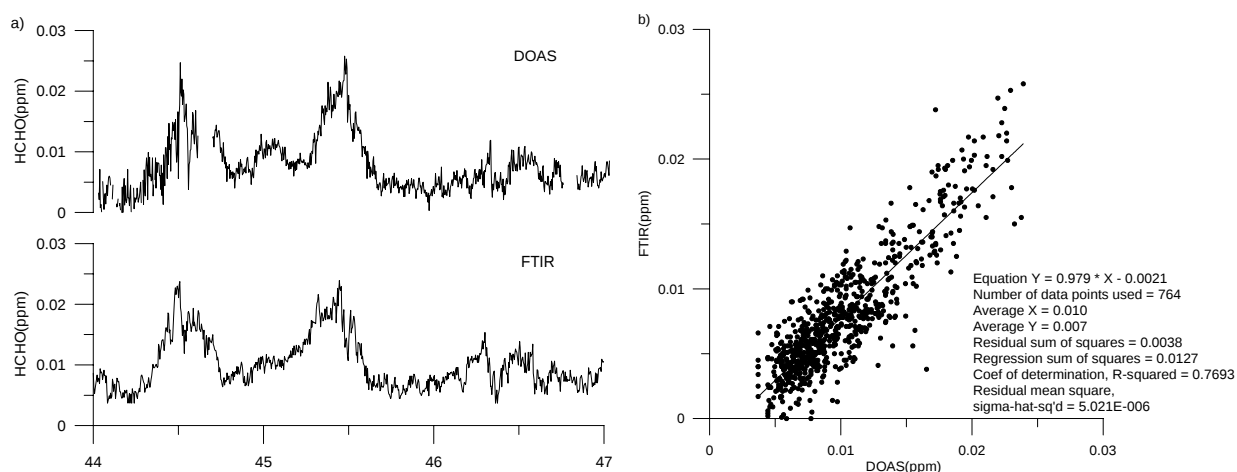


Figura 5.51 a) Serie de tiempo y b) curva de correlación de tres días de medición de HCHO por FTIR y DOAS.

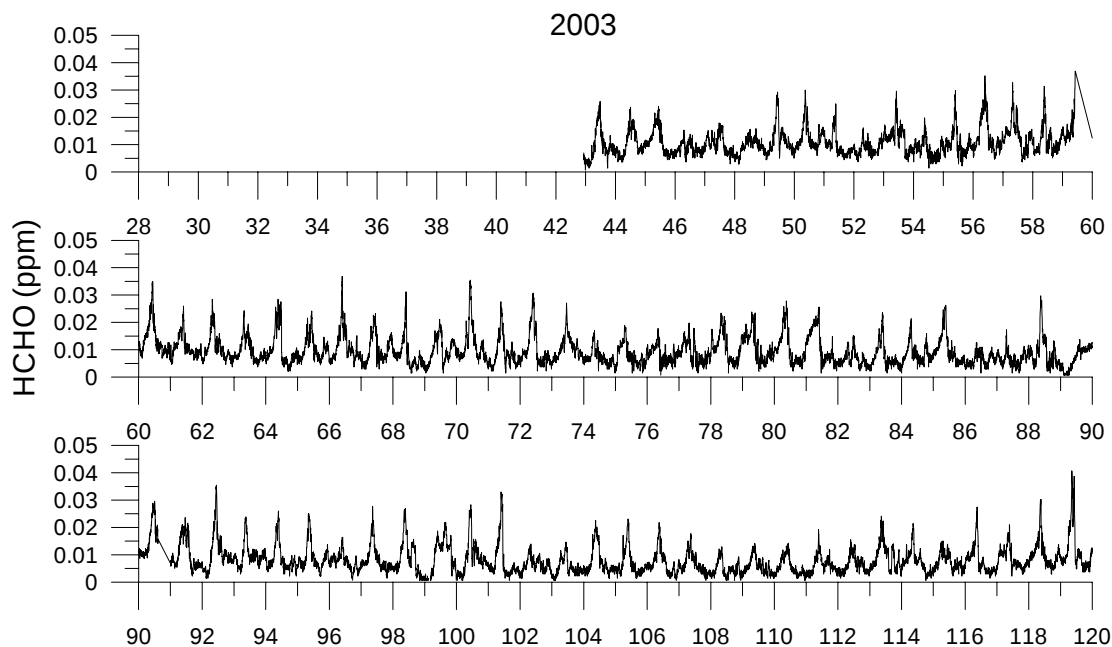


Figura 5.52 Serie de tiempo de HCHO durante la campaña de 2003. (Datos de DOAS)

El promedio de concentración de HCHO registrado durante la campaña Febrero – Abril 2003 (8.2 ppb) de fue 13% superior al registrado en 2002 (7.1 ppb), como lo muestra la figura 5.53, seto pudo haberse debido a la gran cantidad de hidrocarburos emitidos en el periodo de estudio 2003. El perfil diurno de HCHO, UVA, CO y HCONT presentado a continuación ilustra el origen del la diferencia de concentración entre las campañas 2002 y 2003.

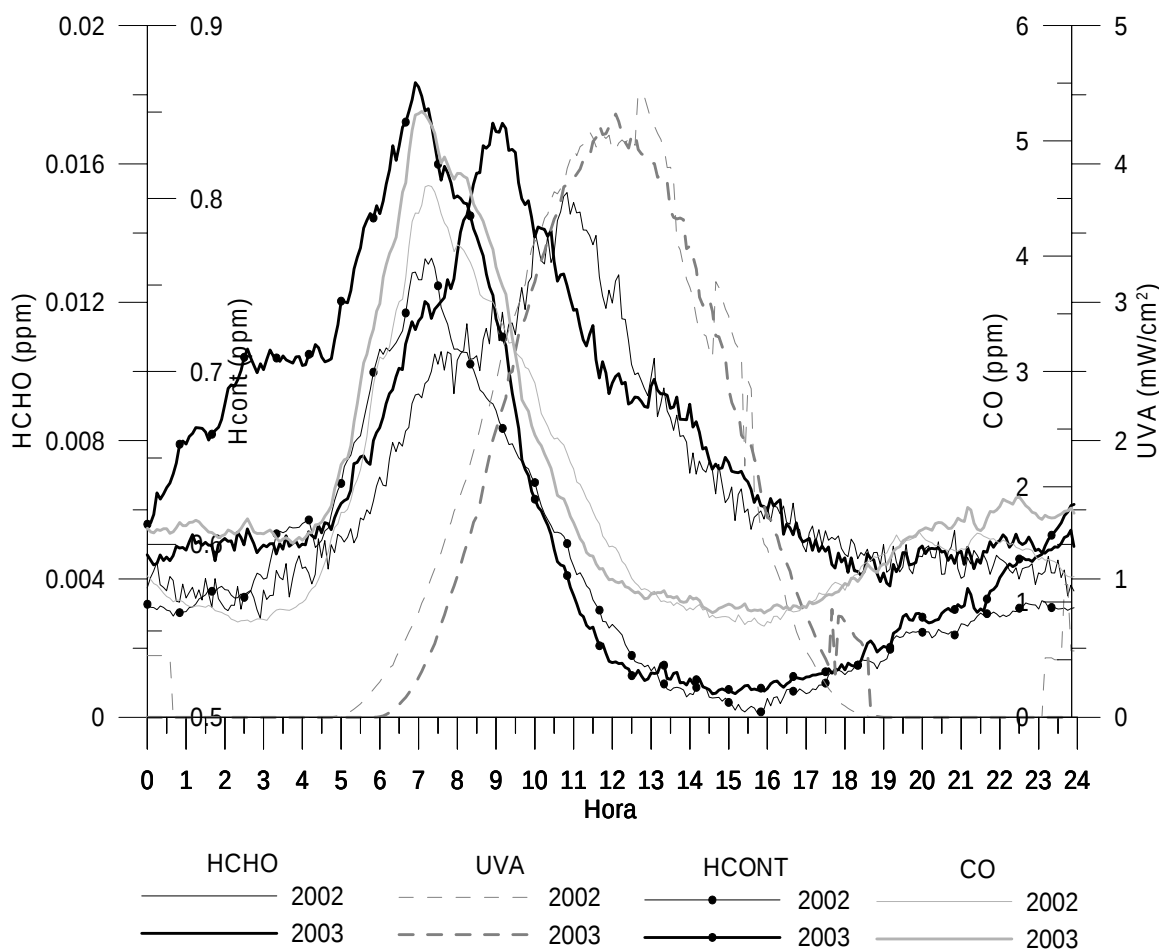


Figura 5.53 Perfil diurno de HCHO, UVA, CO y HCONT durante las campañas Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

El tiempo promedio durante el cual la concentración de HCHO fue superior a 25 ppb fue de 54 minutos y 1 hora con 8 minutos en los días elegidos para la campaña de 2002 y 2003 respectivamente (figura 5.54).

