

01177
12

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



203190

METODOLOGÍA PARA ESTIMAR LA PRECISIÓN Y EXACTITUD
DE MONITORES PASIVOS DE NO_x PARA MUESTREOS AMBIENTALES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL

PRESENTA:
ANA PATRICIA MARTINEZ BOLIVAR

DIRECTORA DE TESIS: DRA. RINA AGUIRRE S.

MEXICO, D. F.

MAYO 2001





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.

RESUMEN

Los estudios de calidad de aire con equipo automático requieren de inversiones de capital considerables y de personal técnico altamente capacitado, lo cual limita su utilización a países que cuentan con estos recursos y que han desarrollado esta experiencia de monitoreo. En el medio laboral se han venido utilizando muestreadores de exposición a diversos contaminantes, algunos de los cuáles se denominan "pasivos" porque no utilizan bombas para succionar el aire ambiente y basan su funcionamiento en el principio de difusión. En base a este principio de funcionamiento se han desarrollado y adaptado en la actualidad muestreadores "pasivos", para muestreos de calidad del aire y para muestreos en diferentes microambientes, con resultados comparables con los métodos tradicionales, pero de fácil manejo y a menor costo.

En este trabajo se comparan los muestreadores pasivos con otros equipos de muestreo, presentando además un estudio de aplicación de estos muestreadores en monitoreo atmosférico, en monitoreo de microambientes y en monitoreo de exposición personal en la Zona Metropolitana de la ciudad de Guadalajara.

Así mismo, en este trabajo se establece cómo se define la validación de un instrumento, de acuerdo con el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994) y los procedimientos que involucra, presentando entre estos procedimientos a los más utilizados para estimar la precisión y exactitud de estos instrumentos a nivel mundial.

La validación de los muestreadores pasivos se lleva a cabo, en la práctica, verificando el procedimiento de medición y análisis, las condiciones de muestreo y calculando la precisión y exactitud de estos muestreadores por medio de la comparación de sus resultados con los resultados de equipo automático que trabaja paralelamente a ellos y por medio de la correlación entre los muestreadores pasivos expuestos simultáneamente.

Este trabajo de tesis se limitará a la aplicación de los procedimientos para estimar la precisión y exactitud de un instrumento, proponiendo una metodología completa para llevar a cabo esta estimación y aplicándola al ejemplo que presentaremos.

La validación completa de los instrumentos no se llevó a cabo debido a que no era el objetivo de la tesis, y a que el experimento seleccionado para la aplicación de la metodología de estimación de la precisión y exactitud no fue diseñado tomando en cuenta los requerimientos que se necesitan para realizar el procedimiento de validación.

OBJETIVO

Se plantea como objetivo de este estudio desarrollar una metodología para estimar indicadores de precisión y exactitud de las mediciones de los muestreadores pasivos en relación con las registradas por instrumentos de referencia.

