



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

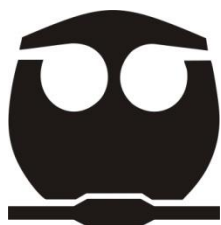
**EVALUACIÓN DE UNA TÉCNICA DE SEPARACIÓN Y  
CUANTIFICACIÓN PARA CARBONILOS EN LA  
ATMÓSFERA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**MARTHA NANCY BAUTISTA GONZÁLEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente: Luz María Lazcano Arriola**

**Vocal: José Agustín García Reynoso**

**Secretario: Gema Luz Andraca Ayala**

**1er. Suplente: Sergio Adrián García González**

**2do. Suplente: Alejandra Mendoza Campos**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio Compartido de Cromatografía de Líquidos

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Universidad Nacional Autónoma de México.

**ASESOR DE TESIS**

**Dra. Gema Luz Andraca Ayala**

---

**Firma**

**SUSTENTANTE**

**Martha Nancy Bautista González**

---

**Firma**

## Índice

Resumen .....	1
Objetivo general .....	2
Objetivos particulares .....	2
Justificación .....	3
1. Antecedentes .....	4
1.1 Carbonilos .....	5
1.1.1 Definición.....	5
1.1.2 Importancia en la atmósfera .....	8
1.2 Técnicas analíticas de carbonilos.....	9
1.3 Técnicas de muestreo de carbonilos .....	11
1.4 Cromatografía de líquidos .....	14
1.4.1 Parámetros de evaluación.....	16
1.4.2 Cromatografía en fase reversa .....	18
1.4.3 Límite de detección .....	20
1.4.4 Límite de cuantificación .....	20
1.4.5 Condiciones iniciales de la columna Spherisorb-ODS-2 5µm 250 mm x 4.6 mm I.D. No de serie 00071553.....	21
2. Metodología.....	23
2.1 Condiciones de la técnica analítica para identificación de condiciones de operación para análisis de muestra.....	23
2.2 Curvas de calibración .....	24
2.3 Muestreo de aire ambiente.....	25
3. Resultados .....	28
3.1 Resultados Límite de detección y cuantificación .....	28
3.2 Factor de recobro .....	29
3.3 Estimación del error .....	30
3.4 Resultados del muestreo.....	34
3.5 Comparación de cromatogramas .....	35
4. Conclusiones y recomendaciones.....	37
5. Referencias .....	39
Anexo 1 .....	41
Anexo 2 .....	42

---

## Índice de Figuras

Figura 1. Derivatización de carbonilos .....	10
Figura 2. Funcionamiento de burbujeadores .....	12
Figura 3. Aplicaciones de la cromatografía de líquidos .....	14
Figura 4. Separaciones correspondientes a tres resoluciones distintas.....	16
Figura 5. Cromatograma del 17 de junio de 1998 .....	22
Figura 6. Diagrama del sistema de muestreo.....	26
Figura 7. Imagen del sistema de muestreo .....	26
Figura 8. Sistema en el lugar del muestreo.....	27
Figura 9. Variación desviación estándar .....	30
Figura 10. Recobro de acetaldehído para 1478 ppb inyectado el 21 de abril del 2015 .....	31
Figura 11. Recobro de acetaldehído para 1478 ppb inyectado el 5 de mayo del 2015 .....	31
Figura 12. Muestra del 12 de marzo del 2015, inyectada el mismo día. ....	32
Figura 13. Muestra del 12 marzo del 2015, inyectada el 5 de mayo del 2015.....	33
Figura 14. Cromatograma obtenido en 1998.....	35
Figura 15. Cromatograma actual.....	36

---

## Índice de Tablas

Tabla 1 Parámetros por compuesto de 1998 .....	22
Tabla 2. Condiciones de la técnica analítica .....	23
Tabla 3. Concentraciones en curva de calibración (ppb) .....	24
Tabla 4. Desviación estándar de derivados .....	28
Tabla 5. Límites de detección y cuantificación de los derivados .....	29
Tabla 6. Eficiencia para la reacción de formaldehído .....	29
Tabla 7. Eficiencia para reacción de acetaldehído .....	29
Tabla 8. Factor de recobro para acetaldehído inyectado 15 días después .....	31
Tabla 9. Comparación de concentraciones inyectada en diferentes días. ....	32
Tabla 10. Resultados de los parámetros por compuesto .....	33
Tabla 11. Resultados promedio de los parámetros .....	33
Tabla 12. Resultados del muestreo .....	34
Tabla 13. Resultados para formaldehído derivado .....	41
Tabla 14. Resultados para acetaldehído derivado .....	41
Tabla 15. Condiciones de los muestreos .....	43
Tabla 16. Resultados par formaldehido .....	44
Tabla 17. Resultados para acetaldehído .....	44

---

### Resumen

Se presenta la implementación y evaluación de una técnica cromatográfica para medir carbonilos en muestras de aire ambiental. Se reportan sólo formaldehído y acetaldehído ya que estos son de los carbonilos más abundantes en la atmósfera. Esta técnica se basa en el método de separación de cromatografía de líquidos, específicamente en cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) fase reversa. El trabajo constó de la preparación de curvas de calibración con soluciones estándar de derivados de formaldehído y acetaldehído con 2,4-dinitrofenilhidrazina, así como la obtención de los límites de detección, cuantificación y el cálculo de los parámetros de evaluación de la técnica de separación. Se realizaron monitoreos del 9 al 12 de marzo del 2015 de las 9 a las 14 horas en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera para comprobar la utilidad de la técnica cromatográfica con muestras reales. El muestreo se llevó a cabo con sistema de burbujeadores en serie con una solución acidificada de 2,4-dinitrofenilhidrazina en acetonitrilo.

### **Objetivo general**

Implementar y evaluar una técnica de separación para carbonilos en la atmósfera por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución.

### **Objetivos particulares**

- 1) Determinar los tiempos de retención de formaldehído y acetaldehído en la técnica de cromatografía.
- 2) Elaboración de curvas de calibración para formaldehído y acetaldehído en los rangos esperados en la atmósfera.
- 3) Determinar el límite de detección y cuantificación para la técnica analítica.
- 4) Evaluar la eficiencia de separación de la columna Spherisorb ODS-2 5 $\mu$  250 mm x 4.6 mm I.D cuyo número de serie es 00071553.
- 5) Comprobación por muestreos de aire ambiente la determinación de carbonilos por la técnica analítica.



### **Justificación**

En la atmósfera se presenta un grupo de sustancias conocidas como carbonilos, entre ellas las más abundantes son el formaldehído y acetaldehído que, por sus propiedades e importancia, han sido estudiadas en los países industrializados (Grosjean, 1982; Possanzini & Di Palo, 1999) y en algunos países con economías emergentes como Brasil y México (Báez Pedrajo, 2009; Grutter, Flores, Andraca-Ayala, & Baéz, 2005; Grosjean, Migel, & Tavares, 1990; Andraca Ayala, 2010).

El formaldehído es un compuesto irritante del sistema respiratorio y está catalogado por la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer como cancerígeno. El acetaldehído es un compuesto tóxico que es irritante y, probablemente, carcinógeno.

Algunas de las investigaciones realizadas en México se obtuvieron por el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM que ha dedicado un gran número de años a la caracterización y cuantificación de los carbonilos en la atmósfera; dado que se tiene la necesidad de retomar esta área de investigación se busca implementar la técnica analítica. Debido a esto se realizó la evaluación del desempeño de la columna Spherisorb-ODS-2 5 $\mu$  250 mm x 4.6 mm I.D. No de serie 00071553, usada en investigaciones anteriores.

### 1. Antecedentes

En la atmósfera de la zona metropolitana de la ciudad de México se encuentran presentes una amplia variedad de sustancias. Entre éstas, las más importantes para evaluar la calidad del aire son las siguientes:

- Partículas suspendidas totales (PST)
- Plomo (Pb)
- Monóxido de carbono (CO)
- Óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>)
- Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)
- Hidrocarburos (HC)
- Ozono (O<sub>3</sub>) y otros contaminantes fotoquímicos.

En los primeros seis contaminantes se trata de sustancias emitidas en forma directa por la combustión y otros procesos industriales, así como por la erosión, los incendios y otros fenómenos naturales; por ello se les conoce como *contaminantes primarios*. Por su lado, el ozono pertenece a la categoría de los *contaminantes secundarios*, éstos se producen en la atmósfera como resultado de reacciones fotoquímicas entre contaminantes primarios, principalmente los óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados.

El comportamiento fisicoquímico de los contaminantes desempeña un papel crucial en la contaminación atmosférica. Las sustancias emitidas se dispersan en el aire, donde pueden interactuar químicamente entre sí, con los componentes naturales de la atmósfera y con los materiales de superficie. A través de estos procesos, determinados por la naturaleza química de los contaminantes y por la influencia de condiciones meteorológicas tales como la intensidad de la radiación solar, la atmósfera puede depurarse a través de procesos naturales como la oxidación de CO hasta CO<sub>2</sub>, pero también dar origen a contaminantes secundarios.

Los contaminantes mencionados han sido y son monitoreados continuamente ya sea por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del Gobierno del Distrito Federal, o por grupos de investigación como el Instituto Mexicano de Petróleo y el Centro de Ciencias de la Atmósfera. Sin embargo los carbonilos, hasta la fecha, no han sido monitoreados en forma continua, aunque se sabe que su presencia influye fuertemente en la generación de contaminantes secundarios.

El smog fotoquímico representado principalmente por el ozono, NOx e irritantes como los aldehídos y los peroxiacetilnitratos (PANs), es el principal problema de contaminación en la Ciudad de México (Andraca Ayala, 2010).

### **1.1 Carbonilos**

#### **1.1.1 Definición**

En adición a los componentes permanentes, la atmósfera de la Tierra siempre contiene un gran número de compuestos menores en cantidades que dependen en gran medida del tiempo y el espacio, ya que son el resultado de un muy complejo conjunto de fenómenos físicos y químicos que pueden ser identificados dentro de cinco categorías.

- 1) Emisiones de compuestos primarios en cualquiera de los procesos naturales (volcanes, aerosol oceánico, erosión del viento, actividad biogénica, etc.) o por procesos antropogénicos (industrial, doméstico o agrícola)
- 2) Transformaciones químicas que conducen a la formación de compuestos secundarios en la propia atmósfera.
- 3) Transporte y dispersión de todos los compuestos presentes por el cambio de la masa de aire, turbulencia y convección.

- 4) Transferencia de fase, es decir, los diferentes fenómenos que implican el intercambio entre la fase gas y la fase sólida o líquida en suspensión (nucleación, condensación, adsorción, etc o evaporación, sublimación, desorción, etc)
- 5) Eliminación por deposición seca o mojada, impactación, absorción por vegetación o corrosión de varios materiales.