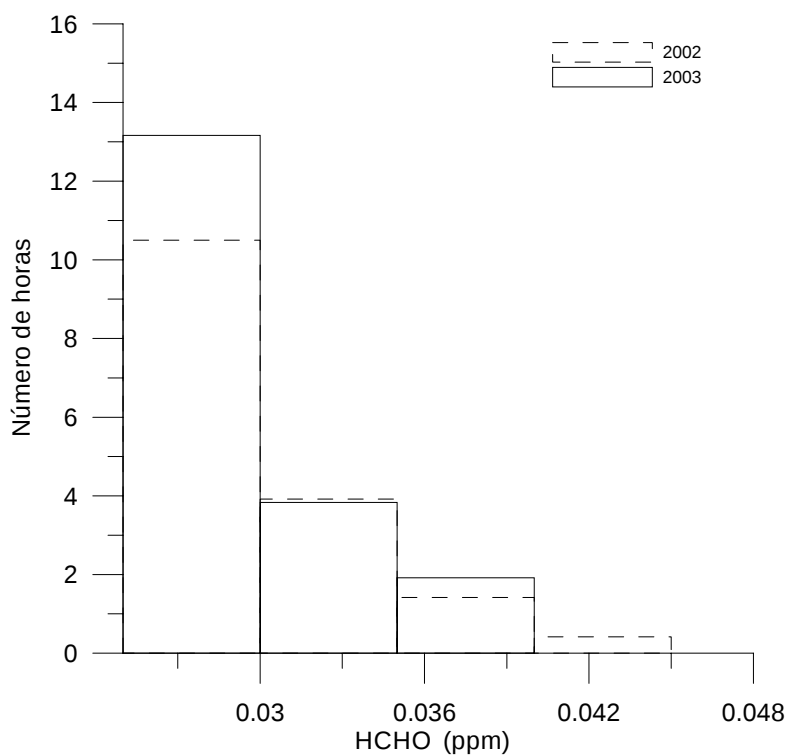


Figura 5.54 Histograma de frecuencia de HCHO. Campaña Febrero-Abril 2002-3 (Datos de FTIR)

Durante las campañas 2002 y 2003, el mes de febrero fue el mes en el cual se presentaron los niveles de concentración más elevados, siguiéndole el mes de marzo y abril (figura 5.55).

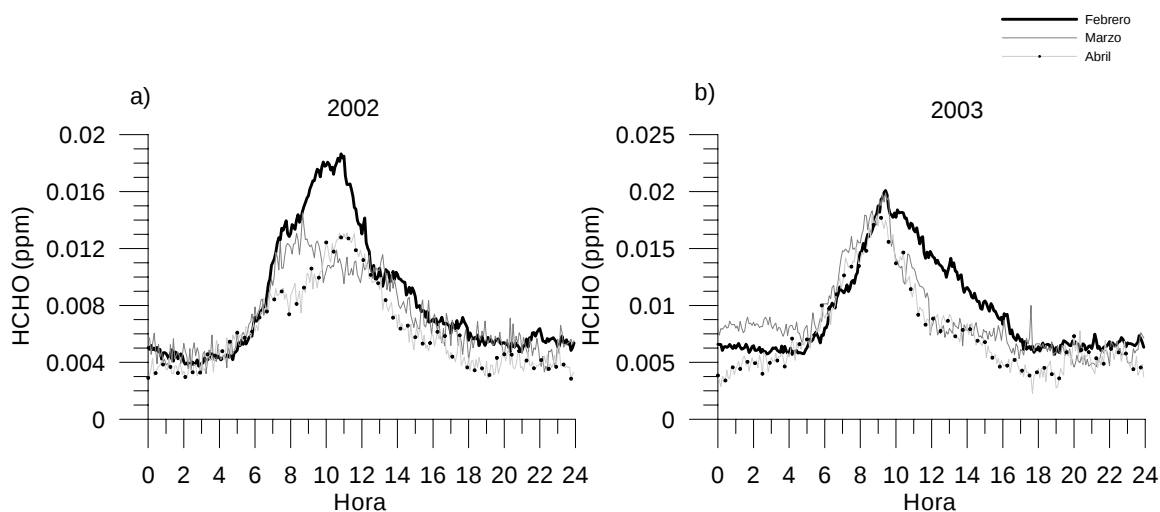


Figura 5.55 Perfil diario de HCHO campaña Febrero - Abril a) 2002 y b) 2003 (Datos FTIR).

En la figura 5.56 se presentan los perfiles diarios de los fines de semana y días entre semana de las campañas 2002 y 2003, en donde destaca el perfil tan característico del día domingo, la concentración registrada en este día fue menor a la del resto de la semana.

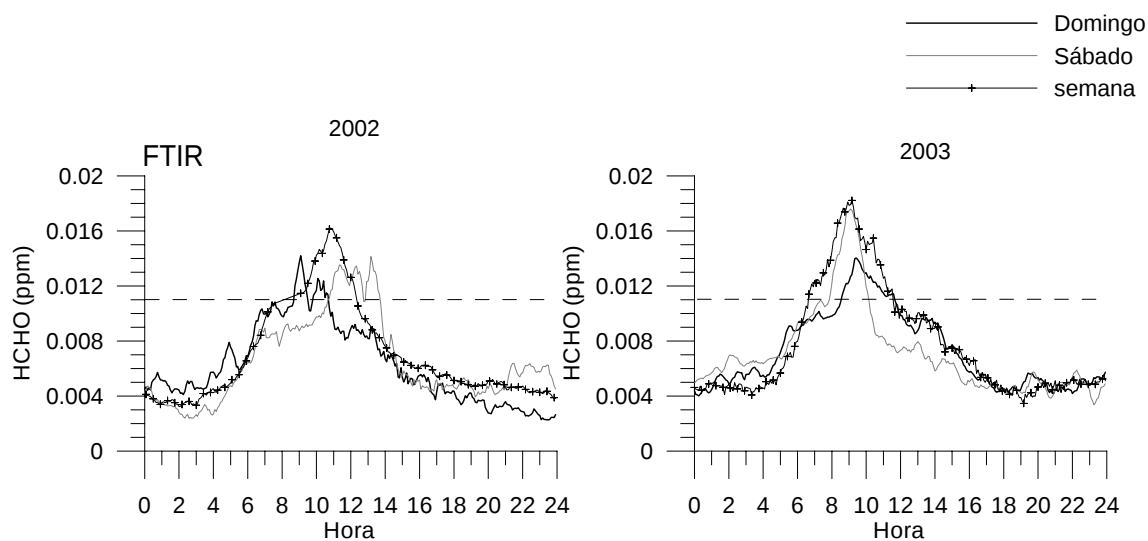


Figura 5.56 Perfil diurno de O_3 , campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR)

Óxido nitroso

El mes en el cual se presentó la mayor concentración de este gas de efecto invernadero fue febrero y la menor correspondió al mes de abril en ambas campañas (ver figura 5.57).

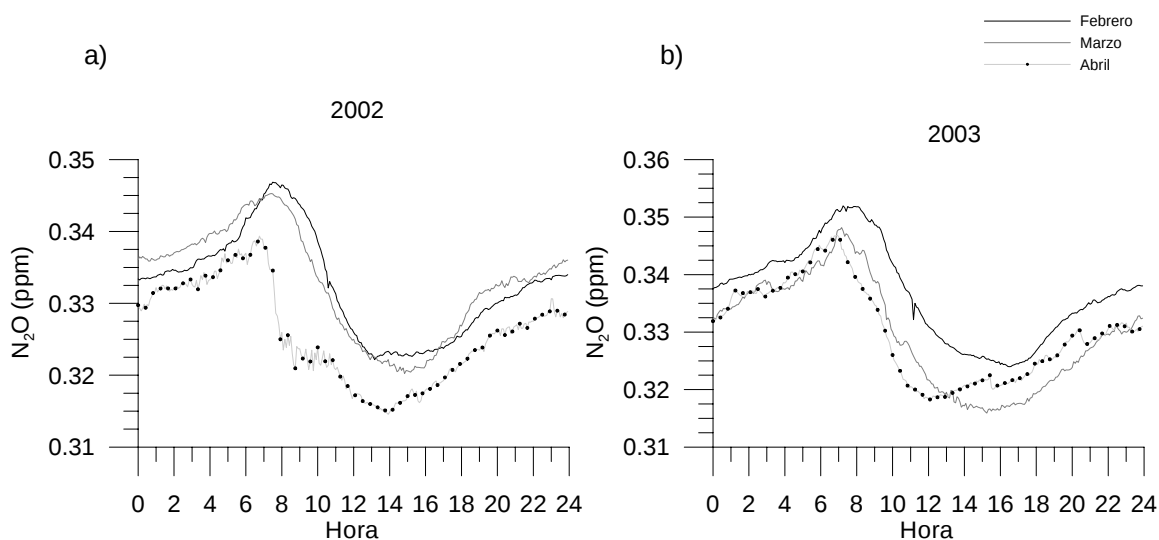


Figura 5.57 Perfil diurno de N_2O a) campaña Febrero - Abril 2002, b) campaña Febrero - Abril 2003 (Datos FTIR y RAMA).