Índice general

RESUMEN	2
OBJETIVO	2
AGRADECIMIENTOS	3
ÍNDICE GENERAL	4
ÍNDICE DE ANEXOS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. CAMPAÑA DE MONITOREO	12
2.1 DEFINICIÓN DE OBJETIVOS	13
2.2 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS AMBIENTALES	15
2.2.1 <i>Contaminantes a medir</i>	15
2.2.2 <i>Parámetros meteorológicos</i>	15
2.3 DEFINICIÓN DE SITIOS Y NÚMERO DE PUNTOS DE MUESTREO	16
2.3.1 <i>Ubicación de los sitios de muestreo</i>	16
2.3.2 <i>Número de puntos de muestreo</i>	17
2.3.3 <i>Definición de la localización y requerimientos del sitio de muestreo</i>	18
2.4 DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE MUESTREO	19
2.4.1 <i>Duración de la campaña</i>	19
2.4.2 <i>Frecuencia de muestreo</i>	19
2.4.3 <i>Tiempos de toma de muestra</i>	20
2.5 SELECCIÓN DEL EQUIPO DE MUESTREO Y TÉCNICA DE ANÁLISIS	20
3. ÓXIDOS DE NITRÓGENO	25
3.1 EFECTOS AMBIENTALES	28
3.2 EFECTOS EN LA SALUD	29
3.3 IMPORTANCIA DEL MONITOREO DE NO _x	31
4. MUESTREADORES PASIVOS	35
4.1 TIPOS DE MUESTREADORES	36
4.1.1 <i>Principio de funcionamiento</i>	39
4.1.2 <i>Coficiente de colección</i>	41
4.2 MUESTREADORES PASIVOS PARA ÓXIDOS DE NITRÓGENO	42
4.2.1 <i>Muestreador pasivo Ogawa</i>	43
4.3 VALIDACIÓN	44
4.3.1 <i>Manejo de datos</i>	45
4.3.2 <i>Metodología para estimar la precisión y exactitud</i>	47
5. CASO DE APLICACIÓN	53
5.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	54
5.1.1 <i>Condiciones meteorológicas</i>	55
5.1.2 <i>Población</i>	55
5.1.3 <i>Usos del suelo</i>	55
5.1.4 <i>Emisiones industriales</i>	56
5.1.5 <i>Emisiones de servicios</i>	56
5.1.6 <i>Emisiones del transporte</i>	56
5.2 DESCRIPCIÓN DE LA CAMPAÑA DE MONITOREO	56
5.2.1 <i>Muestreos ambientales fijos</i>	57
5.2.2 <i>Muestreos ambientales en fuentes móviles</i>	58
5.2.3 <i>Muestreos personales</i>	58

5.2.4	<i>Parámetros ambientales</i>	59
5.3	PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN	59
5.3.1	<i>Manejo de datos</i>	60
5.3.1.1	Análisis de blancos y determinación de valores para la corrección por blancos	63
5.3.1.2	Límite mínimo de detección	64
5.3.1.3	Correcciones por temperatura y humedad relativa	65
5.3.2	<i>Metodología para estimar la precisión y exactitud</i>	65
5.3.2.1	Limpieza de datos	66
5.3.2.2	Pruebas de normalidad	70
5.3.2.3	Determinación de la precisión	71
5.3.2.4	Determinación de la exactitud	76
5.4	DISCUSION DE RESULTADOS	78
5.5	OBSERVACIONES SOBRE LA CAMPAÑA DE MONITOREO	78
5.5.1	<i>Muestreo</i>	78
5.5.2	<i>Blancos</i>	79
5.5.3	<i>Análisis químico de las muestras</i>	80
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
6.1	RECOMENDACIONES	82
6.2	CONCLUSIONES	83
7.	BIBLIOGRAFÍA	89
	ANEXOS	89

Índice de anexos

Anexo 1 Metodologías de muestreo pasivo para diferentes especies gaseosas contaminantes.....	90
Anexo 2 Protocolo y recomendaciones para muestreo de NO-NO ₂ utilizando el muestreador pasivo Ogawa (Ogawa, 1998).....	93
Anexo 3 Coeficientes de conversión para diferentes temperaturas y humedades relativas. muestreador Ogawa de NO - NO ₂ (Ogawa,1998).....	95
Anexo 4 Cálculos para determinar la precisión.....	96
Anexo 5 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas)	101
Anexo 6 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas con bloqueo).....	102
Anexo 7 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas No Paramétricas).....	104