Entre los más importantes derivados químicos afectados por estos fenómenos son los compuestos carbonilos que están atrayendo cada vez más la atención de los científicos porque juegan un importante papel en algunos de los procesos mencionados arriba.

- 1) Son compuestos primarios bastante comunes (principalmente como residuos de la combustión incompleta)
- 2) Son compuestos secundarios incluso más frecuentes, en tanto que son casi intermediarios obligatorios en la foto-oxidación de compuestos orgánicos en la atmósfera.
- 3) Ya que son los más abundantes de los compuestos fácilmente fotolizados en la atmósfera (excepto por  $\text{NO}_2$ ), son una esencial fuente de radicales libres para la fotoquímica troposférica e incluso la fuente más importante en la moderadamente y fuertemente atmósfera contaminada
- 4) Los radicales acil derivados de la fotólisis de los compuestos carbonilos o de las reacciones de los aldehídos con un radical libre (OH, por ejemplo) son promotores muy eficientes de núcleos de Aitken
- 5) Porque los compuestos carbonilos son polares pueden fácilmente interactuar con partículas de materia condensada, adsorción en hollín, solución en la lluvia y niebla.

Dentro de las fuentes naturales se puede encontrar la emisión de carbonilos por plantas, que es insignificante. Algunos insectos pueden producir aldehídos o cetonas. Se han detectado trazas en gases volcánicos. Son mucho más importantes las emisiones debido a las excreciones de los animales y a los fuegos forestales. Se debe notar que el hombre ha marcado efecto en el impacto de estas fuentes (ganadería, deforestación).

En las fuentes antropogénicas se encuentran muchas industrias que son propensas a emitir una gran variedad de compuestos carbonilos por refinación o petroquímica, química del carbón, plásticos, industria de pinturas y barniz, plantas de aguas residuales, tostado de café, y, por supuesto, las plantas donde estos compuestos son sintetizados. La quema de madera, en la misma forma como los fuegos forestales, es también una fuente de aldehídos. Sin embargo, las principales fuentes son la incineración de basura y la explotación de fuentes fósiles para la producción de energía, emisiones vehiculares, calefacción industrial y doméstica.

En muchos países industrializados, las autoridades están más preocupadas acerca del problema de emisiones debido al tráfico de vehículos de motor. Es también el aspecto más fácil para hacer algo al respecto. La dependencia de las emisiones de los diferentes tipos de motores, diesel o los motores de ignición controlada, sobre las condiciones de operación y el combustible son ahora bien conocidas (Carlier, Hannachi, & Mouvier, 1986).

Las principales fuentes de emisión de carbonilos en ambientes interiores son los materiales de construcción (madera), el amueblado, las alfombras, la combustión en estufas, calentadores de baño y sobre todo, el humo del tabaco. La emisión de estos carbonilos por las fuentes mencionadas afecta adversamente la calidad del aire interior y el confort de los ocupantes (Báez Pedrajo, 2009).

El formaldehído también puede ser producido por la oxidación atmosférica de numerosos compuestos orgánicos volátiles (HCHO secundario). Según el estudio realizado por García *et al.* en el 2006, menciona que este tipo de fuentes son muy importantes ya que contribuyen en alrededor de un 80% a la concentración de formaldehído antes y alrededor del medio solar (1:45 pm).

### **1.1.2 Importancia en la atmósfera**

Se ha comprobado que el formaldehído es el más abundante en atmósferas contaminadas y sus efectos en la salud se manifiestan en la irritación de ojos y del tracto respiratorio, además de dolor de cabeza; este tóxico, junto con el acetaldehído y la acroleína son considerados como probables carcinógenos.

El formaldehído es el compuesto que más preocupación ha causado a los investigadores, debido a su abundancia en la atmósfera y la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer lo clasificó como cancerígeno (IARC, 2004). Niveles bajos (0.1 a 0.5 ppm) (ATSDR, 2015) de formaldehído pueden causar irritación de ojos, nariz, garganta y en la piel; es posible que individuos con asma puedan ser más sensibles a los efectos de inhalación de formaldehído. Se han establecido concentraciones límites permisibles en el aire por la OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment), el cual se encuentra en  $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sin embargo no se encuentran normas para este compuesto en México. En ambientes ocupacionales donde se producen estos compuestos (industrias y laboratorios comerciales) y, dependiendo de su composición y su concentración en el ambiente, será el daño que causen. Se ha reglamentado la presencia de algunos carbonilos, debido a que las concentraciones son muy altas comparadas con aquellas de ambientes exteriores y son, en general, producto de procesos industriales (Báez Pedrajo, 2009).

### 1.2 Técnicas analíticas de carbonilos

Antes del uso de cromatógrafos se utilizaron solamente métodos espectroscópicos para el análisis en la determinación de carbonilos en el ambiente. Dado que estos métodos son usados en la detección de grupos funcionales, los primeros métodos se usaron para medir las cantidades totales de carbonilos. Debido al papel principal del formaldehído en la química atmosférica, los mayores esfuerzos se centraron en el desarrollo de métodos para determinación de este compuesto.

Las técnicas espectroscópicas *in situ* usualmente requieren trayectos ópticos largos o de celdas de paso múltiple para tener una sensibilidad adecuada. Se han utilizado cuatro técnicas espectroscópicas diferentes:

1. Espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS)
2. Absorción IR con transformadas de Fourier
3. Espectroscopía de fluorescencia inducida por láser
4. Espectroscopía de absorción láser por diodos.

El uso de este tipo de técnicas en la determinación de carbonilos es específica para el formaldehído. Aunque algunos de ellos pueden ser sensibles, tienen la desventaja de que los requerimientos del equipo son excesivos y la instrumentación es muy cara. Entre las ventajas que tienen algunos de ellos es que se pueden instalar en transportes como aviones o instalaciones de monitoreo móviles.

La técnica de fluorescencia requiere que el compuesto de interés reaccione con ciertos compuestos para formar un reactivo que sea fluorescente a cierta longitud de onda.

1. Formación de diacetil-1,4-dihidrolutidina. Este es un método muy selectivo para formaldehído debido a que, aunque existen otros aldehídos que reaccionan de manera similar con este compuesto, éste tiene una fluorescencia mucho mayor.

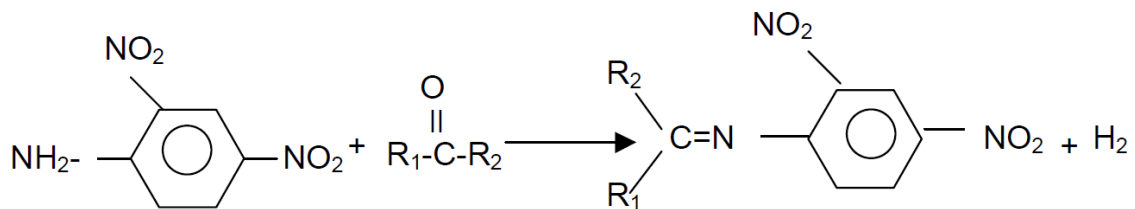
2. Derivatización con enzimas de catalización fluorescente. El uso de enzimas ofrece la ventaja de una detección selectiva en una mezcla muy compleja. El método, además de selectividad, ofrece un límite de detección de cerca de 0.2 ppb. Sin embargo, su mayor desventaja es el elevado costo de la enzima, además de que no es muy estable y puede precipitar, con lo cual se reduce la respuesta.

La derivatización de compuestos carbonílicos con 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4 DNPH) acoplada con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es el método más utilizado para la determinación de aldehídos. Existen otros tipos de derivatización pero no son tan versátiles como ésta.

La derivatización química se utiliza con varios propósitos:

- Reducir el coqueo de los picos en el cromatograma.
- Mejorar la resolución de compuestos semejantes en el cromatograma.
- Permitir el análisis de compuestos de poca volatilidad.

Ocurre por medio de una adición nucleofílica y la eliminación de agua. Esta reacción da como producto una hidrazona y es útil para determinaciones por cromatografía de gases o HPLC. No obstante, los métodos de cromatografía de gases no han encontrado mayor aceptación debido a la poca volatilidad del derivado, la relativa insensibilidad del detector de ionización de flama y la formación de picos dobles en isómeros cis- y trans-.



**FIGURA 1. DERIVATIZACIÓN DE CARBONILOS**



En el caso del acoplamiento con HPLC, el método más popular consiste en utilizar detectores U.V., pero también se han usado otros detectores como espectrómetros de masas para el análisis de picos poco resueltos o no identificados. El rango de longitud de onda utilizado en la detección por U.V. es entre 360 y 375 nm.

### 1.3 Técnicas de muestreo de carbonilos

#### Burbujeadores

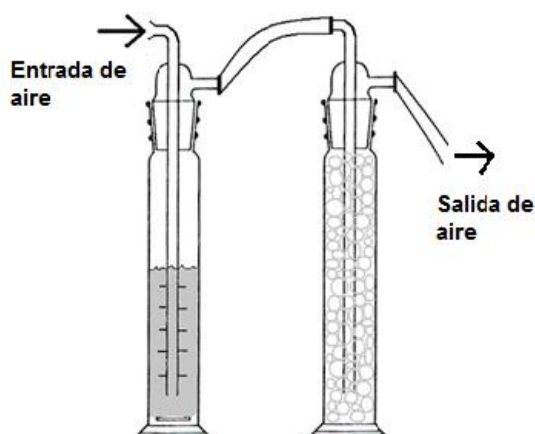
El empleo de esta técnica comenzó al final de la década de los años setenta. En forma general, la técnica ocupa soluciones acidas, acuosas y organicas, de 2,4-DNPH. Desde su implementación se han llevado a cabo modificaciones como el empleo de diferentes ácidos, de solventes orgánicos o de sistemas que ocupan dos fases, una orgánica y otra acuosa. Las razones principales por las cuales se han implementado las modificaciones son:

- Incrementar la eficiencia de colección.
- Reducir el volumen de la solución colectora.
- Minimizar el número de pasos de la manipulación de las muestras.

Se ha observado que con los solventes orgánicos la eficiencia de la colección es mejor que usando soluciones acuosas debido a que la tensión superficial de los primeros permite un mejor mezclado del aire con el reactivo en la solución durante el muestreo. El empleo de una solución de 2,4-DNPH en acetonitrilo permite inyectar la muestra directamente al cromatógrafo sin ningún tipo de manipulación posterior.

La principal ventaja del empleo de sistemas de dos fases reside en que la velocidad de la reacción de derivatización se incrementa, esto es la cantidad de 2,4-DNPH convertida en productos (hidrazonas de carbonilo). Por otro lado, los resultados han sido diversos: en tanto que algunos investigadores han reportado que esta modificación es buena para la colección de carbonilos alifáticos y aromáticos, otros proclaman que los carbonilos de pesos moleculares medios o mayores disminuyen el potencia de la técnica debido a su hidrofobicidad.