Los perfiles diurnos de N_2O en los días sábado, domingo y lunes, y el promedio de lunes a viernes de las campañas 2002 y 2003 no presentaron diferencias significativas. Las tendencias de este gas en la atmósfera están reguladas por efectos naturales y estacionales, como lo sugiere esta observación y la figura 4.57.

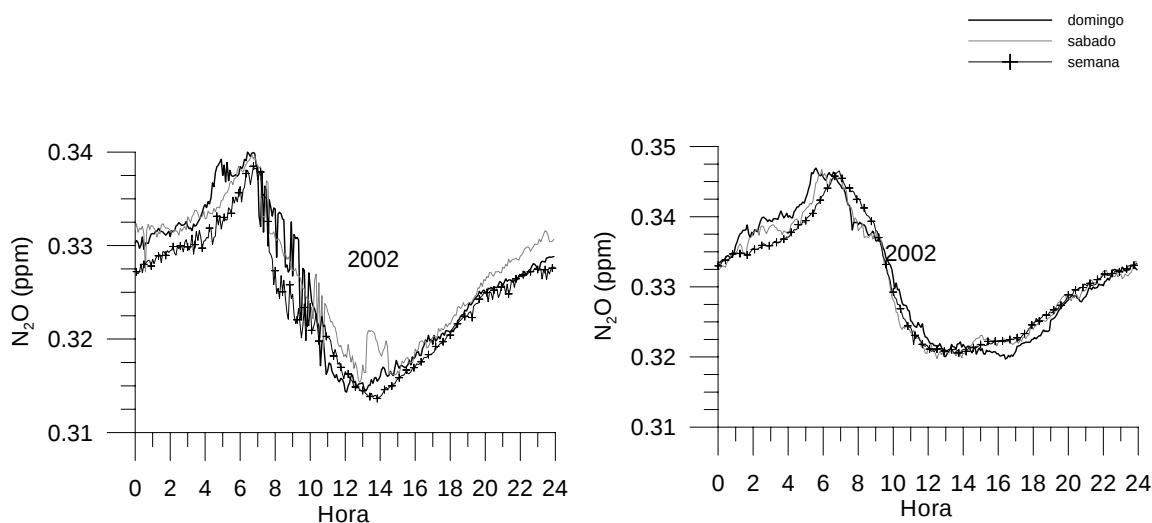


Figura 4.58 Perfil diurno de N_2O campaña Febrero - Abril 2002 y 2003 (Datos FTIR).

SUMARIO DE CONCLUSIONES

Monitoreo de gases atmosféricos con técnicas de percepción remota

En este trabajo se alcanzaron las metas propuestas originalmente, de poner en marcha por primera vez en México dos técnicas de percepción remota para la medición continua de gases traza. Los equipos de FTIR en trayectoria abierta (proyecto financiado por CONACyT J33620) y DOAS-Opsis® (perteneciente a la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal), fueron instalados y operados exitosamente durante dos campañas en años consecutivos. Las mediciones fueron realizadas en un sitio cercano al centro de la Ciudad de México, a un lado de la estación de la RAMA Merced.

Análisis comparativo de las mediciones de O₃, HCHO y SO₂ por ambas técnicas

- Mediante la medición simultánea de las dos técnicas descritas en esta tesis, se logró evaluar el funcionamiento del equipo DOAS y llevar a cabo las calibraciones necesarias. Estas dos técnicas se consideran complementarias para la caracterización de la fase-gas, debido a que cada una presenta ventajas para la detección de ciertos compuestos.
- Se pudo realizar un estudio comparativo de tres sustancias que miden las dos técnicas simultáneamente. El FTIR mediante las absorciones moleculares en el rango espectral del infrarrojo y el DOAS con sus estructuras características que presenta en el espectro ultravioleta de absorción.
- Los coeficientes de determinación entre las series de tiempo reportadas por FTIR y DOAS-Opsis® fueron 0.99, 0.94 y 0.77 para el O₃, HCHO y SO₂, respectivamente. El detalle en la estructura de las concentraciones reportadas por ambos instrumentos es sorprendente, especialmente para el ozono.
- La técnica DOAS es más sensible para medir el SO₂, por presentar bandas intensas y estructuradas en el UV. Por su parte el FTIR cuenta con la capacidad de medir compuestos como el CH₄, NO, CO y el N₂O, que con el DOAS no sería posible detectar.

Análisis comparativo con las mediciones dadas por la estación de la RAMA (Merced).

- Una de las estaciones de la RAMA (Merced) se encuentra a unos cuantos metros de distancia del lugar donde se instalaron los equipos de percepción remota. Al realizar un análisis comparativo entre las mediciones realizadas por ésta y las realizadas por el FTIR se observó que las concentraciones reportadas por RAMA (Merced) son generalmente

menores que las concentraciones reportadas por el FTIR para los contaminantes O_3 , CO Y SO_2 .

- Las mediciones obtenidas con el FTIR y DOAS son consideradas más representativas de una más amplia área de estudio, por ser el resultado de la integración a lo largo de una trayectoria en este caso de 426 m. Por su parte, las mediciones de la RAMA son puntuales y más susceptibles a influencias e interferencias locales. Para evaluar si las diferencias observadas se debían a la posición relativa de la estación de la RAMA se graficaron las diferencias de concentración en función de la dirección del viento. No se encontró una distribución favorecida hacia una dirección en particular por lo que se puede considerar a la estación del La Merced como representativa y libre de interferencias significativas.

Concentración de gases traza en Merced

O_3

- El tiempo promedio en que la concentración de O_3 estuvo por encima de 110 ppb calculado, a partir de los datos de FTIR durante los días de la campaña Febrero – Abril 2003, fue de 2 horas con 45 minutos, 19 minutos mayor a lo registrado en la campaña de 2002. A partir de los datos de RAMA el tiempo promedio fue de tan solo 1 hora con 59 y de 1 hora con 27 minutos durante las campañas de 2002 y 2003, respectivamente.
- Según los datos reportados por FTIR, el 97% y 98% de los días de las campañas Febrero-Abril 2002 y 2003 respectivamente se rebasaron 110 ppb de concentración de ozono por un periodo mínimo de una hora (NOM-020-SSA1-1993).
- Durante la campaña 2002, el mes de abril fue el mes en que se presentaron los niveles de concentración más elevados de ozono, el tiempo promedio en el que la concentración fue superior a 110 ppb de ozono fue de 2 horas con 27 minutos, el mes de febrero fue segundo con 2 horas con 3 minutos y por ultimo el mes de marzo con 1 hora con 54 min. Durante la campaña 2003, el mes en el cual se calculó el mayor número de horas de concentración de ozono por encima de 110 ppb fue de nueva cuenta el mes de abril, el cual tuvo un tiempo promedio diario de concentración superior a 110 ppb de 2 horas con 33 minutos, continuando el mes de febrero con 2 horas con 14 minutos y por último marzo con 2 horas con 3 minutos.

CO

- Durante el periodo de estudio 2002 y 2003 se presentaron algunos episodios de alta concentración de CO de corta duración que no rebasaron la norma NOM-021-SSA1-1993. Comparando las mediciones realizadas por el FTIR con las realizadas por RAMA se observó que FTIR midió concentraciones en un 10% más elevadas de CO que RAMA para los mismos periodos de estudio.
- Durante la campaña 2002, el mes de febrero fue el mes en que se presentaron los niveles mas altos de concentración de monóxido de carbono, siguiéndole el mes de marzo y el mes de abril. Durante la campaña 2003, el mes en el cual se detectaron las concentraciones más altas de CO fue el mes de marzo, continuando el mes de abril y finalmente el mes de febrero con las más bajas.
- La relación entre el formaldehído y el monóxido de carbono presentó cierta correlación entre los datos de concentración, debido a que este compuesto es también emitido como un contaminante primario por los vehículos automotores.

CH₄

- El mes de febrero de 2003 y 2003 fue el mes en que se presentaron los niveles mas altos de concentración de este compuesto, los cuales provinieron predominante mente del noreste. Los niveles de concentración mas bajos se presentaron en el mes de marzo, los cuales en 2002 fueron acarreados predominantemente por viento del sureste y en 2003 por viento del noreste.
- El nivel de concentración de metano registrado durante los días domingo de las campañas 2002 y 2003 fue mas alto en relación a la concentración registrada en los demás días de la semana, esta provino de la zona noreste del la ZMVM.

NO

- Los datos de concentración de NO que estuvieron por encima de 110 ppb durante la campaña 2003 fueron 37 % mas frecuentes que durante la campaña 2002, lo cual al parecer tuvo un efecto positivo sobre las concentraciones mensuales de ozono registradas durante 2003. Durante la campaña 2002, los meses de febrero y marzo fueron los que presentaron los niveles de concentración más elevados de óxidos de nitrógeno y el mes de abril los mas bajos. Observando lo ocurrido en los niveles de concentración de ozono se observó que los meses de febrero y marzo presentaron los niveles mas bajos de

concentración y el mes de abril los mas altos, es decir, que en los meses de estudio de ambas campañas se registró menor concentración de O_3 a mayor concentración de NO. Durante la campaña 2003 se observó el mismo fenómeno, siendo marzo el mes que presentó la concentración más alta de NO y la concentración más bajas de ozono. El mes de abril, que presentó la concentración más bajas de NO, registró la concentración más alta de ozono.