Índice de figuras

FIGURA 3.1 Compuestos de nitrógeno.....	26
FIGURA 3.2 Porcentaje de días con excedencias a las normas.	31
FIGURA 3.3 Relación entre las concentraciones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno con las concentraciones de ozono para muestreos de aire efectuados en la ZMCM	33
FIGURA 4.1 Colectores para polvo sedimentable	37
FIGURA 4.2 Muestreador pasivo-distintivo (SKC,1993).....	37
FIGURA 4.3 Tubo de palmes	38
FIGURA 4.4 Burbujeador pasivo (SKC,1993)	38
FIGURA 4.6 Diagrama de partes del muestreador pasivo Ogawa.	44
FIGURA 5.1 Mapa de ubicación de las estaciones de muestreo de la RAMA Guadalajara.....	57
FIGURA 5.2 Histograma de frecuencia de la base de datos de NOx RAMA.	67
FIGURA 5.3 Histograma de frecuencia de la base de datos de NOx pasivos fijos.	67
FIGURA 5.4 Histograma de frecuencia de la base de datos de NO ₂ RAMA.....	67
FIGURA 5.5 Histograma de frecuencia de la base de datos de NO ₂ pasivos fijos.	67
FIGURA 5.6 Datos de NOx RAMA	68
FIGURA 5.7 Datos de NOx pasivos	68
FIGURA 5.8 Datos de NO ₂ RAMA.....	69
FIGURA 5.9 Datos de NO ₂ pasivos	69

Índice de tablas

TABLA 2.1 Pasos a seguir en el diseño de una campaña de monitoreo	13
TABLA 2.2 Escalas ambientales.....	14
TABLA 2.3 Promedio de estaciones de muestreo de la calidad del aire en zonas urbanas.....	18
TABLA 2.4 Equipos de muestreo*	21
TABLA 2.5 Evaluación por expertos en equipo para monitoreo de acuerdo con el objetivo del estudio de calidad del aire*	24
TABLA 3.1 Tendencia del bióxido de nitrógeno 1990-1999 en la ZMCM.....	32
TABLA 3.2 Concentraciones de NO ₂ y valores del IMECA	33
TABLA 4.1 Tipos de equipo para muestreo pasivo.....	39
TABLA 5.1 Descripción de las muestras por grupo, blancos y duplicados	60
TABLA 5.2 Medición y estadística descriptiva de blancos de NO _x y NO ₂	61
TABLA 5.3 Concentraciones promedio de las bases de datos de NO _x y NO ₂ RAMA y pasivos fijos con corrección por temperatura. y humedad relativa.....	65
TABLA 5.4 Resultados de las pruebas de bondad de ajuste, chi cuadrada, χ^2 , sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.....	66
TABLA 5.5 Coeficientes de correlación entre muestras de NO _x y de NO ₂ y sus duplicados. (Concentraciones en ppb con valores de blancos: 1.51 μg y 0.31 μg).....	70
TABLA 5.6 Coeficientes de correlación entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.....	72
TABLA 5.7 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.....	72
TABLA 5.8 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y bloqueo por estación.....	73
TABLA 5.9 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y bloqueo por día.....	74
TABLA 5.10 Resultados de las pruebas de Friedman, sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y dos tipos de bloqueo: por estación y por día.....	75
TABLA 5.11 Resultados de las pruebas de Wilcoxon, sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y dos tipos de bloqueo: por estación y por día.....	75
TABLA 5.12 Resumen de resultados de las pruebas para la estimación de la precisión.....	76
TABLA 5.13 Resumen de resultados de las pruebas para la determinación de la exactitud	77
TABLA 5.14 Relación entre las concentraciones de NO _x y NO ₂ de los muestreos pasivos y automáticos.....	78

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo reúne la experiencia en monitoreo atmosférico y estadística de diferentes expertos, los que desinteresadamente y por un vínculo de amistad me brindaron su apoyo y ha quienes les ofrezco mi más profundo agradecimiento.

Algunos de ellos, pioneros en diferentes áreas del monitoreo atmosférico, han dedicado su vida profesional al desarrollo y perfeccionamiento de técnicas que han hecho prosperar dicho monitoreo atmosférico a nivel mundial, tal es el caso del Dr. Laskus, la Dra. J. Chow y el Dr. Moriske, quienes evaluaron y recomendaron diferentes usos para diferentes instrumentos, además de revisar los datos del ejemplo de monitoreo pasivo que se presenta en esta tesis.