Una desventaja de los burbujeadores es que estos no son la mejor opción para el caso que se requiere hacer el muestreo en lugares apartados y en los cuales se necesita que las muestras sean transportadas al laboratorio correspondiente para realizar el análisis por cromatografía de líquidos.



**FIGURA 2. FUNCIONAMIENTO DE BURBUJEADORES (HERNÁNDEZ DELGADO, 2015)**

### Cartuchos de adsorbentes.

El método de cartuchos ha tenido un incremento muy importante en cuanto a su uso. Esto es debido a que la técnica ha conseguido mejores resultados que los burbujeadores ya que los derivados son preconcentrados en un alto grado. Los adsorbentes empleados son diversos: esferitas de vidrio, filtros de fibra de vidrio, sílica gel y materiales enlazados con C18. La eficiencia de colección de las esferitas de vidrio y filtros se ve afectada por la humedad.

### Despojadores

Los despojadores fueron utilizados en principio para atrapar compuestos gaseosos, que podían interferir en muestreos con filtros, posteriormente se usaron también para muestreo con compuestos en fase gas.

Los primeros despojadores tuvieron como base un diseño cilíndrico, lo cual tenía la desventaja de que sólo se podían efectuar muestreos con flujos pequeños, de 0.5 a 3 litros por minuto. Por ello, solo mediante muy largos tiempos de muestreo se podían obtener muestras representativas de aire. El desarrollo de despojadores anulares permitió que el flujo de muestreo tuviese un rango de 20 a 50 litros por minuto, reduciendo con ello el tiempo de muestreo. Los despojadores anulares consisten en un sistema de tubos concéntricos que permiten una mayor superficie de contacto, lo cual les proporciona las propiedades ya mencionadas.

Los sistemas de despojadores van incrementando su importancia en el análisis de componentes gaseosos y partículas en la atmósfera. Una de sus ventajas es que en este sistema se puede discriminar entre componentes en diferentes fases. Por otro lado, han mostrado ser sistemas versátiles para la determinación de varios componentes.

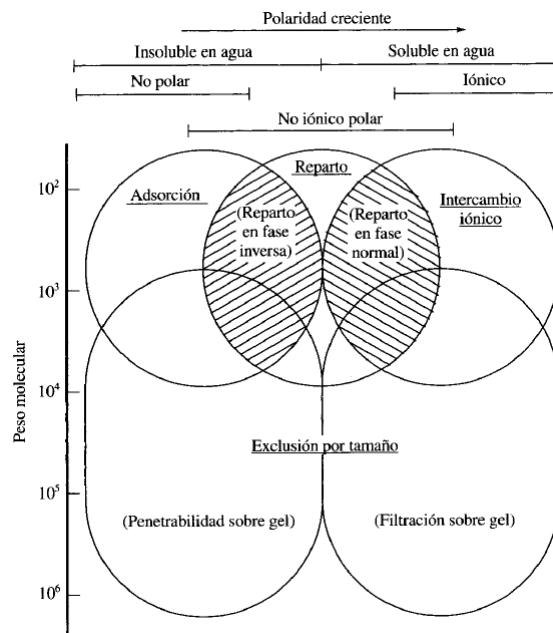
Se han descrito varios métodos a fin de caracterizar diferentes compuestos o para la eliminación de interferencias. Uno de ellos consiste en recubrir los despojadores con una solución de 2,4-DNPH en medio ácido con acetonitrilo a fin de determinar carbonilos (Montero Martínez, 2000).

## 1.4 Cromatografía de líquidos

La cromatografía se define, según la IUPAC, como: “un método físico de separación en el cual los componentes para ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria (fase estacionaria) mientras la otra (la fase móvil) se mueve en una dirección definida” (IUPAC, 1997).

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada. Las razones de la popularidad de esta técnica son su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industrial, en muchos campos de la ciencia y para la sociedad en general.

Existen cuatro tipos básicos de cromatografía en los que la fase móvil es un líquido: cromatografía de reparto; cromatografía de adsorción, o cromatografía líquido-sólido; la cromatografía iónica; y la cromatografía de exclusión por tamaño, o cromatografía en geles.



**FIGURA 3. APLICACIONES DE LA CROMATOGRÁFIA DE LÍQUIDOS (SKOOG, WEST, HOLLER, & CROUCH, 2001)**

Así, para solutos con masas moleculares superiores a 10,000, a menudo se utiliza la cromatografía de exclusión por tamaño, aunque ahora también es posible tratar estos compuestos con cromatografía de reparto en fase inversa. Para especies iónicas de masa molecular más pequeña, se utiliza con frecuencia la cromatografía de intercambio iónico. Los métodos de reparto se aplican a las especies poco polares pero no iónicas. Además, este procedimiento se utiliza muchas veces para la separación de los integrantes de una serie homóloga. La cromatografía de adsorción se elige con frecuencia para separar especies no polares, isómeros estructurales y grupos de compuestos como, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos de los alcoholes alifáticos.

La cromatografía de reparto ha llegado a ser el tipo de cromatografía de líquidos más ampliamente utilizado de las cuatro modalidades de cromatografía de líquidos. Se puede subdividir en cromatografía líquido-líquido y cromatografía de fase unida químicamente. La diferencia entre estas técnicas radica en la forma en que se retiene la fase estacionaria sobre las partículas del soporte del relleno. En líquido-líquido, la fase estacionaria líquida se retiene sobre la superficie del soporte por adsorción física. En fase unida químicamente, la fase estacionaria se une químicamente a la superficie del soporte. Una de las desventajas del sistema líquido-líquido es la pérdida de fase estacionaria por disolución en la fase móvil, lo que hace necesario un periódico recubrimiento de las partículas del soporte.

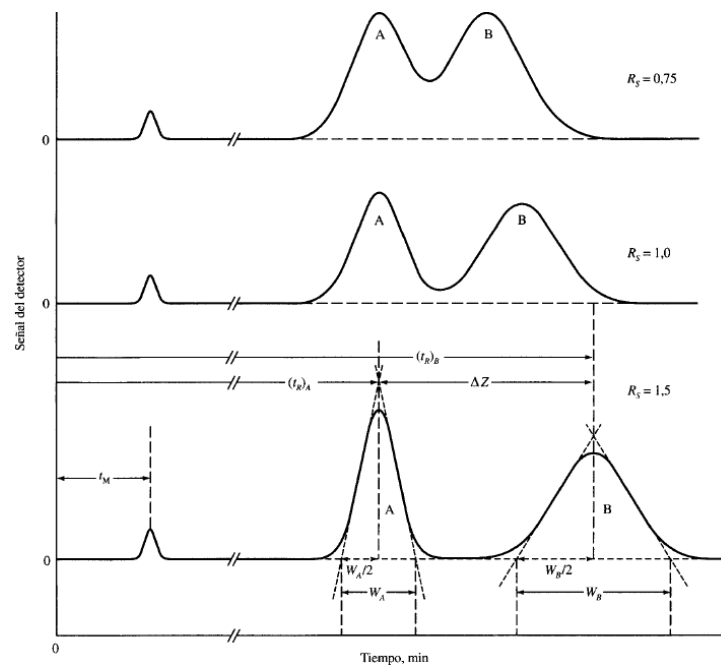
En relación con las polaridades relativas de las fases móvil y estacionaria, se distinguen dos tipos de cromatografía de reparto, que son: cromatografía en fase normal y cromatografía en fase inversa (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

### 1.4.1 Parámetros de evaluación

Dos factores determinan el grado con que se pueden separar los compuestos por cromatografía. Uno es la diferencia de tiempos de elución de los respectivos picos: cuanto más distantes sean, mejor será la separación. El otro factor es la anchura de los picos: cuanto más anchos sean los picos, peor será la separación.

#### Resolución

Al pasar por la columna cromatográfica, los solutos tienden a difundirse según una gaussiana, de desviación estándar  $\sigma$ . Cuanto más tiempo pasa el soluto en la columna, más ancha se hace la banda. Las formas habituales de medir la anchura de banda son (1) la anchura  $w_{1/2}$ , medida a una altura igual a la mitad de la altura del pico, y (2) la anchura en la base  $w$ , medida entre los cortes de las tangentes trazadas en los flancos de mayor pendiente.



**FIGURA 4. SEPARACIONES CORRESPONDIENTES A TRES RESOLUCIONES DISTINTAS. (SKOOG, HOLLER, & NIEMAN, PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 2001)**

En cromatografía se define la resolución entre dos picos como:

$$\mathbf{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{0.5(W_A + W_B)} \quad (1)$$

Donde  $\Delta t_r$  es la separación entre los picos en unidades de tiempo y  $w_m$  es la media de las anchuras de los picos en las unidades correspondientes (la anchura de los pico se mide en la base como se muestra en la figura anterior). En análisis cuantitativo es muy conveniente que la resolución sea  $> 1.5$  (Harris, 2007). En otras palabras la resolución, de una columna proporciona una medida cuantitativa de su capacidad de separar dos analitos.

### Platos teóricos

Una característica importante de un sistema cromatográfico es su eficiencia, expresada como una cantidad adimensional y llamada número efectivo de platos,  $N_{ef}$ . Refleja el número de veces que el soluto se reparte entre las dos fases durante su paso a través de la columna.

$$N_{ef} = 16 \frac{t'_R}{W_b}^2 \quad (2)$$

Donde  $t'_R$  es el tiempo ajustado para la elución del centro de la banda. El ancho en la base del pico  $W_b$  se determina con las intersecciones de las tangentes a los puntos de inflexión con la línea base.

El número de platos es solamente una indicación de que tan bien ha sido empacada una columna; no puede predecir adecuadamente el rendimiento de la columna bajo todas las condiciones.

### Altura del plato

La altura del plato  $H$ , es la distancia que el soluto se mueve mientras se lleva a cabo un reparto:

$$H = \frac{L}{N_{ef}} \quad (3)$$

La altura del plato es una buena forma de expresar la eficiencia de la columna en unidades de longitud, sin especificar la longitud de la columna. Desde un punto de vista teórico, la altura del plato puede relacionarse directamente a las condiciones experimentales y a los parámetros de operación. Para una columna eficiente  $H$  es un número pequeño.

El factor de asimetría del pico ( $AF$ , de *asymmetry factor*) se define como la razón de las mitades del ancho del pico a una altura dada. Conforme se mida más abajo la asimetría del pico  $AF$  es mayor. Debido al ruido del detector, entre otros factores, un compromiso aceptable es medir  $AF$  en el 10% de la altura del pico. Foley y Dorsey desarrollaron una expresión para la eficiencia de la columna en términos de parámetros medibles gráficamente cuando la curva de elución es asimétrica (Willard, Merritt, Dean, & Settle, 1991).