SO_2

- FTIR es capaz de monitorear con un coeficiente de exactitud de 0.948 el SO_2 en concentraciones superiores de 50 ppb. Sin embargo, a concentraciones bajas este coeficiente decae siendo DOAS la técnica mas sensible para detectar este contaminante.
- En un análisis comparativo de concentración medida en un día en particular por FTIR, RAMA y DOAS, FTIR fue quien reporto la concentración más alta de SO_2 y RAMA la mas baja para la misma muestra.

$HCHO$

- El promedio de concentración de HCHO registrado durante la campaña Febrero – Abril 2003 fue 14% superior al registrado en 2002 debido a la gran cantidad de hidrocarburos emitidos en este periodo de estudio.
- El tiempo promedio durante el cual la concentración de HCHO fue superior a 25 ppb fue de 54 minutos y 1 hora con 8 minutos en los días elegidos para la campaña de 2002 y 2003, respectivamente.
- Durante la campaña 2002 y 2003, el mes de febrero fue el mes en el cual se presentaron los niveles de concentración más elevados de HCHO, siguiéndole el mes de marzo y abril.

N_2O

- El mes en el cual se presento la mayor concentración de este gas de efecto invernadero fue febrero y la menor correspondió al mes de abril en ambas campañas. Las tendencias y niveles de N_2O en la atmósfera están regulados por efectos naturales y estacionarios principalmente.

BIBLIOGRAFÍA

Alkezweeny, A. J. (1994). *Trend analyses of sulfur dioxide emissions and sulfate concentrations and their application to global cooling*, *Atmósfera*, **8**, 91-97.

Báez, A. P., Padilla, H., Cervantes, J., Pereyra, D., Torres, M. C., Garcia, R. and Belmont, R. (2001). *Preliminary study of the determination of ambient carbonyls in Xalapa City, Veracruz, Mexico*, *Atmospheric Environment*, **35**, 1813–1819.

Báez, A. P., Padilla, H. G. and Belmont, R. (1993). *Scavenging of atmospheric formaldehyde by wet Precipitation*, *Environmental Pollution*, **79**, 271–275.

Bates, D. V. and Sizto, R. (1987). *Air pollution and hospital admissions in southern Ontario: the acid summer haze effect*, *Environmental Research*, **43**, 317-331.

Beer, R. (1992). *Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc.

Beil, A., Daum, R., Harig, R. and Matz, G. (1998). *Remote sensing of atmospheric pollution by passive FTIR spectrometry*, *The International Society for Optical Engineering*, **3493**, 1-14.

Biel, A., Daum, R. and Johnson, T. (1999). *Detection of chemical agents in the atmosphere by passive IR remote sensing*, Collection.

Bill, G. and McIntyre, P. (1987). *Infrared Spectroscopy*, David J. Mowthorpe.

Brohede, S. (2002). *Differential Optical Absorption Spectroscopy -How does it work and what can it measure?*, Collection.

Brohede, S. (2002). *DOAS -Differential Optical Absorption Spectroscopy*, Collection.

CAM (Comisión Ambiental Metropolitana). (1998). *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México 1998*, México.

Cao, M., Gregson, K. and Marshall, S. (1998). *Global Methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change*, *Atmospheric Environment*, **32**, 3292-3299.

Castro, T., Ruiz-Suárez, L. G., Ruiz-Suárez, J. C., Molina, M. J. and Montero, M. (1995). *Sensitivity analysis of a UV radiation transfer model and experimental photolysis rates of no₂ in the atmosphere of Mexico city*, *Atmospheric Environment*, **31**, 609-620.

Childers, J. W., Thompson, E. L., Harris, D. B., Kirchgessner, D. A., Clayton, M., Natschke, D. F. and Phillips, W. J. (2001). *Multi-pollutant concentration measurements*

around a concentrated swine production facility using open-path FTIR spectrometry, Atmospheric Environment, **35**, 1923-1936.

Christy, A. A., Ozaki, Y. and Gregoriou, V. G. (2001). *Comprehensive analytical Chemistry*, Wilson & Wilson's.

CONAPO (Consejo Nacional de Población). (1998). *Escenarios demográficos y urbanos de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, 1990-2010*, México.

Correa, S. M., Martins, E. M. and Arbilla, G. (2003). *Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil*, Atmospheric Environment, **37**, 23-29.

Davis-Mark, S. P., Abrams-James, C. and Brault, W. (2001). *Fourier transform spectrometry*, Academic Press.

DeMore, W. B., Howard, C. J., Sander, S. P., Ravishankara, A. R., NOAA., Golden, D. M., Kolb, C. E., Hampson, R. F., Molina, M. J., Kurylo, M. J., MIT and NIST. (1994). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, JPL Publication, **11**, 94-26.

EPA (Environmental Protection Agency). (1997). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (Compendium Method TO-16)*, USA.

Ferraro, J. R. (1999). *History of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, Spectroscopy, **14**, 28.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Academic press.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press.

Grutter, M. (2002). *Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City*, *Atmósfera*, **16**, 1-13.

Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R. and Ruiz-Suárez, L. G. (2003). *Open-Path FTIR Spectroscopic Studies of trace gases over Mexico City*, Atmospheric and Ocean Optics, **16**, 232-236.

Hashmonay, R. A., Natschke, D. F., Wagoner, K., Harris, D. B., Thompson, E. L. and Yost, M. G. (2001). *Field Evaluation of a Method for Estimating Gaseous Fluxes from Area Sources Using Open-Path Fourier Infrared*, Environ. Sci. Technol., **35**, 2309-2313.

Hashmonay, R. A. and Yost, M. G. (1999). *On the Application of Open-Path Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy To Measure Aerosols: Observations of Water Droplets*, Environ. Sci. Technol., **33**, 1141 -1144.

Hopkins, J. R., Still, T., Al-Haider, S., Fisher, I. R., Lewis, A. C. and Seakins, P. W. (2003). *A simplified apparatus for ambient formaldehyde detection via GC-pHID*, Atmospheric Environment, **37**, 2557–2565.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Información). (2000). *Censo Estadístico de población y Vivienda 2000.*, México.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (1996). *Contribution of Working Group 1 to the second Assessment Report*, Geneva.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (1997). *Greenhouse Gas Inventory Workbook (revised 1996 guidelines for national gas inventories)*, Geneva.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). (1997). *Environmental Health Criteria No. 188:Nitrogen Oxides(Second Edition)*, Geneva.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). (1999). *Environmental Health Criteria No. 213:Carbon monoxide (second edition)*, Geneva.

Jáuregui, E. (2000). *El clima de la ciudad de México*, Plaza y Valdes Editores.

Jazcilevich, A. D., García, A. R. and Ruíz-Suárez, L. G. (2003). *A study of air flow patterns affecting pollutant concentrations in the Central Region of Mexico*, Atmospheric Environment, **37**, 183-193.

Junge, C. E. (1963). *Air chemistry and Radioactivity*, Int.Geophys. Ser.

Kourtidis, K., Ziomas, I., Zerefos, C., Gousopoulos, A., Balis, D. and Tzoumaka, P. (2000). *Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece*, Atmospheric Environment, **34**, Pages 1471-1480.

Mayer, H. (1999). *Air pollution in cities*, Atmospheric Environment, **33**, 4029-4037.

McDade, L. C., Strong, K., Haley, C. S. and Stegman, J. (2002). *A method for recovering stratospheric minor species densities from the Odin/OSIRIS scattered-sunlight measurements*, Canadian Journal of Physics, **80**, 395-408.

Mount, H. G., Rumburga, B., Haviga, J., Lamba, B., Westberga, H., Yongea, D., Johnsonb, K. and R., K. (2002). *Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet*, Atmospheric Environment, **36**, 1799-1810.

OPSIS. (1994). *Manual de operación del equipo AR 500 analizador óptico*, Sweden.

OPSIS. (1994). *Software para analizadores ópticos version 7.00*, Sweden.

Piccot, S. D., Masemore, S. S., Lewis-Bevan, W., Ringler, E. S. and Harris, D. B. (1996). *Field Assessment of a New Method for Estimating Emission Rates from Volume Sources Using Open-Path FTIR Spectroscopy*, Journal of the Air & Waste Management Association, **46**, 159-171.

Piver, W. T., Ando, M., Ye, F. and Portier, C. J. (1999). *Temperature and Air Pollution as Risk Factors for Heat Stroke in Tokyo, July and August 1980-1995*, Environmental Health Perspectives, **107**, 911.

Platt, U. (2000). *New approaches of aromatic hydrocarbon measurements by DOAS*, Institut für Umweltphysik, Univ. Heidelberg, INF 229, D-69120 Heidelberg.

Raga, G. B., Baumgardner, D., Castro, T., Martínez-Arroyo, A. and Navarro-González, R. (2001). *Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements(1960-2000)*, Atmospheric Environment, **35**, 4041-4058.