Otros han dedicado su vida a la evaluación de la calidad del aire, siendo unos expertos en el manejo de instrumentos de medición, como son los ingenieros Francisco y Alejandro Rivera Nava y el ingeniero Emanuel González, siendo también su experiencia de gran utilidad para la comparación de las diferentes técnicas de monitoreo.

Otros, investigadores de renombre, han tenido que incursionar en el área del monitoreo atmosférico buscando respuestas. Tal es el caso de los Dres. Fernando Meneses, María Esther Ruíz Santoyo y Ma. Elba Ortiz, con quienes he trabajado utilizando muestreadores pasivos para muestreos ambientales, microambientales y de exposición personal, y las Biólogas Mónica Alegre e Irene Bronillet, quienes me proporcionaron su experiencia en biomonitoreo.

A mi paciente guía durante el desarrollo de esta tesis, la Dra. Rina Aguirre, y a mis revisores Dra. María Esther Ruíz Santoyo, Dra. Ma. Elba Ortiz, maestro Rodolfo Sosa y maestra Ann Welles les agradezco sus valiosas correcciones, comentarios y opiniones y el gran interés que depositaron en mi trabajo.

Y por último quiero ofrecer un agradecimiento muy especial al Ingeniero Augusto Villareal, quien fue mi principal guía en el desarrollo de los procedimientos estadísticos para el establecimiento de la metodología que se presenta en esta tesis, y a quien le debo la conclusión de este trabajo.

*Dedicada a: Consuelo, Peter, Fernando, Melisa y Fernandito
Muchas gracias por su inmenso cariño y apoyo.*



1. Introducción



En este capítulo se presenta al lector la importancia del monitoreo ambiental, para el desarrollo de políticas de gestión de calidad del aire, planteando la posibilidad de emplear muestreadores pasivos para realizar estos monitoreos.

Durante la Conferencia de Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo de 1992, la degradación ambiental de las ciudades se identifica como una de las áreas que requieren mayor atención, estableciéndose en el Plan de Desarrollo Sustentable para el siglo 21, la importancia de la contaminación del aire en las ciudades y la necesidad de que los gobiernos locales y la comunidad internacional incrementen sus esfuerzos para obtener información confiable de la concentración de contaminantes, sus fuentes y sus efectos, con la finalidad de desarrollar planes de manejo de calidad del aire e introducir medidas efectivas de control. Por este motivo, el monitoreo de la calidad del aire toma una importancia fundamental para identificar y para proveer la información necesaria para desarrollar estrategias de prevención y control.

Actualmente se requieren sistemas de monitoreo que incrementen la comparabilidad y validez de la información, siendo cada día más evidente la necesidad de mayor y mejor información en particular para obtener una amplia cobertura geográfica y lograr una consistencia en la calidad de la misma. Sin embargo, en países en vías de desarrollo existen serios problemas locales, tanto técnicos como económicos para obtener y asegurar información confiable (cambios climáticos extremos, la variabilidad en el suministro de energía eléctrica, carencia de servicio técnico, de personal capacitado, de refacciones y de consumibles, entre otros).

Desde 1974 la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) establecieron un programa conocido como *Sistema Global de Monitoreo Ambiental (GEMS/AIR)*, cuyo objetivo fue apoyar a los países participantes en sus esfuerzos para desarrollar sistemas de monitoreo de calidad de aire que promovieran el intercambio internacional de información tanto de niveles de contaminación como de tendencias.

Bajo estas circunstancias el equipo de monitoreo automático de gran exactitud y precisión, podría no ser la mejor manera de obtener la información necesaria, por lo que GEMS/AIR ha llevado a cabo programas que incluyen soporte técnico para involucrar y asistir a países en desarrollo en la implementación de programas de monitoreo que incluyan metodologías alternas de monitoreo de calidad del aire, entre las que se encuentra el monitoreo pasivo (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994).