### 1.4.2 Cromatografía en fase reversa

El sistema cromatográfico de fase reversa fue introducido por Howard y Marlin en 1950. Hasta ese momento, la cromatografía de líquidos se utilizaba básicamente para separar compuestos polares, siendo la fase estacionaria de un carácter altamente polar y la fase móvil poco polar. Estos científicos revirtieron la polaridad de las fases con el objetivo de separar ácidos grasos. Así fue cómo surgió la cromatografía de fase reversa; aquella en la que la fase estacionaria es no polar y la fase móvil es polar.



La técnica de fase reversa, RPC (del inglés Reverse Phase Chromatography), se ha convertido en el tipo de cromatografía más ampliamente utilizada en HPLC e incluye cerca de la mitad de los métodos de cromatografía de líquidos descritos en la literatura.

En la cromatografía de fase reversa (CFR) se utiliza un empaque hidrofóbico, usualmente un grupo funcional octadecilo u octilo y una fase móvil polar.

La fase estacionaria para cromatografía de fase reversa consiste en una matriz porosa e insoluble a la que se le han unido químicamente compuestos hidrofóbicos. Los soportes para casi todos los rellenos se preparan con sílica rígida, formada por partículas mecánicamente resistentes, porosas y uniformes, con diámetros de 3, 5 o 10 micras.

La superficie de la sílica está constituida por grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ) químicamente reactivos. La sílica presenta las ventajas de resistir la aplicación de altas presiones sin contraerse, y de no expandirse al contacto con los solventes. Pero tiene la desventaja de ser químicamente inestable; a un pH menor de 3 los ligandos unidos a la sílica pueden ser removidos y a un pH mayor de 7.5, la sílica se solubiliza.

A diferencia de la sílica, las matrices de poliestireno son muy estables incluso en pH's que van desde 1 hasta 12. El poliestireno tiene un carácter hidrofóbico por lo que ya no requiere ser derivatizado, evitándose así el inconveniente de procesos ineficientes de unión de ligandos. Sin embargo, presenta la desventaja de expandirse al contacto con los solventes orgánicos típicamente empleados en RPC.

La cantidad de muestra que se une a la fase estacionaria depende de la concentración del ligando inmovilizado, de las propiedades químicas y físicas de la molécula que va a ser adsorbida y de la polaridad de la fase móvil y estacionaria. Así, conforme menos polar sea la fase móvil, menor será la adsorción de la muestra a la fase estacionaria (Esquivel Soto & Leal Guadarrama, 2004).

### 1.4.3 Límite de detección

En términos generales, el límite de detección (LOD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento ( $y$ ) significativamente diferente de la señal del «blanco» o «ruido de fondo». Aún no existe un acuerdo total entre investigadores, editores y asociaciones profesionales y estatutarias sobre el punto. Sin embargo, va en aumento la tendencia a definir el límite de detección como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco,  $y_B$ , más tres veces la desviación estándar del blanco,  $s_B$ .

$$\text{Límite de detección } LOD = y_B + 3s_B \quad (4)$$

### 1.4.4 Límite de cuantificación

Límite de cuantificación (LOQ) (o límite de determinación), el cual es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cualitativa. Un valor de (LOQ)  $y_B + 10s_B$  ha sido sugerido para este límite, si bien no se utiliza profusamente (Miller & Miller, 2002).

También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor de la muestra más 5, 6 ó 10 veces desviaciones estándar de la medida del blanco (Eurachem, 2005).

Una suposición básica del método de los mínimos cuadrados no ponderados es que cada punto en la representación gráfica (incluido el punto que representa el blanco o fondo) tiene una desviación distribuida normalmente con una desviación estándar estimada por  $s_{y/x}$ . Es, por tanto, adecuado utilizar  $s_{y/x}$  en lugar de  $s_B$  en la estimación del límite de detección. El valor de la ordenada al origen se puede utilizar como una estimación de  $y_B$  (señal del blanco) la propia señal del blanco; debería ser una estimación exacta de  $y_B$  que el simple valor de la medida del blanco (Miller & Miller, 2002).

### 1.4.5 Condiciones iniciales de la columna Spherisorb-ODS-2 5 $\mu$ m 250 mm x 4.6 mm I.D. No de serie 00071553

La columna a evaluar fue comprada en 1998 para realizar análisis de muestras ambientales de carbonilos en aire. En la figura 5 se muestra un cromatograma de 1998, para una mezcla de estándares de carbonilos derivados (3.7 ppm para formaldehído y 1.9 ppm para acetaldehído); análisis de cuando se inició el uso de la columna cromatográfica en estudio. Se observa el tiempo de retención para el formaldehído y acetaldehído y además se puede apreciar la forma de los picos (simétricos) de los compuestos. La inyección se llevó a cabo el 17 de junio de 1998 con las siguientes condiciones:

Parámetro	Característica
Columna:	Fase reversa, Spherisorb ODS-2 5 $\mu$ 250mmx 4.6 mm I.D
No. Serie:	00071553
Fase móvil:	Acetonitrilo/ Agua (55/45)
Flujo:	1.5 mL/min
Longitud de onda:	360 nm
Elusión:	Isocrática
Detector:	UV-visible, PERKIN ELMER LC1200
Bomba:	PERKIN ELMER LC1150
Degasificador:	ERC-34154
Inyección:	20 $\mu$ L

File : c:\winchrom\chrom\ald209  
 Sample ID : AJS1/1DNP2-11-9  
 Acquired : Jun 17, 1998 17:36:23  
 Printed : Aug 17, 1998 16:27:57  
 User : System

Channel B Results

Pico	Tiempo	Compuesto	Area	Altura	Conc (ppm)
1	4.8	FORMALDEHIDO	167419	17281	3.6834
3	6.4	ACETALDEHIDO	131419	10998	1.9430
4	8.9	ACETONA	314388	23373	6.1695
5	9.9	PROPIONALDEHIDO	18349	649	0.1805

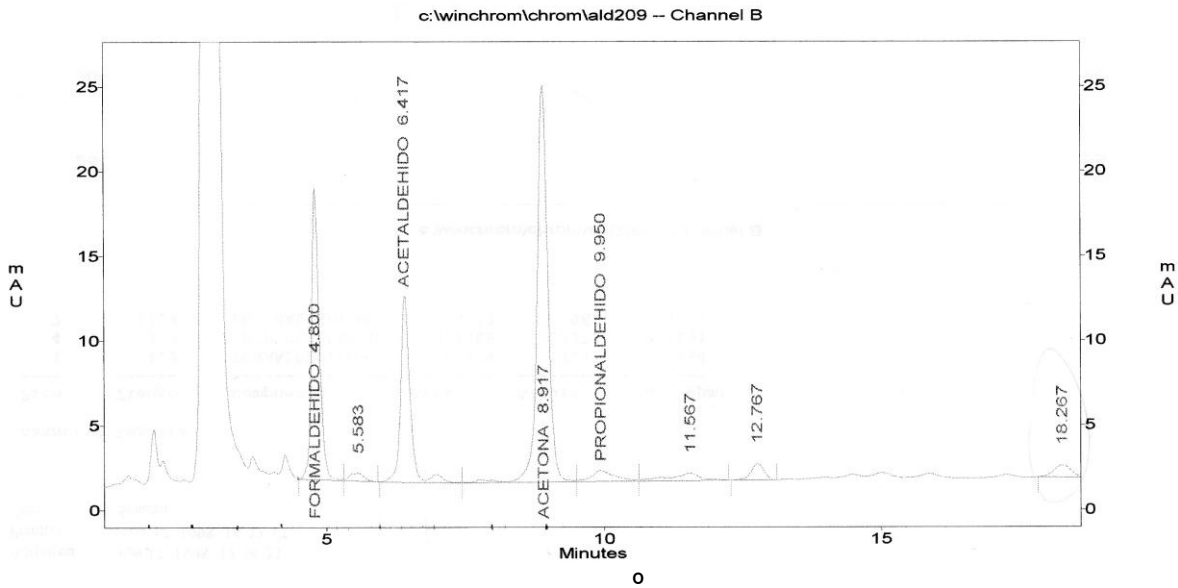


FIGURA 5. CROMATOGRAMA DEL 17 DE JUNIO DE 1998

Los parámetros con los que contaba la columna a esas condiciones de trabajo son los siguientes:

TABLA 1 PARÁMETROS POR COMPUESTO DE 1998

	HCOH-DNPH	CH <sub>3</sub> COH-DNPH
Tiempo de retención	4.80 min	6.42 min
Ancho del pico	0.99 min	0.8 min
Resolución	1.81	
Platos teóricos	376.12	1029.45
Altura del plato	6.65E-02	2.43E-02

## 2. Metodología

Se desarrolló la evaluación de la técnica analítica para carbonilos por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a un detector UV-Vis y columna Spherisorb ODS-2 5 $\mu$  250mmx 4.6 mm I.D No. de serie 00071553

Se realizaron curvas de calibración con estándares grado 99% de Sigma Aldrich. Los resultados de estas curvas se usaron para calcular los límites de detección y cuantificación para formaldehído y acetaldehído derivados.

Se realizó un muestreo para comprobar el uso de la técnica analítica, usando las curvas de calibración elaboradas para determinar la cuantificación de los carbonilos en el aire. Se hacen soluciones de los compuestos para calcular el factor de recobro, es decir, para conocer la cantidad de formaldehído y acetaldehído que reacciona con la solución absorbadora.

### 2.1 Condiciones de la técnica analítica para identificación de condiciones de operación para análisis de muestra.

El análisis químico para la cuantificación de carbonilos en este trabajo se realizó con la siguientes condiciones:

**TABLA 2. CONDICIONES DE LA TÉCNICA ANALÍTICA**

<b>Parámetro</b>	<b>Característica</b>
Columna:	Fase reversa, Spherisorb ODS-2 5 $\mu$ 250mmx 4.6 mm I.D
No. Serie:	00071553
Fase móvil:	Acetonitrilo/ Agua (55/45)
Flujo:	1 mL/min
Longitud de onda:	360 nm
Elusión:	Isocrática
Detector:	UV-visible, SHIMADZU SPD-20 AV
Bomba:	SHIMADZU LC 20AD
Inyección:	40 $\mu$ L

## 2.2 Curvas de calibración

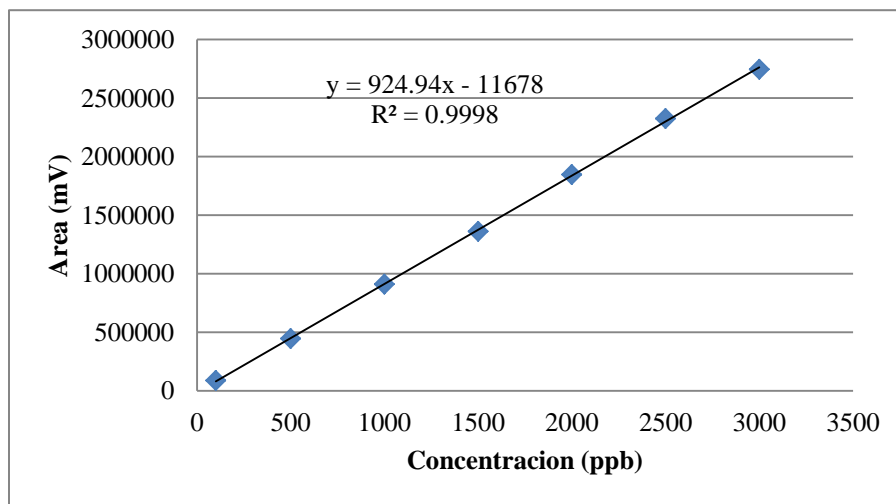
Se realizaron las curvas de calibración con estándares SUPELCO, Sigma Aldrich. Formaldehído-2,4-DNPH, Lot. LC11360V y Acetaldehído-2,4-DNPH, Lot LC10205V.