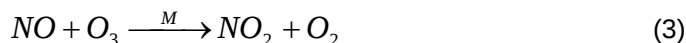
APÉNDICES

A. Ciclo fotoquímico del ozono O₃

Cuando el NO y el NO₂ están presentes bajo luz solar, la formación de ozono ocurre como resultado de la fotólisis del NO₂ a longitudes de onda menores de 424 nm,



M representa N₂ o O₂ u otra tercera molécula que absorbe el exceso de energía vibracional, formándose entonces la molécula de ozono. No hay otra fuente más significativa de ozono en la atmósfera que la de la reacción (2). Una vez formado, el ozono reacciona con el NO para regenerar NO₂.



Asumiendo una concentración inicial de [NO]₀ y [NO₂]₀ en el aire, la relación de cambio de concentración de NO₂ a volumen, temperatura y radiación constante es dada por:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -j_{5.1}[NO_2] + K_{5.3}[O_3][NO] \quad (4)$$

tratando a O₂ como constante hay cuatro especies en el sistema: NO₂, NO, O, y O₃. Podemos escribir la ecuación dinámica para NO, O y O₃ como lo hemos hecho para el NO₂, por ejemplo, la evaluación del [O] se puede expresar como:

$$\frac{d[O]}{dt} = j_{5.1}[NO_2] - K_{5.2}[O][O_2][M] \quad (5)$$

Si evaluáramos el lado derecho de esta reacción encontraríamos que éste es muy cercano a cero. Físicamente esto significa, que el átomo de oxígeno es tan reactivo que éste desaparece virtualmente de la reacción (2) tan rápidamente como se lleva a cabo la reacción (1). De hecho,

con especies altamente reactivas como el átomo de oxígeno, es común decir que el rango de formación es equivalente al rango de desaparición, por ejemplo:

$$j_{5.1}[NO_2] = K_{5.2}[O][O_2][M] \quad (6)$$

La concentración del átomo de oxígeno en estado estable es dado por:

$$[O]_{ss} = \frac{j_{5.1}[NO_2]}{k_{5.2}[O_2][M]} \quad (7)$$

De aquí partimos para poder calcular la ecuación de concentración en estado estable del ozono:

$$[O_3]_{ss} = \frac{j_{5.1}[NO_2]}{k_{5.3}[NO]} \quad (8)$$

Ésta es nombrada la relación en el estado fotoestacionario. Simplificando nos queda:

$$[O_3]_{ss} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{j_{5.1}}{k_{5.3}} \right)^2 + \frac{4j_{5.1}}{k_{5.3}}[NO_2]_0 \right]^{1/2} - \frac{j_{5.1}}{k_{5.3}} \right\} \quad (9)$$

Debido a la reacción (3), concentraciones significativas de O_3 y NO “no pueden coexistir”, y el retardo en el pico del oxidante existirá hasta que el NO caiga a su mas baja concentración.

Tres preguntas importantes sobre la fotoquímica del “smog” no son contestadas fácilmente en los estudios, por ejemplo ¿como es oxidado el NO a NO_2 ?, ¿cuál es el rol jugado por los orgánicos? y ¿que reacciones son responsables de la rápida perdida de los orgánicos?.

Inicialmente fue sugerido en los 50's que el NO era térmicamente oxidado por el O_2 , pero ésta reacción es generalmente muy lenta para ser de importancia en la atmósfera a excepción de altas concentraciones como en las plantas termoeléctricas:

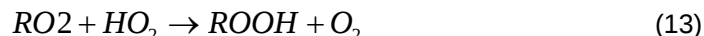
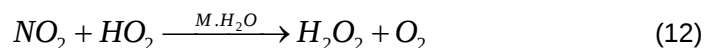


En el caso de una pluma de contaminantes emitida por una planta termoeléctrica, en el instante en que esta se diluye con el aire de la atmósfera, el NO puede ser lo suficientemente concentrado para que la reacción de oxidación de la ecuación 10 llegue a ser significativa. Por ejemplo, a 2000 ppm de NO el 90% puede ser oxidada a NO₂ en 30 minutos si esta alta concentración se mantiene por un largo tiempo. Sin embargo, la pluma generalmente no se mantiene integrada por largos periodos de tiempo.

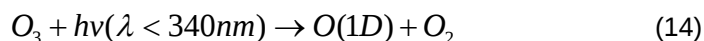
En resumen, es evidente que en un ambiente de smog fotoquímico, la oxidación térmica del NO no puede explicar la relativa rapidez de la conversión de NO a NO₂.

Con respecto al rol de los orgánicos, fue sugerido cerca de 1969-1970 que el radical hidroxil controlaba la química diurna de la contaminación y atmósfera limpia. (Heicklen et al., 1969; Weinstock, 1969; Stedman et al., 1970; Levy, 1971). Entonces el OH inicia el cambio de reacción al reaccionar con el CO y los VOC (Compuestos Orgánicos Volátiles).

Las cadenas de reacción son eventualmente finalizadas por reacciones tales como:



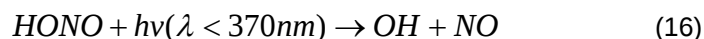
Una mayor fuente de OH en aire limpio y contaminado es la fotodisociación de O₃ por radiación UV proveniente de luz de sol que produce un excedente electrónico en el átomo de oxígeno, O(¹D),



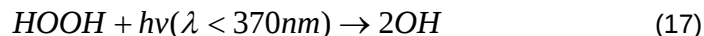
Lo siguiente de esta rápida reacción, en competencia con la diactivación, del átomo de oxígeno excitado con vapor de agua, el cual esta siempre presente en la atmósfera.



Otra fuente directa también forma OH a través de fotodisociación, incluyendo ácido nitroso:



Y peróxido de hidrógeno (H₂O₂):

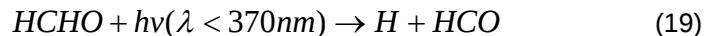


Una muy importante fuente “térmica” de radicales hidroxil, es la reacción de HO₂ con NO:

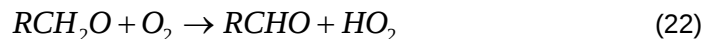


Esta es la mayor cadena de propagación en el promedio de mecanismos de reacción para la formación de ozono en la contaminación del aire fotoquímico. Debido a que el HO₂ está íntimamente ligado al OH a través de la reacción (18). Cuando el NO esta presente las fuentes y los sumideros del HO₂ son, en efecto, fuentes o sumideros del radical OH.

Las fuentes del HO₂ incluyen la reacción del O₂ con átomos de hidrógeno y formación de radicales, por ejemplo, por la fotodisociación del formaldehído gaseoso siguiendo la absorción de radiación UV:



Otra fuente del radical hidroxiperoxil es la abstracción de un átomo de hidrógeno del radical alcoxy por oxígeno molecular:



La relativa importancia de estas fuentes del OH y H₂O depende de las especies presentes en las masas de aire, y desde una localización y tiempo del día. En resumen, el NO es ahora conocido a ser convertido a NO₂ durante las horas de luz de día en una secuencia de reacción iniciada por el OH atacando a los orgánicos, y envolviendo a los HO₂ y radicales libres del RO₂. Este radical peroxi es la especie que actúa convirtiendo NO a NO₂ en concentración ambiente donde la oxidación térmica del NO por O₂ es despreciable.

B. Artículo

232 Atmos. Oceanic Opt. / March 2003 / Vol. 16, No. 3

Michel Grutter et al.

Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City

Michel Grutter, Edgar Flores, Roberto Basaldud, and Luis Gerardo Ruiz-Suárez

Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México

Received January 22, 2003

A long open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectrometer was used to detect and monitor the concentrations of the main gaseous pollutants near downtown Mexico City. The modulated infrared beam, with a spectral resolution of 0.5 cm^{-1} , was transmitted and collected by a pair of Cassegrainian telescopes after traveling 426 m horizontally across the atmosphere. The concentrations from the spectra were retrieved by a classical least-squares regression using measured, when available, and synthetically generated spectra as references. Results are presented on measurements carried out during February 2002. The concentration profiles of acetylene, ethylene, ethane, propane, and methane are reported for the first time in the region with a high temporal resolution. The data are coupled with meteorological information so that rose-wind generation is performed and the possible common sources for these compounds are analyzed and discussed.