El monitoreo pasivo se lleva a cabo por medio de equipos capaces de tomar una muestra de contaminantes gaseosos del aire a una tasa controlada por un proceso físico, tal como la difusión a través de una película de aire estático o la permeación a través de una membrana, sin involucrar el movimiento forzado del aire a través del muestreador (Brown, 1981 y 1993); por lo que no requieren energía eléctrica ni equipo de bombeo. El contaminante específico muestreado se colecta por medio de la absorción o adsorción en un sustrato químico y después del periodo de exposición, que varía desde un par de horas hasta un mes, la muestra se lleva al laboratorio para realizar la desorción del contaminante y analizarlo cuantitativamente. Existen muestreadores pasivos de respuesta inmediata pero se usan exclusivamente en ambientes laborales y generalmente son de tipo cualitativo. Estos últimos no son objeto de estudio para este trabajo.

Los muestreadores pasivos se originaron para el medio ocupacional y datan de los años 1930s, en que se desarrollaron instrumentos cualitativos que servían principalmente para determinar la presencia de alguna sustancia tóxica en el ambiente. El primer intento de medir científicamente la concentración de contaminantes en el aire por medio de estos instrumentos fue desarrollado por Palmes, en 1973, utilizando un muestreador en forma de tubo para medir bióxido de azufre (Ullrich, 1997); desde entonces se han desarrollado gran cantidad de instrumentos de diferentes formas y para diferentes contaminantes NO_2 , SO_2 , NH_3 , COV , CO y O_3 , los cuales se han venido utilizando extensamente en diversos estudios de monitoreo de calidad del aire, sobre todo en Europa y Asia (UNEP/WHO GEMS/AIR, 1994) y recientemente en EUA en redes de monitoreo de ozono en parques nacionales (NPS, 1999).

Entre los diversos usos de los muestreadores pasivos se tienen estudios de distribución espacial de concentraciones, determinación de concentraciones de fondo, identificación de la presencia y efecto de fotooxidantes, estudios comparativos entre el funcionamiento de diferentes tipos de estos muestreadores y de la reproductibilidad y validación de sus datos (Koutrakis et al, 1993; Martínez y Romieu, 1997). También se utilizan para medir la concentración de un determinado contaminante en diferentes microambientes (Lee et al, 1993a; Treitman et al, 1990) y en estudios de vigilancia epidemiológica se utilizan para determinar la exposición personal a un contaminante específico durante una jornada de 8 horas de trabajo (Berlin, et al, 1987) o para medir dosis acumulativas durante un día completo (Berglund et al, 1992; Hasselblad et al, 1992; Neas et al, 1991). En estudios de calidad de aire, pueden combinarse con muestreadores activos o con otros muestreadores en redes automáticas; en estos estudios de tipo híbrido, el muestreador pasivo provee datos de calidad de aire con resolución geográfica, mientras que los otros instrumentos proporcionan información de referencia relacionada con variaciones en el tiempo.

Es precisamente esta información de la distribución espacial de los contaminantes aunada a su simplicidad y bajo costo lo que representa las principales ventajas de los muestreadores pasivos, ofreciendo a países en vías de desarrollo como México y otros países latinoamericanos, una alternativa de medición aplicable a una gran cantidad de estudios. Sin embargo, en países tropicales y subtropicales, deben ser primero probados para validar la información suministrada, ya que estos instrumentos han sido diseñados para otras condiciones climáticas y esto puede alterar el coeficiente de difusión y por consiguiente las mediciones realizadas (Moriske, 1998).

Es por esto que se plantea como objetivo de este estudio desarrollar una metodología para estimar indicadores de precisión y exactitud de las mediciones de los muestreadores pasivos en relación con las registradas por instrumentos de referencia.

Para determinar la precisión y exactitud de los muestreadores pasivos, bajo condiciones específicas de humedad, temperatura y velocidad de viento, se comparan sus mediciones con las registradas por instrumentos de referencia, corriendo duplicados. Este procedimiento se ha realizado en otros países como EUA (Koutrakis et al, 1993), Alemania (Moriske et al, 1996), Inglaterra (Palmer et al, 1976) y Japón (Yanagisawa and Nishimura, 1982), apoyados por organismos como US EPA, TÜV, NILU¹ o similares.