Las curvas de calibración se hicieron a partir de las concentraciones ya determinadas en muestreos ambientales en la zona, reportadas por Baez, Belmont, & Padilla, 1995.

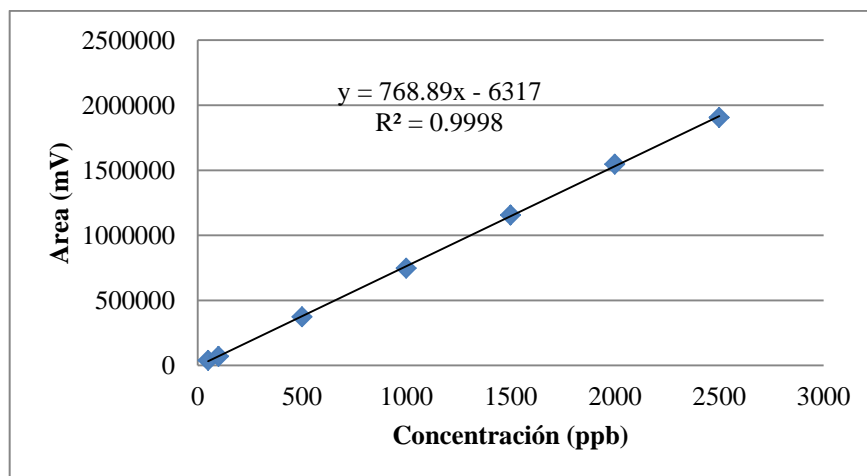
**Tabla 3. Concentraciones en curva de calibración (ppb)**

Formaldehído	Acetaldehído
3000	2500
2500	2000
2000	1500
1500	1000
1000	500
500	100
100	50

Se obtuvieron las siguientes curvas de calibración:



**GRÁFICA 1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE FORMALDEHÍDO DERIVADO**



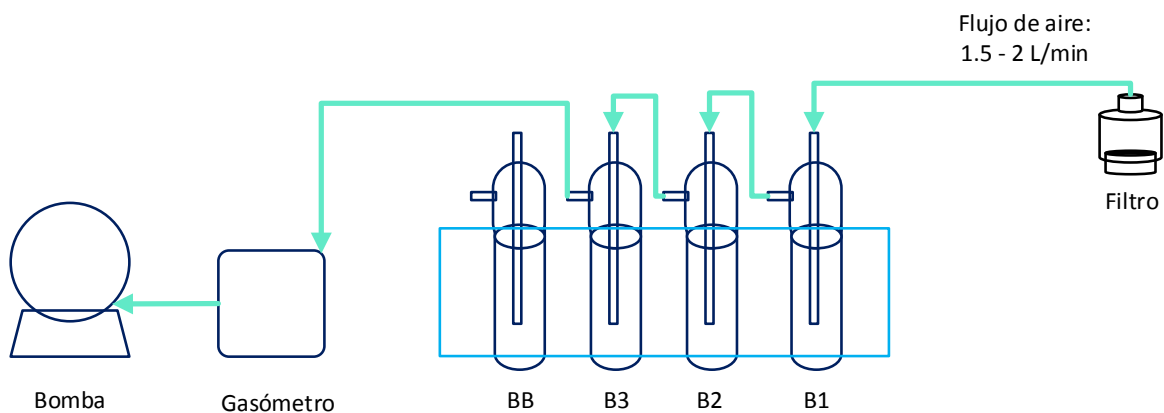
GRÁFICA 2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE ACETALDEHÍDO DERIVADO

### 2.3 Muestreo de aire ambiente

El muestreo se llevó a cabo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), se realizó por burbujeo de aire con dos burbujeadores en serie, cada uno contenía 20 mL de solución absorbadora. La solución adsorbadora se preparó con 2,4-dinitrofenilhidrazina en acetonitrilo, acidificada por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.4 \times 10^{-2}$  N) (Kalabokas *et al.*, 1988), en baño de hielo y evitando el contacto con el sol. El análisis de los derivados formados de 2,4-dinitrofenilhidrazina se pueden medir directamente por HPLC con un detector U.V. (Kalabokas *et al.*, 1988). Se burbujeo entre 140-220 L de aire, el tiempo de muestreo fue de 2 horas. El muestreo se hizo del 9 al 12 de marzo del 2015 de 9 a 11 de la mañana y de las 11 a 1 de la tarde aproximadamente.

El sistema completo, se muestra en la figura 6, estaba configurado de la siguiente forma: Un filtro de nylon para evitar el ingreso de partículas menores a 1 micra al sistema, dos burbujeadores en serie (B1 y B2) con solución absorbadora, que es donde se llevara a cabo la colección de carbonilos, un tercer burbujeador vacío (B3) para evitar cualquier paso de líquido a la bomba, un cuarto burbujeador con la solución de 2,4-DNPH para blanco de método, el cual se encuentra como BB. El tercer burbujeador se conectó a un gasómetro para contabilizar el volumen

burbujeado. Finalmente el gasómetro se conectó a una bomba para generar el flujo a 1.5 a 2 L/min.



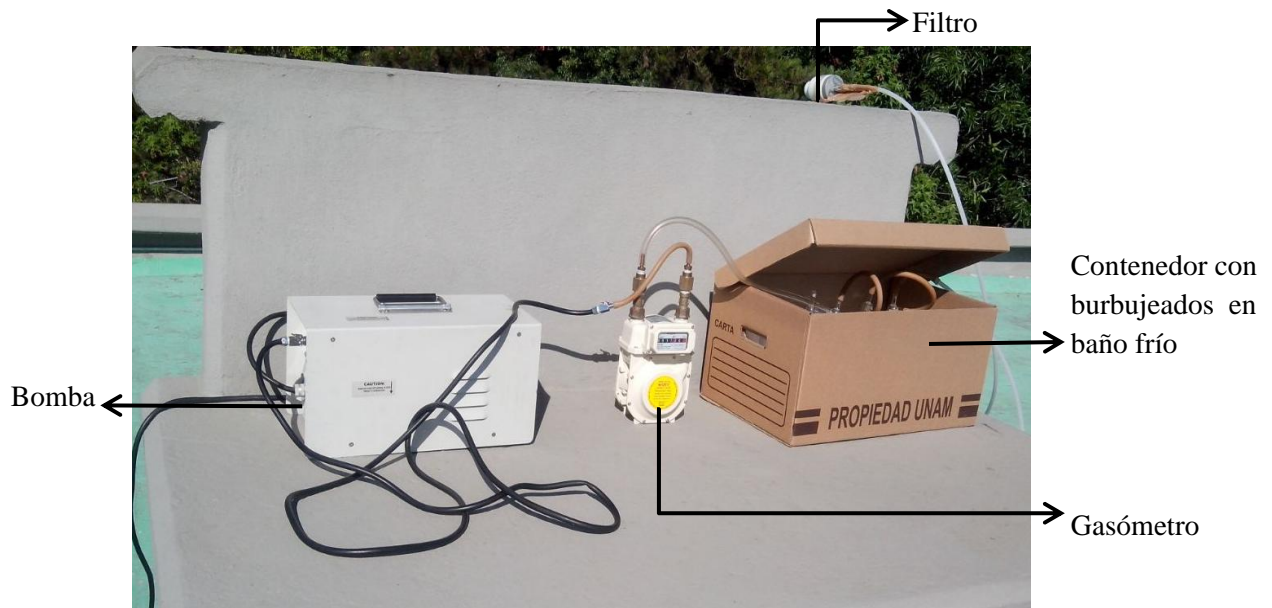
**FIGURA 6. DIAGRAMA DEL SISTEMA DE MUESTREO**



**FIGURA 7. IMAGEN DEL SISTEMA DE MUESTREO**



En la figura 8, se muestra el sistema colocado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Se utilizó una caja para evitar el contacto con el sol, mientras que el sistema de burbujeadores se encuentra en baño de hielo para evitar la pérdida de la solución.



**FIGURA 8. SISTEMA EN EL LUGAR DEL MUESTREO**

### 3. Resultados

#### 3.1 Resultados Límite de detección y cuantificación

Se calcularon los límites de detección y cuantificación a partir de la recta de regresión calculada (curvas de calibración), se utilizó para estimar la concentración de las muestras por interpolación, utilizando las áreas en mV.

Se calcula el estadístico  $s_{y/x}$ , que estima los errores aleatorios en la dirección  $y$ .

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (5)$$

Se comprueba que esta ecuación utiliza los residuos de  $y$ ,  $y_i - \hat{y}_i$ , donde los valores de  $\hat{y}_i$  son los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondientes a los valores individuales de  $x$ , es decir, los valores de  $y$  “ajustados”. El valor de  $\hat{y}_i$  para un valor de  $x$  dado se calcula directamente a partir de la ecuación de regresión (Miller & Miller, 2002).