Introduction

The Mexico City metropolitan area (MCMA), like many other megacities in the world, suffers from air quality problems caused mainly by the abundant emissions of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x) into the atmosphere.¹⁻³ In 1998, the local emissions inventory⁴ reported a contribution only by mobile sources of 187773 and 165838 tons of these group of compounds per year, respectively. These quantities represent 80% from all the NO_x and 40% of all the hydrocarbons emitted within the metropolitan basin. The importance of considering specific information about the individual VOCs in order to design more effective control strategies has been addressed.⁵ The relative ozone-forming potentials of the hundreds of different VOCs emitted by anthropogenic activities, as well as the emission profiles of the individual sources, need to be appropriately known for establishing efficient regulations which will result in cost-effective reductions.⁶

Open-path Fourier transform spectroscopy (OP-FTIR) is a reliable, fast, and accurate analytical method used in recent years for measuring atmospheric gases⁷⁻⁹ and has increasingly been accepted as a monitoring tool by different environmental agencies.¹⁰⁻¹² The OP-FTIR is an optical remote sensing technique, which consists of transmitting an infrared beam several hundred meters across the atmosphere in order to spectroscopically detect absorption by individual gases. Among the various applications it has successfully been used to measure volatile organic compounds in traffic exhaust,¹³⁻¹⁵ to estimate emission fluxes in different environments,¹⁶⁻¹⁹ to perform biomass burning studies,²⁰ and to analyze smog episodes in urban areas.²¹

In this contribution, an OP-FTIR instrument was operated near downtown Mexico City and the time series of specific hydrocarbons are reported. The

diurnal patterns of important ozone precursors such as acetylene and ethylene are discussed as well as the behavior of the saturated compounds (methane, ethane and propane) regarding their possible sources in the area. The measurements were carried out near downtown Mexico City, next to one of the 32 stations from a local network of atmospheric monitoring (RAMA): Merced, at $19^\circ 24' 27''\text{N}$, $99^\circ 7' 15''\text{W}$, $\sim 2240\text{ masl}$. The results presented in this work are based on measurement data acquired during February of 2002, corresponding to the dry season and distinguished by low temperatures and frequent thermal inversions.

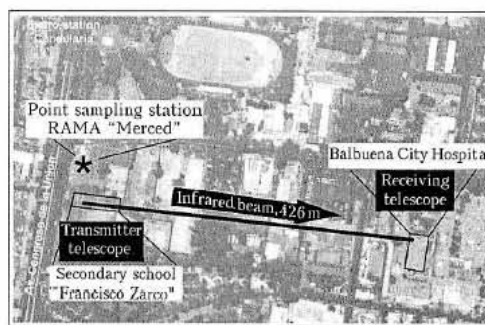


Fig. 1. Aerial photograph of the measuring site showing the IR beam trajectory (line) and the point sampling station (asterisk).

In the aerial photograph shown in Fig. 1, one can see the optical remote sensor (line) going from the roof of a secondary school to a city hospital. The point sampling station is marked with an asterisk. The infrared beam traveled horizontally at about 20 m above the surface reaching an optical path of 426 m. This urban site is surrounded by several avenues, parking lots, and some green areas and can be

characterized by having intense vehicular and commercial activity. There are several markets, shops, and cooking establishments in the vicinity. An important bus station is located 1 km to the northeast and the only airport of the MCMA is approximately 3 km to the east.

Experimental

The instrument used for measuring the atmospheric gases along an open path is shown in Fig. 2. It consists of a Fourier transform infrared spectrometer (Nicolet[®], maximum unapodized resolution of 0.125 cm^{-1}), equipped with a ZnSe beamsplitter covering a spectral range of $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The modulated beam is sent across the atmosphere by means of an optical transfer bench and a Cassegrainian-type telescope. All mirrors are made of polished aluminum with silicon oxide coatings and the telescope's field mirror has a diameter of 30 cm. At the receiver end, an identical telescope collects the radiation and focuses it onto a liquid-nitrogen cooled MCT (mercury cadmium telluride) detector. The entire arrangement was constructed by Industrial Monitor and Control Corp. (IMACC, Austin TX) and its bistatic design is favored from the fact that no infrared interferences from the background affect the signal, however, a cable is needed to connect the detector with the spectrometer.

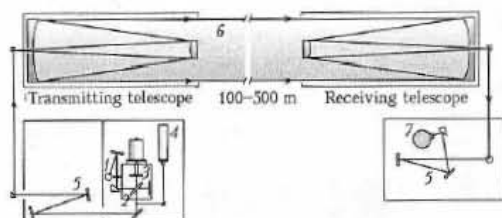


Fig. 2. Optical arrangement of the open-path FTIR spectrometer: infrared source 1, beamsplitter 2, Michelson interferometer 3, He-Ne laser 4, transfer optics 5, modulated IR beam 6, MCT detector 7.

The acquisition system was set to co-add 179 interferograms in order to have one transmission spectrum stored every five minutes in the computer. The corresponding spectrum in absorbance was obtained by using an artificially generated background and the trace-gas concentrations were then retrieved running a CLS (classical least squares) regression on nearly real-time scale. Both measured and calculated reference spectra were used for the analysis, depending on availability and reliability. The synthetic references were generated using the E-Trans code (Ontar Corp. North Andover, MA) and the molecular parameters from the HITRAN database.²² All measurements in this work were performed with the spectral resolution of 0.5 cm^{-1} and the optical path was set at 426 m. This distance was determined by the geo-referenced image (0.5 m resolution) shown in Fig. 1.

Results and discussion

Apart from the criteria, pollutants such as carbon monoxide, nitrogen oxides, and ozone, which are routinely monitored for evaluating pollution levels in Mexico City, the diurnal cycles of many other trace gases have been obtained with the OP-FTIR spectrometer. As an example, the time series of several hydrocarbons are presented in Fig. 3. The curves show 15-minute averages of the retrieved concentrations and correspond to the week of the 1–7 of February, 2002. For Julian day 35, which is a Monday, there is a clear growth in the observed carbon monoxide, acetylene, and ethylene emissions as a result of the increased vehicular activity. The peak concentration for these gases during weekdays appears at around 7:30 LST. Acetylene is known to be a main product of internal-combustion engines and since it possesses a much longer lifetime than ethylene, it can be considered a tracer for automotive activity. The reactivity of these hydrocarbons in terms of reaction rate constants, lifetimes, and ozone-forming potentials are given in Table 1.²³ Exhaust emission studies of motor vehicles have been done previously in the MCMA using gas chromatographic methods.^{24,25}

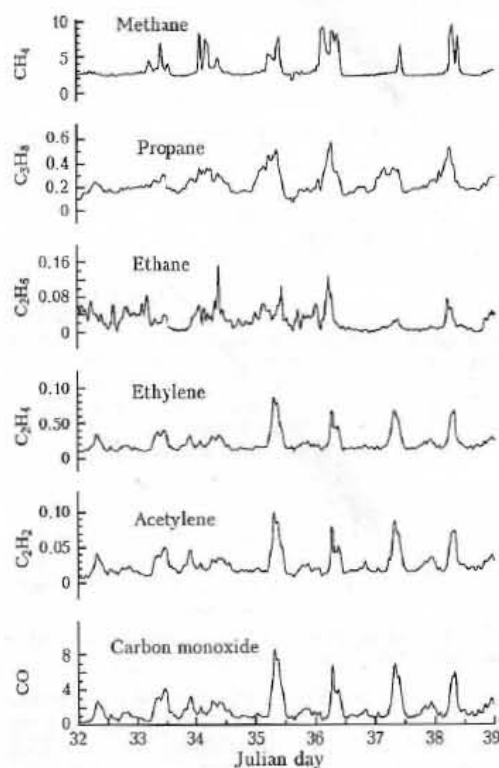


Fig. 3. Time series showing the concentrations (in ppm) of several hydrocarbons measured with the open-path FTIR spectrometer at 426 m. The data plotted represent 15 min. averages for the period 1–7 of February, 2002.

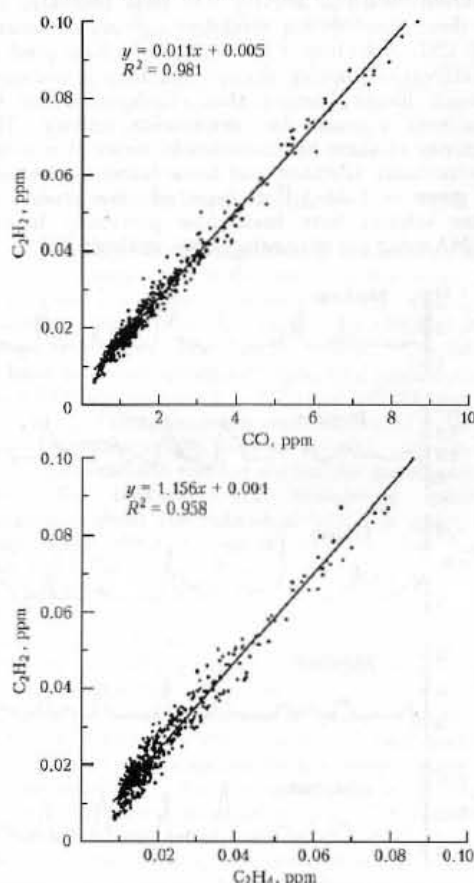
Table 1. Rate constants $k(\text{OH})$, lifetimes τ , and ozone-forming potentials for selected hydrocarbons (Ref. 23)

Compound	Formula	$k(\text{OH})^a \cdot 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Lifetime ^b $\tau = 1/k(\text{OH})$	O ₃ -forming potential ^{b,c} ppb/hr
Ethylene	C ₂ H ₄	8.52	6.5 hrs	0.206
Propane	C ₃ H ₈	1.15	2.2 days	0.033
Acetylene	C ₂ H ₂	0.815	2.8 days	0.041
Ethane	C ₂ H ₆	0.257	9 days	0.018
Methane	CH ₄	0.006	1 year	—

^a Rate coefficient based on their reaction with OH at 298 K.