Para lograr este objetivo se estudiaron los procedimientos que a nivel mundial se utilizan para estimar la precisión y exactitud de estos instrumentos, utilizándolos para establecer una metodología que se aplicó a un estudio de monitoreo pasivo de NO_x llevado a cabo en México. Se decidió utilizar un estudio de monitoreo que utilizó muestreadores pasivos de NO_x debido a que el uso de estos muestreadores ha sido ampliamente probado en otros países y a que el estudio de los NO_x es de gran importancia tanto por su influencia en la química atmosférica como por los efectos del NO₂ en la salud.

Además dentro del monitoreo de vigilancia de la calidad del aire de los contaminantes atmosféricos criterio que se lleva a cabo en la mayoría de los países desarrollados, por medio de equipos automáticos, a empezado a difundirse, sobre todo en Europa, el uso de muestreadores pasivos (principalmente para medir NO_x) en zonas donde por periodos de tiempo prolongados no se han excedido las normas de calidad de aire o en zonas suburbanas sustituyéndose, en algunos casos, monitores automáticos por muestreadores pasivos (UNEP/WHO GEMS/AIR, 1994).

¹ US EPA: US Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental, Norteamericana).
TÜV, Technischer Überwachungs Verein (Consejo de Supervisión Técnica, de Alemania).
NILU: Norsk Institutt for Luftforskning (Instituto Noruego de Investigación de aire).

Para estas mediciones de bióxido de nitrógeno ambiental y también para mediciones en interiores, se han utilizado principalmente tres diferentes tipos de muestreadores pasivos: los tubos de Palmes, los distintivos Yaganisawa y el muestreador pasivo Ogawa que plantea la alternativa de medición de NOx y NO₂, este último muestreador es el que se utilizó en este estudio por su facilidad en el manejo y la ventaja de medir NOx y NO₂ simultáneamente. Estos sistemas, que ya están siendo utilizados en diversas partes del mundo (Moriske, 1998), se analizarán particularmente en el capítulo de muestreadores pasivos.

El presente documento se divide en cinco capítulos principales, cada uno de los cuáles describe una de las metas a satisfacer para alcanzar el objetivo planteado, estableciendo como conclusión que *bajo una metodología estricta de estimación de precisión y exactitud los muestreadores pasivos pueden ser utilizados ambientalmente*:

- ❖ **Campaña de monitoreo** define qué es el monitoreo atmosférico y describe los diferentes componentes de una campaña de monitoreo, incluyendo la selección del equipo que se requiere para desarrollarla. Al final compara los muestreadores pasivos con otros equipos de monitoreo que se utilizan actualmente.
 - ❖ **Óxidos de nitrógeno**: establece la importancia del monitoreo de óxidos de nitrógeno, definiendo cuáles son, de donde provienen y sus efectos tanto ambientales como sobre la salud.
 - ❖ **Muestreadores pasivos**: da a conocer muestreadores pasivos, presentando diferentes tipos y describiendo en forma detallada al muestreador pasivo Ogawa. También presenta la definición de validación que incluye los procedimientos más utilizados a nivel mundial para estimar la precisión y exactitud de estos instrumentos y por último se propone una metodología.
 - ❖ **Caso de aplicación**: en este capítulo se presenta la aplicación de la metodología planteada en el capítulo anterior a un caso real de monitoreo con muestreadores pasivos en México, estimando con esta metodología la precisión y exactitud que mostraron estos instrumentos en este caso en particular, se discuten los resultados que se obtuvieron al aplicar la metodología y por último se manifiestan observaciones sobre la campaña de monitoreo.
 - ❖ **Conclusiones y recomendaciones**: este último capítulo plantea recomendaciones tanto referentes a la metodología de estimación de precisión y exactitud, como relacionadas con el muestreo pasivo; se concluye recomendándose su empleo, previa verificación de su precisión y exactitud por medio de la metodología propuesta.
-



2. Campaña de monitoreo



En este capítulo se presenta al lector el desglose de una campaña de monitoreo, desde la definición de objetivos hasta la selección del equipo que se requiere para desarrollarla. Así mismo, se presentan las ventajas y desventajas de diferentes equipos de muestreo y recomendaciones de uso de los mismos.