Con lo anterior se generaron las Tablas 13 y 14 (se encuentran en el anexo). De estas tablas y la ecuación anterior se obtiene para formaldehído derivado:

$$s_{y/x} = \sqrt{1.25 \times 10^9 / 5} = 15830.35$$

**Tabla 4. Desviación estándar de derivados**

	$S_{y/x}$ (mV)
<b>Formaldehído-deriv</b>	15830.35
<b>Acetaldehído-deriv</b>	11875.91

Los límites de detección y cuantificación para este mismo compuesto se calcularon como sigue:

$$\text{Límite de detección } LOD = -11678.13 + 3 \cdot 15830.35$$

$$\text{Límite de detección } LOD = 35812.91 \text{ mV}$$

$$\text{Límite de cuantificación } LOQ = -11678.13 + 6 \cdot 15830.35$$

$$\text{Límite de cuantificación } LOQ = 83303.96 \text{ mV}$$

**TABLA 5. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS DERIVADOS**

	Formaldehído-DNPH		Acetaldehído-DNPH	
	Área (mV)	Concentración (ppb)	Área (mV)	Concentración (ppb)
Límite de detección	35812.91	51.34	29310.71	46.34
Límite de cuantificación	83303.96	102.69	64938.46	92.67

### 3.2 Factor de recobro

Se realizaron disoluciones cercanas a las concentraciones observadas en el muestreo ambiental para determinar el factor de recobro de las muestras:

**TABLA 6. EFICIENCIA PARA LA REACCIÓN DE FORMALDEHÍDO**

Concentración (ppb)		Eficiencia %
Experimental	Esperada	
196.79	102.73	191.56
274.83	244.98	112.19
452.93	387.22	116.97

**TABLA 7. EFICIENCIA PARA REACCIÓN DE ACETALDEHÍDO**

Concentración (ppb)		Eficiencia %
Experimental	Esperada	
337.01	455.85	73.93
399.42	597.32	66.87
972.75	1477.57	65.83

La solución se encontraba a un pH de 1.5 por lo que el rendimiento esperado para formaldehído derivado, según Bicking *et al.* 1988, tiene una eficiencia de reacción del 75%, para el acetaldehído derivado a un pH de 1.7 es de 64.2%, siendo el mayor valor encontrado dentro de un intervalo de pH de 1.7 a 7. En este caso para el formaldehído derivado se tuvo un recobro de 190%. Esto puede deberse a la generación de formaldehído por precursores presentes en la matriz (Sawicki & Sawicki, 1978).

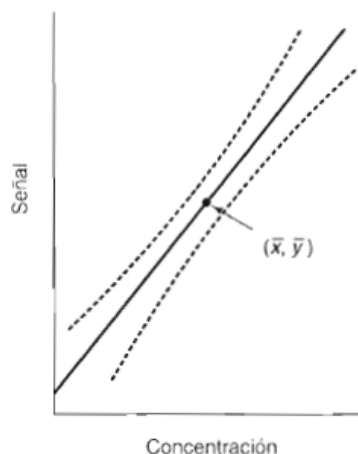
### 3.3 Estimación del error

Se calcularon las desviaciones estándar de las concentraciones determinadas a partir de la curva de calibración, como se muestra a continuación:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{y_0 - \bar{y}}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$

El análisis de esta ecuación confirma que cuando  $y_0$  se aproxima a  $\bar{y}$ , el tercer término dentro del paréntesis se aproxima a cero, y  $S_{x_0}$  entonces se aproxima a un valor mínimo. Se proporcionaran los resultados más precisos cuando la señal medida en el instrumento corresponda a un punto próximo al centro de gravedad de la recta de regresión  $(\bar{x}, \bar{y})$  (Miller & Miller, 2002).

Se realizó el cálculo de las desviaciones para formaldehído y acetaldehído en el rango de concentraciones encontradas en el muestreo, para el primer caso se obtuvo una desviación de  $\pm 16.93$  y para el segundo la desviación fue de  $\pm 14.33$ . Según la ecuación es posible encontrar desviaciones más pequeñas conforme las concentraciones se encuentren más cercanas al centro de la curva de calibración.



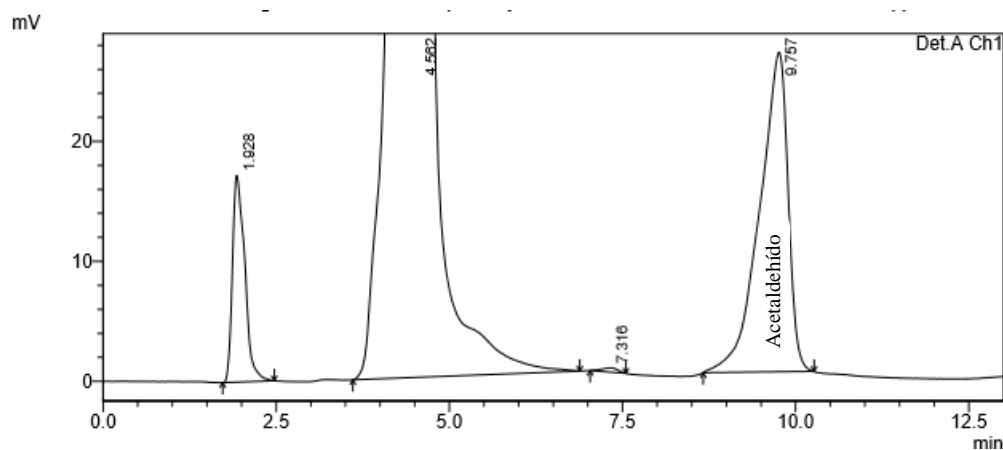
**FIGURA 9. VARIACIÓN DESVIACIÓN ESTÁNDAR (MILLER & MILLER, 2002)**

Se realizó el análisis de las soluciones de factor de recobro, 15 días después del primer análisis para acetaldehído, los resultados son los siguientes:

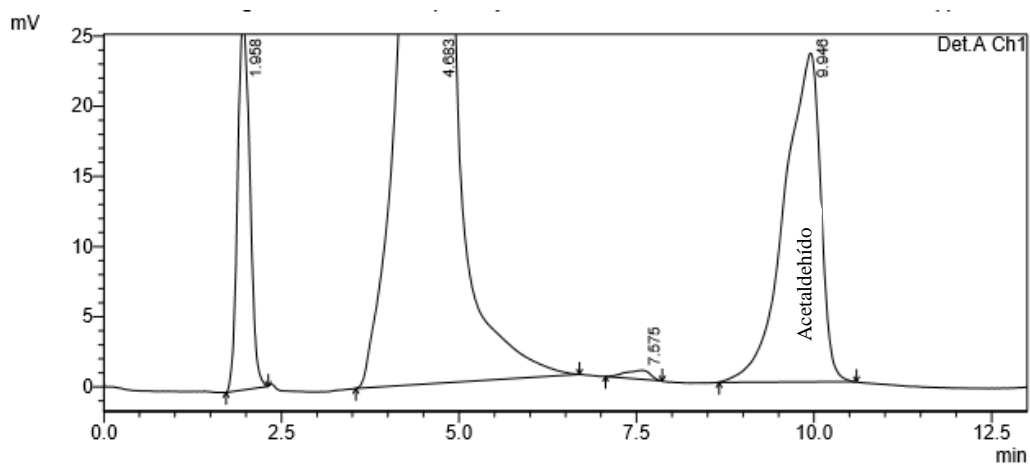
**TABLA 8. FACTOR DE RECOBRO PARA ACETALDEHÍDO INYECTADO 15 DÍAS DESPUÉS**

Esperada	Concentración ppb	
	21/04/2015	05/05/2015
455.85	335.78	343.01
597.32	393.61	425.41
1477.57	904.31	1059.40

Se aprecia un aumento de las concentraciones debido a un ensanchamiento del pico dado el deterioro del acetaldehído derivado, como se observa en el pico de los siguientes figuras:



**FIGURA 10. RECOBRO DE ACETALDEHÍDO PARA 1478 PPB INYECTADO EL 21 DE ABRIL DEL 2015**



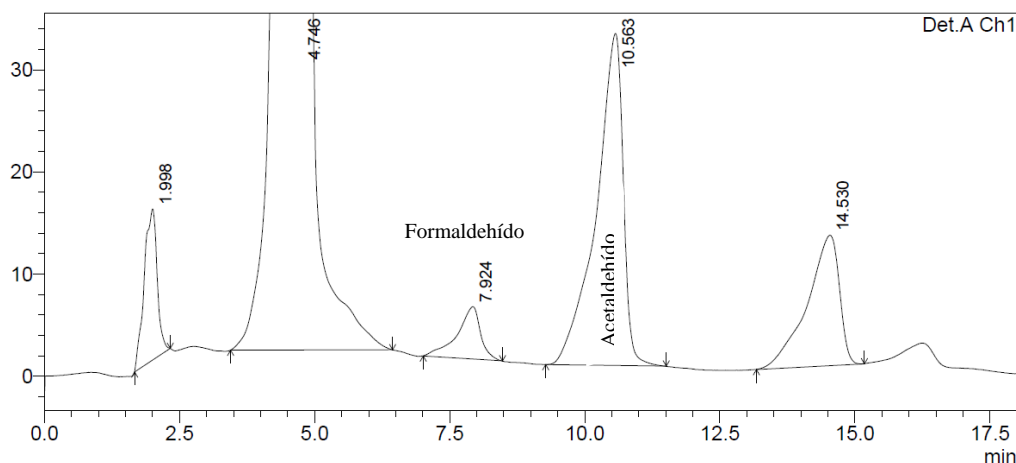
**FIGURA 11. RECOBRO DE ACETALDEHÍDO PARA 1478 PPB INYECTADO EL 5 DE MAYO DEL 2015**

Se realizó el procedimiento anterior para las muestras obtenidas del 9 y 12 de marzo del 2015, es decir, se inyectaron nuevamente el 5 de marzo del 2015 para conocer la variación de la concentración de éstas. Se obtuvo lo siguiente:

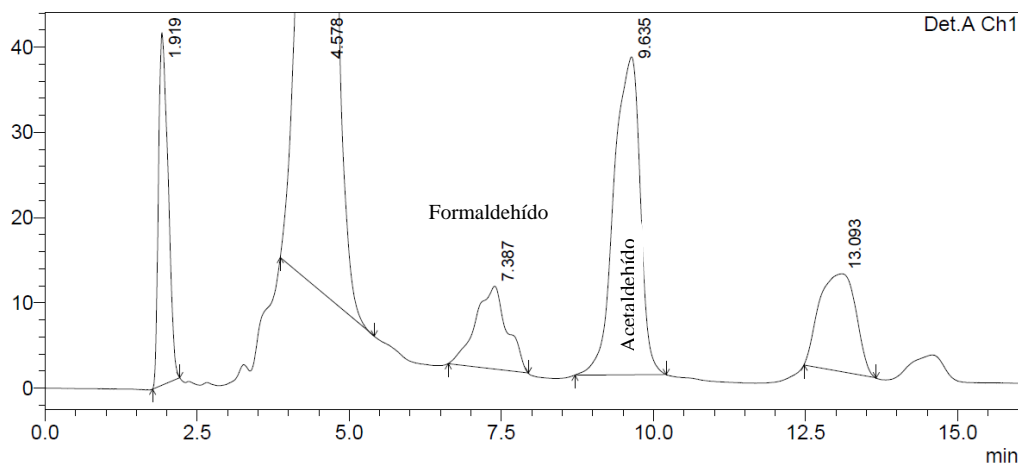
**TABLA 9. COMPARACIÓN DE CONCENTRACIONES INYECTADA EN DIFERENTES DÍAS.**

Concentración (ppb)	9:30-11:30		11:48-13:48	
	09/03/2015	05/05/2015	12/03/2015	05/05/2015
HCOH-DNPH	376.71	320.87	151.93	341.59
CH3COH-DNPH	456.88	490.55	1406.18	1446.78

El aumento en las concentraciones puede deberse, al igual que en el caso anterior, a un deterioro del formaldehído y acetaldehído derivado con el transcurso del tiempo, como se aprecia en las figuras 12 y 13, generando una deformación de los picos. Para el formaldehído se observa una deformación casi total del pico con el transcurso del tiempo, mientras que en acetaldehído se puede apreciar que el pico se hace más grueso y más curvado.