^b Assuming a 12 h daytime mean concentration of $5 \cdot 10^6$ molecules/cm³.

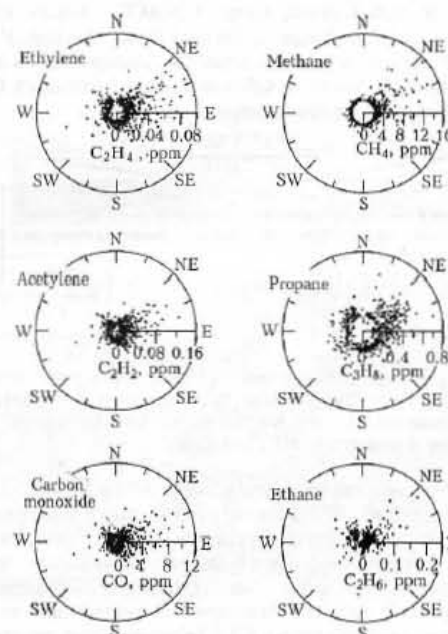
^c Ozone production rate assuming no NO₂ present.

**Fig. 4.** Correlation plots and linear regressions for carbon monoxide and ethylene vs. acetylene.

It can be seen from Fig. 4 that there is a strong correlation between the levels of C₂H₂ and CO ($R^2 = 0.981$). This is consistent with the local inventory, which associates 98% of the total CO emissions with the mobile sector, which uses mostly gasoline and some diesel as its main fuels in the MCMA.⁴ Since ethylene has a much larger reactivity it persists not enough long and can be observed

relatively close to the sources. One can see in Fig. 4 that the variance of C₂H₄ with respect to C₂H₂ is somewhat larger, which could suggest alternative sources. Nevertheless, it appears from the correlation that C₂H₄ primarily originated from the same mobile sources as C₂H₂ and CO.

The time series of ethane, propane, and methane in Fig. 3 shows a more independent behavior from the automotive peak hours and are evidently governed by other sources. Liquefied petroleum gas (LPG) is the most widely used domestic fuel in Mexico City and is the main contributor for the large concentrations of propane detected. A background concentration of propane in this region of at least 100 ppb is seen in Fig. 3. Methane appears also to have a background level of about 2.3 ppm, which is considerably higher than the reported global average of 1.76 ppm.²⁶ Strong emission and frequent short-lived features peaking above 7 ppm characterizes the CH₄ curve. From its temporal profile, ethane is strongly influenced by sources other than the mobile ones. This is revealed by a strong variation in its behavior during Julian days 32–35, followed by more calmed days correlated somewhat better to vehicular rush hours.

**Fig. 5.** Wind roses containing concentration data of CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, and CH₄ for the week of 1–7 February, 2002.

The wind roses for the compounds considered in this study are presented in Fig. 5. The plots represent the concentration data for the week in hand as a function of wind direction. The meteorological sensors were located at the point sample station, marked with an asterisk in Fig. 1, approximately at the same height as the infrared beam. An excellent agreement is observed for the CO and C₂H₂ distributions,

confirming the common origin of these compounds. Ethylene and ethane seem somewhat more dispersed and have angular distributions, which are independent of CO and acetylene. The propane data is even more scattered in all directions and its background concentration is also visible from this plot. The background level of methane just above 2 ppm is clearly seen and the excess concentrations tend to be coming from the east and northeast. Although not seen in the plots, a general pattern for all the compounds is observed in terms of the wind speeds. The larger concentrations seem to be associated with lower wind speeds indicating that local emissions govern the higher levels observed.

Conclusions

In this paper the technique for measuring trace gases with an open-path FTIR is described. The concentration profiles of acetylene, ethylene, ethane, propane, and methane are reported for the first time in the MCMA with a high temporal resolution. Specific correlation between the profiles and their relation to wind direction was evaluated in order to identify the main sources contributing to the levels detected for these compounds.

Carbon monoxide shows a strong correlation with acetylene and ethylene. Also, the concentration vs. wind-direction plots of CO and acetylene show the same patterns indicating the common source for these two gases. CO is known to be emitted by the combustion of fossil fuels. Large amounts of this pollutant in an urban setting is expected from important point sources such as power plants, from area sources (stoves, home boilers, etc.) as well as by mobile sources. On the other hand, acetylene is considered to be a finger-print element for the incomplete combustion in gasoline-powered vehicles. The almost perfect match between carbon monoxide and acetylene indicates that mobile sources are by large the dominant source of carbon monoxide at this particular site. Ethylene also appears to be dominated by vehicular emissions, although a slightly more dispersed wind rose is indicative of alternative sources.

Ethane showed an independent concentration profile with respect to the gases discussed above. This reveals that for the most part, C_2H_6 originates from sources other than mobile ones. Some possibilities present the large amounts of services in the vicinity such as cooking establishments, mechanical workshops (motor-cleaning facilities, paint shops, etc.), as well as a road-construction site less than 1 km to the east. These are also possible contributors to the large propane levels detected, although the background concentration above 100 ppb observed for this pollutant is mainly due to the distribution and consumption of LP gas. The concentration profile of methane indicates some relation to vehicular sources, but also some strong independent features with no particular diurnal patterns recognizable. A relatively high background level of methane at 2.3 ppm is persistent at this location and can be partly due to

the large amounts of organic wastes generated by several food markets in the region.

Acknowledgments

This research is supported by CONACyT (Mexican Council of Science and Technology) through project No. J33620-T. We gratefully acknowledge the help of A. Retama and R. Ramos from the government's network of atmospheric monitoring (RAMA) in setting up the experiment and for making the meteorological data available. The Geographical Institute (UNAM) provided the geo-referenced image used in Fig. 1.

References

1. H. Mayer, *Air pollution in cities*, Atmospheric Environment **33**, 4029–4037 (1999).
2. G.B. Raga, D. Baumgardner, T. Castro, A. Martinez-Arroyo, and R. Navarro-González, *Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000)*, Atmospheric Environment **35**, 4041–4058 (2001).
3. M.J. Molina and L.T. Molina, *Air Quality in the Mexico MegaCity: An Integrated Assessment* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002).
4. *Inventario de emisiones de la zona metropolitana del valle de México*, Comisión Ambiental Metropolitana, Secretaría de Medio Ambiente del GDF, Secretaría de Ecología del Edo. de México, SEMARNAT ed. México, (1998).
5. A. Russell, J. Milford, M.S. Bergin, S. McBride, L. McNair, Y. Yang, W.R. Stockwell, and B. Croes, *Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases*, Science **169**, 491–495 (1995).
6. *Rethinking the ozone problem in Urban and Regional Air Pollution*, National Research Council, Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement ed. (National Academy Press, Washington D.C., 1992).
7. R. Beer, *Remote sensing by Fourier transform spectrometry*, in: *Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications* (Wiley-Interscience, Pasadena, California, 1992), Vol. 120, p. 153.
8. M.W. Sigrist, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, in: *Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications* (Wiley-Interscience, Zurich, 1994), Vol. 127, p. 531.
9. T.L. Marshall, C.T. Chaffin, R.M. Hammaker, and W.G. Fateley, *An introduction to open-path FT-IR atmospheric monitoring*, Environ. Sci. Technol. **28**, 224A–231A (1994).
10. EPA, *Compendium Method TO-16: Long-path open-path Fourier transform infrared monitoring of atmospheric gases, and Test Method 320, Appendix A to Part 63: Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, (1997).
11. ASTM, *Standard test method for determination of gaseous compounds by extractive direct interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, D6348, American Society for Testing and Materials, PA, USA, (1998).
12. VDI, *Remote Sensing: Atmospheric measurements near ground with FTIR spectroscopy*, VDI 4211 (Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 2000).
13. A. Sedlmaier, K. Schäfer, K.H. Becker, K. Brockmann, J. Heland, R. Kurtenbach, J. Lörzer, and P. Wiesen, *Determination of VOCs in traffic exhaust by FTIR absorption spectrometry*, in: *SPIE 3821, Environmental Sensing and Applications* (München, 1999).