Se define como campaña de monitoreo al desarrollo de una serie de muestreos de corta duración enfocada a la recopilación de datos representativos (Martínez y Romieu, 1997). Considerándose como monitoreo atmosférico en general a todas las metodologías diseñada para muestrear y analizar la concentración de especies químicas presentes en el aire, en un lugar establecido y durante un tiempo determinado. Su importancia radica en que constituyen la base de datos para formular estándares de calidad de aire; llevar a cabo estudios epidemiológicos que relacionen los efectos de las concentraciones de los contaminantes con los daños en la salud; especificar tipos y fuentes emisoras; llevar a cabo estrategias de control y políticas de desarrollo acordes con los ecosistemas locales; así como desarrollar programas racionales para el manejo de la calidad del aire (Lahmann, 1992).

El diseño de una campaña de monitoreo atmosférico implica el desarrollo de una serie de pasos que se presentan en la tabla 2.1.

TABLA 2.1 Pasos a seguir en el diseño de una campaña de monitoreo

❖	DEFINICIÓN DE OBJETIVO
❖	DEFINICIÓN DE PARÁMETROS AMBIENTALES <ul style="list-style-type: none"> • Contaminantes a medir • Parámetros meteorológicos
❖	DEFINICIÓN DE SITIOS Y NÚMERO DE PUNTOS DE MUESTREO <ul style="list-style-type: none"> • Ubicación de los sitios de muestreo • Densidad o número de puntos de muestreo • Definición de la localización y requerimientos del sitio de muestreo
❖	DETERMINACIÓN DE TIEMPO DE MUESTREO <ul style="list-style-type: none"> • Duración de la campaña • Frecuencia de muestreo • Tiempos de toma de muestra
❖	SELECCIÓN DEL EQUIPO DE MUESTREO Y TÉCNICA DE ANÁLISIS

Fuente: Martínez y Romieu, 1997 y UNEP/WHO GEMS/AIR, 1994.

2.1 Definición de objetivos

Lo primero en el diseño y la realización de cualquier campaña de monitoreo es definir los objetivos que se pretenden y derivar de éstos los datos requeridos. Entre los objetivos comunes se encuentran los siguientes:

- Determinar el cumplimiento con las normas y los criterios ambientales
- Estimar efectos en la población y en el ambiente
- Estimar grados de exposición en diferentes microambientes
- Comparar y evaluar equipos de medición
- Obtener información de fuentes de contaminación y riesgo
- Estimar el efecto de medidas de control en la calidad del aire
- Estudiar las reacciones químicas de los contaminantes en la atmósfera
- Calibrar y/o evaluar modelos de dispersión de contaminantes en la atmósfera

Hay que considerar que cuando se elabora una campaña de monitoreo usualmente se contempla más de un objetivo, por lo cual se deben *conciliar y ponderar* los objetivos que se pretendan cubrir en orden de importancia. Esto se realiza con base en los requerimientos del estudio en cuestión, dentro de un foro de expertos o con la experiencia del responsable o líder de la campaña.

También se tendrá que tomar en cuenta el *área de influencia*, ya que todos estos objetivos de monitoreo determinarán áreas o localidades delimitadas en donde se llevará a cabo el monitoreo. De tal forma que existen:

- Muestras ambientales: que corresponden a un área o región determinada.
- Muestras de la contaminación causada por una fuente emisora:
 - Fijas
 - Móviles
- Muestras específicas de tipo:
 - Personal
 - Otro (determinación de olores, tasas de inmisión², etc.)