**FIGURA 12. MUESTRA DEL 12 DE MARZO DEL 2015, INYECTADA EL MISMO DÍA.**



**FIGURA 13. MUESTRA DEL 12 MARZO DEL 2015, INYECTADA EL 5 DE MAYO DEL 2015.**

Se calculó la resolución, platos teóricos y la altura del plato con los cromatogramas del muestreo y de la calibración. Los resultados son los siguientes:

**TABLA 10. RESULTADOS DE LOS PARÁMETROS POR COMPUESTO**

	Curvas de calibración		Muestreo	
	HCOH-DNPH	CH3COH-DNPH	HCOH-DNPH	CH3COH-DNPH
Platos teóricos	2121.41	2504.80	3356.97	4637.46
Altura del plato	1.20E-02	1.01E-02	8.12E-03	5.93E-03

**TABLA 11. RESULTADOS PROMEDIO DE LOS PARÁMETROS**

Promedio	Curvas de calibración	Muestreo
Platos teóricos	2313.10	3997.22
Altura del plato	1.10E-02	7.02E-03
Resolución	3.41	4.44

Debido a la disponibilidad del equipo de análisis HPLC y la llegada de la temporada de lluvias se tuvieron que realizar los muestreos ambientales antes de contar con las curvas de calibración de los derivados de formaldehído y acetaldehído. Se observa que conforme transcurre el uso de la columna, los parámetros de eficiencia calculados disminuyen, determinando que la separación de los compuestos se va haciendo ineficiente.

### 3.4 Resultados del muestreo

Las concentraciones determinadas en los muestreos que se realizaron, del 9 al 12 de marzo, se encontraron dentro del límite inferior de la curva de calibración elaborada a partir de las concentraciones determinadas por Baéz y Padilla en 1995. Cabe señalar que las concentraciones de formaldehído como acetaldehído son mucho más pequeñas que las que se reportaron en esa época. La concentración mínima reportada en ese año para formaldehido y acetaldehído fue de 5.9 y 4.7 ppbv, respectivamente, mientras que las máximas fueron de 110.4 ppbv para formaldehido y 66.7 ppbv para acetaldehído. También se encontró que las concentraciones de acetaldehído son mayores que las de formaldehido, ocurriendo lo contrario a esa época.

Se encontraron las siguientes concentraciones:

**TABLA 12. RESULTADOS DEL MUESTREO**

Día	Horario	Concentración		Concentración	
		HCOH-DNPH ( $\mu\text{g/L}$ )	HCOH (ppbv)	CH <sub>3</sub> OH- DNPH ( $\mu\text{g/L}$ )	CH <sub>3</sub> OH (ppbv)
09-mar-15	9:30-11:30	376.71	6.59	456.88	7.49
	11:49-13:49	317.57	5.38	569.81	9.05
10-mar-15	9:00-11:00	229.39	3.93	491.90	7.90
	11:20-13:17	211.90	3.58	763.51	12.08
11-mar-15	8:58-11:01	150.83	4.24	600.66	15.81
	11:21-12:52	104.65	4.53	489.03	19.84
12-mar-15	8:58-11:03	103.24	3.23	328.81	9.64
	11:48-13:48	151.93	2.66	1406.18	23.04



### 3.5 Comparación de cromatogramas

En los cromatogramas que se obtuvieron en 1998 (figura 14) se observa la simetría de los picos, mientras que en los del 2015 (figura 15) esto ya no ocurre. En los cromatogramas actuales se percibe un “fronteo” en cada uno de los picos. Esto se puede disminuir con el tamaño de la muestra hasta el punto en que el perfil de todas las bandas se vuelva simétrico y los tiempos de retención constantes. Los picos asimétricos pueden ser el resultado de acciones que ocurren fuera de la columna, particularmente problemas de inyección. También pueden provenir de una columna empacada pobremente (Willard, Merritt, Dean, & Settle, 1991) o una columna deteriorada por el tiempo.

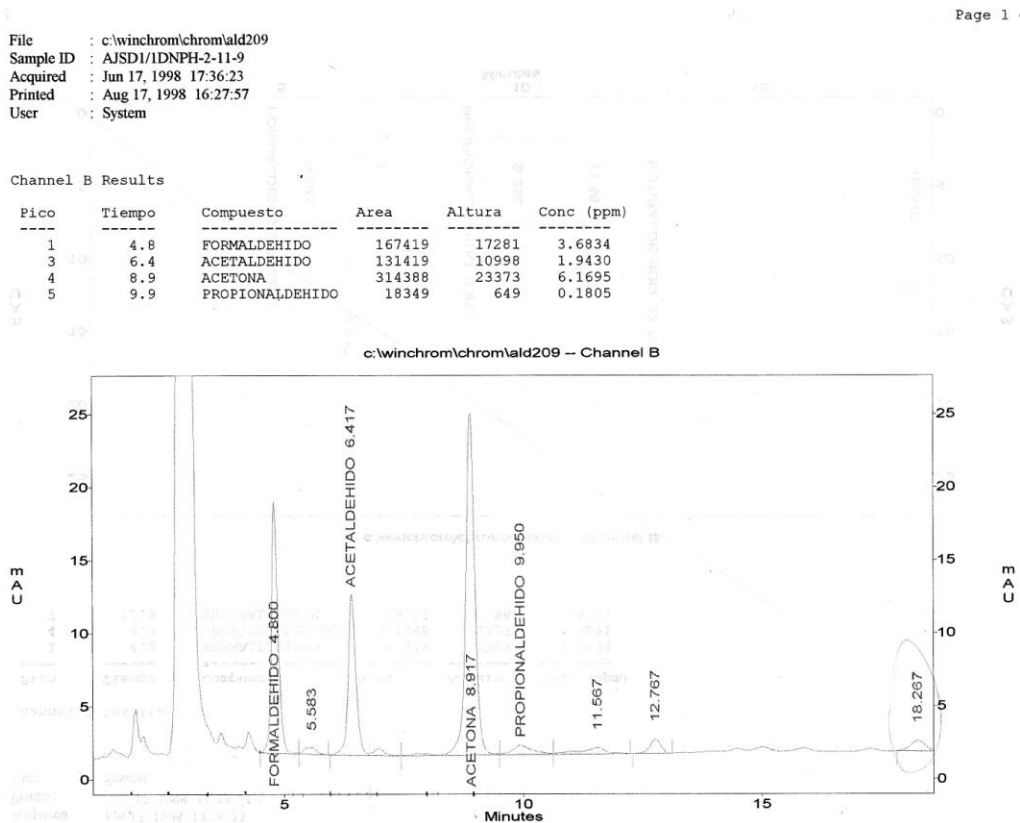
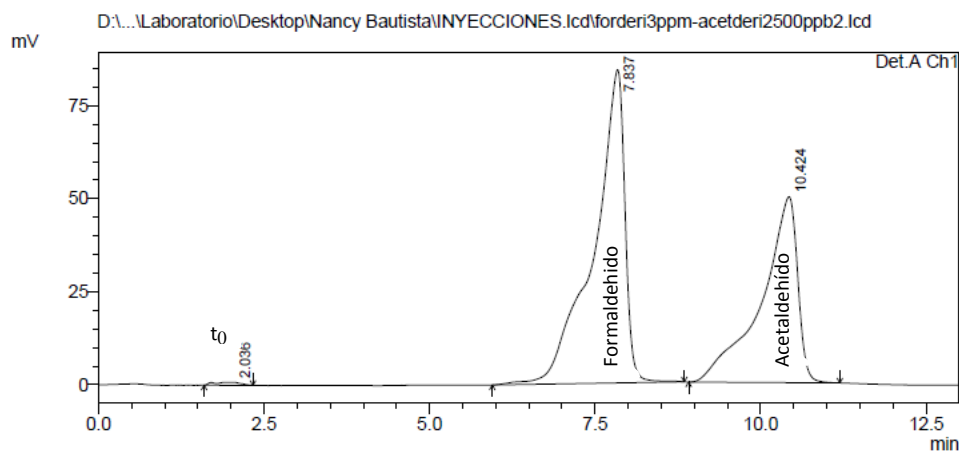


FIGURA 14. CROMATOGRAMA OBTENIDO EN 1998

Injection Volume : 40 uL  
Data File Name : forderi3ppm-acetderi2500ppb2.lcd  
Method File Name : Metodos carbonilos 1.lcm  
Batch File Name : CURVA CARBONILOS5.lcb  
Report File Name : Default.lcr  
Data Acquired : 19/03/2015 03:39:51 p.m.  
Data Processed : 27/05/2015 03:05:46 p.m.

## <Chromatogram>



**FIGURA 15.CROMATOGRAMA ACTUAL**

El cambio en los tiempos de retención se debe a que los flujos que se utilizaron son diferentes. Para el primer cromatograma se ocupó un flujo de 1.5 mL/min, mientras que para el segundo, se utilizó 1 mL/min. Esto es debido a que a flujos mayores de 1 mL/min la presión era demasiado alta para la bomba, llegando a más de 1015 psi, condición que no se presentaba en 1998.

### 4. Conclusiones y recomendaciones

#### Conclusiones:

- La técnica analítica permite la determinación cualitativa y cuantitativa de formaldehído y acetaldehído derivados con 2,4 dinitrofenilhidrazina.
- Se comprobó, por medio de muestreo, que la técnica analítica es capaz de determinar carbonilos en la atmósfera.
- Las concentraciones de formaldehído y acetaldehído determinadas del 9 al 12 de marzo del 2015 son más pequeñas que las determinadas en 1995.
- Las concentraciones de las muestras ambientales se encontraron en el límite inferior de las curvas de calibración. Esto indica que las concentraciones ambientales de carbonilos en la atmósfera han disminuido respecto a las determinadas en 1995.
- La técnica analítica perdió eficiencia de separación entre las muestras ambientales y las curvas de calibración, el número de platos teóricos disminuyó.
- Los tiempos de retención son más altos en los análisis actuales debido a la disminución del flujo.
- El incremento en la presión de trabajo puede deberse al tiempo de almacenamiento de la columna.
- El frente de los picos se debe a la concentración de los derivados en el volumen inyectado, loop de 40  $\mu$ L.
- La técnica analítica permite determinar los tiempos de retención para formaldehído y acetaldehído aproximadamente 7.9 minutos y 10.5 minutos respectivamente.
- El límite de detección encontrado para formaldehído fue de 51.34 ppb, mientras que para el acetaldehído fue de 46.34 ppb
- Los límites de cuantificación para formaldehído y acetaldehído fueron de 102.69 ppb y de 92.67 ppb, respectivamente.