14. G.M. Russwurm, R.H. Kagann, O.A. Simpson, and W.F. Herget, *Long-path FTIR measurements of volatile organic compounds in an industrial setting*, J. Air & Waste Management Association **41**, 1062–1066 (1991).
15. K.S. Bradley, K.B. Brooks, L.K. Hubbard, P.J. Popp, and D.H. Stedman, *Motor vehicle fleet emissions by OP-FTIR*, Environ. Sci. Technol. **34**(5), 897–899 (2000).
16. R.A. Hashmonay, D.F. Natschke, K. Wagoner, D.B. Harris, E.L. Thompson, and M.G. Yost, *Field evaluation of a method for estimating gaseous fluxes from area sources using open-path Fourier infrared*, Environ. Sci. Technol. **35**(11), 2309–2313 (2001).
17. K. Schäfer, S. Emzis, M. Stockhause, A. Sedlmaier, H. Hoffmann, G. Depta, and A. Gronauer, *Emission rates of benzene and ammonia area sources determined by spectroscopic remote measurements and inverse dispersion modeling*, in: Proc. SPIE **3534**, 212–219 (1998).
18. B. Galle, J. Samuelsson, B.H. Svensson, and G. Borjesson, *Measurements of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based on FTIR absorption spectroscopy*, Environ. Sci. Technol. **35**(1), 21–25 (2001).
19. K.J. Hargreaves, F.G. Wienhold, L. Klemetsson, J.R.M. Arah, I.J. Beverland, D. Fowler, B. Galle, D.W.T. Griffith, U. Skiba, K.A. Smith, M. Welling, and G.W. Harris, *Measurement of nitrous oxide emission from agricultural land using micrometeorological methods*, Atmos. Environ. **30**, 1563–1571 (1996).
20. R.J. Yokelson, *Open-path Fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires*, J. Geophys. Res. **101**(D15), 21067–21080 (1996).
21. E.C. Tuazon, R.A. Graham, A.M. Winer, R.R. Easton, J.N. Pitts, and P.L. Hanst, *A kilometer pathlength Fourier-transform infrared system for the study of trace pollutants in ambient and synthetic atmospheres*, Atmos. Environ. **12**, 865–875 (1978).
22. L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, *The HITRAN molecular spectroscopic database*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 665–710 (1998).
23. C.N. Hewitt, *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* (Academic Press, London, 1999).
24. V. Mugica, E. Vega, J.L. Arriaga, and M.E. Ruiz, *Determination of motor vehicle profiles for non-methane organic compounds in the Mexico City metropolitan area*, J. Air & Waste Management Association **48**, 1060 (1998).
25. E.D. Gamas, L. Diaz, R. Rodriguez, E. Lopez-Salinas, and I. Schiiter, *Exhaust emissions from gasoline- and LPG powered vehicles operating at the altitude of Mexico City*, J. Air & Waste Management Association **49**, 1179 (1999).
26. IPCC, *Atmospheric chemistry and greenhouse gases*, in: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Workgroup I to the third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, M. Prather, D. Ehhalt, F. Dentener, R. Derwent, E. Dlugokencky, E. Holland, I. Isaksen, J. Katima, V. Kirchhoff, P. Matson, P. Midgley, and M. Wang, eds. (Cambridge University Press, Cambridge, UK and NY, USA, 2001).

C. Póster 1



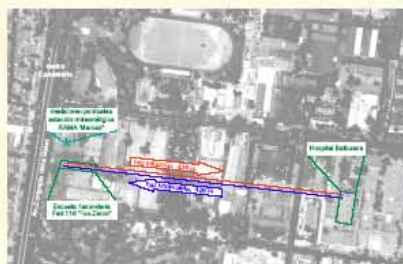
Estudio comparativo de mediciones atmosféricas utilizando FTIR y DOAS en trayectoria abierta

E. Flores, M. Grutter*
Centro de Ciencias de la Atmósfera - UNAM
Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.
*grutter@servidor.unam.mx

A. Retama y R. Ramos
Red Automática de Monitoreo Atmosférico - RAMA
Secretaría del Medio Ambiente, GDF.
Jalapa 15, Col. Roma, 06700 México D.F.

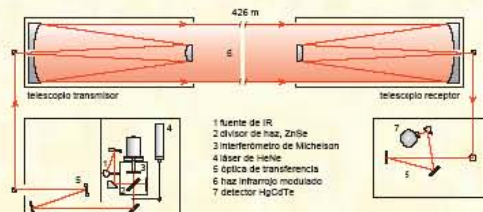
Introducción

Se utilizaron dos métodos espectroscópicos de percepción remota para el monitoreo de contaminantes atmosféricos en un sitio en el centro de la Ciudad de México. Los equipos se instalaron sobre las azoteas de dos edificios de aproximadamente 20 m de altura, cercanos a la estación de monitoreo atmosférico Merced. Los haces de los equipos FTIR y DOAS, en el rango espectral del infrarrojo y ultravioleta, respectivamente, atravesaron de manera horizontal y paralela una distancia de 426 m. Una fotografía aérea (abajo) con georreferenciamiento, proporcionó la distancia (± 1 m) entre los telescopios que define el paso óptico para las mediciones. El análisis cuantitativo de los gases a lo largo de la trayectoria es posible mediante las absorciones que presentan las moléculas en regiones espectrales características. De esta manera se pudieron comparar las concentraciones de ozono y dióxido de azufre reportadas por los dos técnicas de monitoreo.



FTIR

Fourier Transform Infrared Spectrometer



DOAS

Differential Optical Absorption Spectrometer

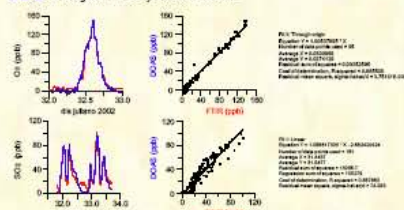


El esquema óptico del espectrómetro FTIR está ilustrado arriba. El instrumento, diseñado y construido por IMACC (Austin, TX), cuenta con una fuente de infrarrojo "glowbar" cuya radiación es dirigida a un interferómetro de Michelson. Este, con óptica de ZnSe y resolución máxima de 0.125 cm^{-1} , cubre un rango espectral de 600 - 4000 cm^{-1} . En esta región absorben prácticamente todas las moléculas biatómicas y biatómicas heteronucleares de interés para el monitoreo atmosférico. Una vez modulado, el haz es dirigido mediante óptica de transferencia a un telescopio tipo Cassegrain de aluminio pulido y recubrimiento de óxido de silicio. El telescopio, con un diámetro de 30 cm, transmite el haz de forma colimada hacia otro telescopio de las mismas características y cuya función es coleccionar la radiación dirigiéndola a un detector de HgCdTe y enfriado a 77 K. La señal es transmitida mediante un cable al sistema de adquisición, donde es transformada (Fourier) al dominio espectral para ser procesada y almacenada.

El principio de operación del sistema DOAS de monitoreo, modelo AR500 del fabricante OPSIS/IL, está representado arriba. La luz, emitida por una lámpara de xenón de alta presión, es transmitida a través de la atmósfera mediante un telescopio emisor. La radiación capturada por el telescopio receptor es guiada por medio de una fibra óptica al analizador. Ahí la luz entra al espectrómetro donde es dispersada en sus componentes de longitud de onda mediante una malla de difracción. Un sistema de barrido rápido, utilizando un disco rotatorio con franjas, permite la obtención de varios espectros por segundo detectados por medio de un tubo fotomultiplicador y enviados al sistema de adquisición. Para el análisis, debido a que no se puede tener el perfil del espectro de fondo, se recurre a una técnica conocida como absorción diferencial. En ella se consideran las intensidades de las variaciones en el espectro pertinentes al gas que es analizado.

Resultados

Series de tiempo de ozono y SO_2 para los días 2 y 3 de febrero (día Juliano 32 y 33) del 2002 y regresión lineal correlacionando las mediciones de FTIR y DOAS a lo largo de una trayectoria de 426 m.



Comparación de los perfiles de ozono obtenidos con FTIR, DOAS (trayectoria abierta) y con la estación de la RAMA Merced (medición puntual).



En el caso de ozono, la frecuencia de adquisición es de 5 min para los tres casos. La diferencia más prominente en esta comparación es la mayor variabilidad en la concentración de la medición puntual. La concentración de este contaminante fluctúa más que en las mediciones en trayectoria aunque el comportamiento general es muy parecido.

En las series de tiempo de SO_2 , sin embargo, se observa una diferencia significativa entre las mediciones en trayectoria y la puntual. En esta gráfica se promediaron 30 min de datos para ilustrar el efecto local que tiene la medición puntual sobre el pico de este contaminante antes de medio día.

Conclusiones

En este trabajo se exponen algunos aspectos de los experimentos realizados para el monitoreo de contaminantes mediante técnicas de percepción remota. En el caso del ozono, la correlación entre las mediciones obtenidas con FTIR y DOAS son satisfactorias, aunque es preciso realizar las calibraciones para omitir la necesidad de aumentar sistemáticamente los datos del DOAS por un 25%. A pesar de que para el análisis de SO_2 la sensibilidad es mejor con el DOAS, los valores están sobrestimados con respecto al FTIR. Además, las comparaciones indican que las concentraciones obtenidas a lo largo de una trayectoria son más representativas que en la medición puntual. Mientras que en la estación de la RAMA se aprecia un patrón de alta concentración de dióxido de azufre durante las horas de tráfico, esta característica se disuelve y es menor en las mediciones de trayectoria abierta.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico de CONACYT, mediante el proyecto J3620-1, y FUMEC. El equipo técnico de la RAMA y el estudiante Roberto Soto-Sánchez asistieron en la instalación y operación de los equipos. El Instituto de Geografía, UNAM, proporcionó la fotografía aérea del sitio y los Drs. Ruiz-Suárez y Baumgardner contribuyeron con

D. Póster 2