### Recomendaciones:

- Reducir el rango de las concentraciones de los estándares derivados de formaldehído y acetaldehído para la elaboración de las curvas de calibración.
- Utilizar un loop más pequeño, 20  $\mu\text{L}$ , puede evitar el fronteo de los picos o realizar una dilución de las muestras.
- Mejorar la metodología de inyección.
- Se recomienda la compra de una nueva columna debido a la mala resolución de picos.

### 5. Referencias

- Andraca Ayala, G. L. (2010). *Particion de formaldehido entre fase gas y particulas suspendidas (PM2.5) en el esmog fotoquímico de la Ciudad de México*. D.F.
- ATSDR. (12 de May de 2015). Recuperado el 2 de Junio de 2015, de Agency for Toxic Substances & Disease Registry: <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- Báez Pedrajo, A. (Septiembre de 2009). "Carbonilos en la atmósfera y sus efectos en la salud" [en línea]. *Revista Ciencia y Desarrollo*, 35(235).
- Baez, A., Belmont, R., & Padilla, H. (1995). Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City. *Environmental Pollution*, 89(2), 163-167.
- Bicking, M., Cooke, W., Kawahara, F., & Longbottom, J. (1988). Effecto of pH on the reaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine with formaldehyde and acetaldehyde. *Journal of Chromatography*, 455, 310-355.
- Carlier, P., Hannachi, H., & Mouvier, G. (1986). The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review. *Atmospheric Environment*, 20, 2079-2099.
- Esquivel Soto, E. E., & Leal Guadarrama, L. (Junio de 2004). Cromatografía en fase reversa. Cuernavaca, Morelos.
- Eurachem. (2005). *Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados* (Segunda ed.). Los Cués, Queretaro, México.
- Garcia, A., Volkamer, R., Molina, L., Molina, M., Samuelson, J., Mellqvist, J., y otros. (2006). Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4545-4557.
- Grosjean, D. (1982). Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Environ. Science and Tech.*, 16, 254-262.
- Grosjean, D., Migel, A., & Tavares, T. (1990). Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls. *Atmos. Environ. Part B: Urban Atmosphere*, 24B(1), 101-106.

- Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G., & Baéz, A. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico city during 2003. *Atmospheric Environment*, 39, 1027-1034.
- Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo* (3ª Edición (sexta edición original ed.)). España: Reverté.
- Hernández Delgado, R. (2015). *Comparación de un método activo y un método pasivo para la determinación de amoníaco en fase gas en aire ambiente*. México.
- IARC. (15 de June de 2004). Recuperado el 2 de Junio de 2015, de International Agency for Research on Cancer: <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>
- IUPAC. (1997). Compendium of Chemical Terminology. En A. McNaught, & A. Wilkinson. Oxford.
- Kalabokas, P., Carlier, P., Fresnet, P., Mouvier, G., & Toupance, G. (1988). Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area. *Atmospheric Environment*, 22(1), 147-155.
- Miller, N., & Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid: Pearson Educación, S.A.
- Montero Martínez, G. (Enero de 2000). Desarrollo de una técnica de HPLC para el análisis de carbonilos en la atmósfera. D.F., México.
- Possanzini, M., & Di Palo, V. (1999). Performance of a 2,4 DNPH coated annular denuder/HPLC system for formaldehyde monitoring in air. *Chromatographia*, 49(3-4), 161-165.
- Sawicki, E., & Sawicki, C. (1978). *Aldehydes- Photometric Analysis Vol 5*. London, Inglaterra: Academic Press.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta Edición ed.). España: Mc Graw Hill.
- Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A., & Settle, F. A. (1991). *Métodos Instrumentales de Análisis*. México: Iberoamericana.

## Anexo 1

A continuación se muestran las tablas utilizadas en límites de detección y cuantificación obtenidos el 2015, donde  $x_i$  son las concentraciones en ppb y  $y_i$  corresponde a las áreas de los picos en mV.

TABLA 13. RESULTADOS PARA FORMALDEHÍDO DERIVADO

$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$y_i$	Abs( $y_i - y_i$ )	$(y_i - y_i)^2$	
100	10000	87716.8	8.08E+04	6.90E+03	4.76E+07	
500	250000	445437.7	4.51E+05	5.36E+03	2.87E+07	
1000	1000000	910202.2	9.13E+05	3.06E+03	9.38E+06	
1500	2250000	1361884.7	1.38E+06	1.39E+04	1.92E+08	
2000	4000000	1846096.5	1.84E+06	7.89E+03	6.22E+07	
2500	6250000	2325456.9	2.30E+06	2.48E+04	6.14E+08	
3000	9000000	2745850.8	2.76E+06	1.73E+04	2.99E+08	
<b>Suma</b>	10600	22760000	9722645.6	9.72E+06	7.91E+04	1.25E+09

TABLA 14. RESULTADOS PARA ACETALDEHÍDO DERIVADO

$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$y_i$	Abs( $y_i - y_i$ )	$(y_i - y_i)^2$	
50	2500	39261.2	3.21E+04	7.13E+03	5.09E+07	
100	10000	69601.9	7.06E+04	9.70E+02	9.41E+05	
500	250000	373990	3.78E+05	4.14E+03	1.71E+07	
1000	1000000	747386.6	7.63E+05	1.52E+04	2.31E+08	
1500	2250000	1155354.3	1.15E+06	8.33E+03	6.95E+07	
2000	4000000	1546616.5	1.53E+06	1.52E+04	2.30E+08	
2500	6250000	1905588.9	1.92E+06	1.03E+04	1.07E+08	
<b>Suma</b>	7650	13762500	5837799.4	5.84E+06	6.12E+04	7.05E+08

## Anexo 2

Para poder conocer la cantidad de formaldehído, como de acetaldehído, en el aire se realizaron los siguientes cálculos debido a que lo que se está midiendo es la reacción entre el compuesto del aire con la 2,4-DNPH y no el compuesto puro.

Ejemplo de cálculo para formaldehído del 9 marzo del 2015 de 9:30 am – 11:30 am

Para conocer la masa que se obtuvo del formaldehído derivado

$$\text{Concentración } \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \text{Vol. de burbujeador L} = \text{Masa } [\mu\text{g}]$$

$$376.715 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * 0.023 \text{ L} = 8.66 \mu\text{g}_{\text{HCOH-DNPH}}$$

Ahora podemos conocer la masa del formaldehído puro

$$8.664 \mu\text{g}_{\text{HCOH-DNPH}} * \frac{1 \mu\text{mol}_{\text{HCOH-DNPH}}}{210.15 \mu\text{g}_{\text{HCOH-DNPH}}} * \frac{1 \mu\text{mol}_{\text{HCOH}}}{1 \mu\text{mol}_{\text{HCOH-DNPH}}} * \frac{30.30 \mu\text{g}_{\text{HCOH}}}{1 \mu\text{mol}_{\text{HCOH}}}$$

$$\text{Masa } \mu\text{g} = 1.24 \mu\text{g}_{\text{HCOH}}$$

Para saber la concentración del formaldehído en el aire en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$$\text{Concentración } \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Masa } [\mu\text{g}]}{\text{Vol. aire } [\text{m}^3]}$$

$$\text{Concentración} = \frac{1.238 \mu\text{g}_{\text{HCOH}}}{0.195 \text{ m}^3} = 6.35 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

Se hace la conversión a ppbv

$$\text{Con. } \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \text{ppb} * \frac{n}{v} * \text{Peso Molecular } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



Donde

$$\frac{n}{v} = \frac{\text{Presión [atm]}}{R \cdot 0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} * \text{Temp[K]}}$$

Para este caso

$$\frac{n}{v} = \frac{.766 \text{ atm}}{.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} * 290.76\text{K}} = .032 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Despejando

$$ppb = \frac{6.349 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}}{.032 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 30.03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$ppb_{\text{HCOH}} = 6.59$$

A continuación se muestran las condiciones de cada uno de los días de muestreo y los resultados para ambos compuestos.

**TABLA 15. CONDICIONES DE LOS MUESTREOS**

Día	Horario	Vol. burbujeador (L)	Vol. aire (m <sup>3</sup> )	Presión (atm)	Temperatura (K)
09-mar-15	9:30-11:30	0.023	0.195	0.766	290.76
	11:49-13:49	0.023	0.204	0.764	294.14
10-mar-15	9:00-11:00	0.022	0.189	0.765	288.52
	11:20-13:17	0.022	0.194	0.768	292.76
11-mar-15	8:58-11:01	0.028	0.145	0.768	285.99
	11:21-12:52	0.035	0.119	0.768	289.20
12-mar-15	8:58-11:03	0.030	0.139	0.768	285.13
	11:48-13:48	0.026	0.220	0.767	290.44

TABLA 16. RESULTADOS PAR FORMALDEHIDO

Día	Horario	Conc. (µg/L)	Masa de HCOH-DNPH µg	Masa de HCOH µg	Conc. HCOH (µg/m <sup>3</sup> )	n/v (mol/L)	Conc. HCOH (ppb)
09-mar-15	9:30-11:30	376.71	8.66	1.24	6.35	0.032	6.59
	11:49-13:49	317.57	7.30	1.04	5.12	0.032	5.38
10-mar-15	9:00-11:00	229.39	5.05	0.72	3.82	0.032	3.93
	11:20-13:17	211.90	4.66	0.67	3.43	0.032	3.58
11-mar-15	8:58-11:01	150.83	4.22	0.60	4.16	0.033	4.24
	11:21-12:52	104.65	3.66	0.52	4.40	0.032	4.53
12-mar-15	8:58-11:03	103.24	3.10	0.44	3.18	0.033	3.23
	11:48-13:48	151.93	3.95	0.56	2.57	0.032	2.66

TABLA 17. RESULTADOS PARA ACETALDEHÍDO

Día	Horario	Conc. (µg/L)	Masa de CH <sub>3</sub> COH-DNPH µg	Masa de CH <sub>3</sub> COH µg	Conc. CH <sub>3</sub> COH (µg/m <sup>3</sup> )	n/v (mol/L)	Conc. CH <sub>3</sub> COH (ppb)
09-mar-15	9:30-11:30	456.88	10.51	2.06	10.59	0.032	7.49
	11:49-13:49	569.81	13.11	2.58	12.62	0.032	9.05
10-mar-15	9:00-11:00	491.90	10.82	2.13	11.25	0.032	7.90
	11:20-13:17	763.51	16.80	3.30	17.01	0.032	12.09
11-mar-15	8:58-11:01	600.66	16.82	3.30	22.79	0.033	15.81
	11:21-12:52	489.03	17.12	3.36	28.26	0.032	19.84
12-mar-15	8:58-11:03	328.81	9.86	1.94	13.95	0.033	9.64
	11:48-13:48	1406.18	36.56	7.18	32.66	0.032	23.04