Los *muestras ambientales*, son aquellos que se enfocan principalmente a establecer el nivel de contaminación de una o varias localidades o de una región determinada y con esto se puede conocer la exposición de la población, vegetación y materiales a la misma; sirven para dar información de la calidad del aire de la región, para evaluar sus tendencias o para correlacionar estos datos con otros estudios. La Agencia de Protección Ambiental Norteamericana (EPA, USA) ha definido escalas ambientales para diferentes objetivos de monitoreo, los cuales se presentan en la tabla 2.2.

TABLA 2.2 Escalas ambientales

Microescala	Define las concentraciones en volúmenes de aire asociados con dimensiones de área de algunos metros hasta 100 metros.
Mesoescala	Define concentraciones típicas de áreas que pueden comprender desde 100 m hasta 0.5 km.
Escala local	Define concentraciones en un área con uso de suelo relativamente uniforme, cuyas dimensiones abarcan de 0.5 a 4 km.
Escala urbana	Define todas las condiciones de una ciudad con dimensiones en un rango de 4 a 50 km.
Escala regional	Define un área rural de geografía razonablemente homogénea y se extiende desde decenas hasta cientos de kilómetros.
Escala nacional y global:	Las mediciones que corresponden a esta escala representan concentraciones características de una nación o de la Tierra como un todo.

Fuente: 40 CFR, 1994.

La finalidad de los muestreos relacionados con *fuentes emisoras* (chimeneas, vehículos automotores, etc.) es determinar la contaminación causada por una o varias fuentes. Se consideran como *fuentes fijas* o estacionarias a aquellas que se encuentran establecidas en un

² Inmisión: Término alemán que se define legalmente como: contaminante atmosférico, ruido, vibración, luz, calor, radiación y factores ambientales análogos que afectan a los seres humanos, animales, plantas u otros objetos (Lahmann, 1992).

lugar determinado y su emisión se produce siempre en el mismo lugar, limitándose el estudio a su área de influencia; estas pueden ser desde una industria en particular hasta un tiradero de basura o un área agrícola. Las *fuentes móviles* son aquellas que cambian su ubicación con respecto al tiempo: los estudios orientados al tráfico vehicular involucran monitoreos a lo largo de las carreteras y en las zonas aledañas a ellas.

Los *muestreos específicos* más comunes son los *personales* que sirven fundamentalmente para determinar la exposición personal y el impacto de los contaminantes atmosféricos en la salud. Se llevan a cabo en seres humanos con instrumentos portátiles que miden la exposición de la persona en "forma integral", es decir durante todas las horas de exposición del individuo y considerando todas las fuentes a las que está expuesto.

Otros *muestreos* que proveen datos que se usan en estudios epidemiológicos son los *muestreos de exposición de la población*, tanto en interiores como en exteriores; que se realizan en microambientes en los que se desenvuelve la población en estudio según su patrón de actividades. Para este tipo de muestreos los muestreadores se colocan en los diferentes microambientes por lo que el uso de muestreadores pasivos tiene ventajas sobre otros equipos debido a su tamaño, manejo y a que no requieren ni de corriente eléctrica, ni de instalaciones especiales, además no producen ningún ruido.

2.2 Definición de parámetros ambientales

Entre los parámetros a medir están los contaminantes atmosféricos y los parámetros meteorológicos dominantes, los contaminantes pueden ser clasificados en primarios y secundarios. Siendo los primarios aquellos que se emiten directamente a la atmósfera por alguna fuente, como el monóxido de carbono, bióxido de azufre o los óxidos de nitrógeno; y los secundarios que son generados a partir de reacciones de los primarios en la atmósfera, como el ozono.

2.2.1 Contaminantes a medir

Se han identificado en la atmósfera gran variedad de contaminantes, entre los que se incluyen en la fracción inorgánica compuestos conteniendo más de 20 elementos metálicos y en la orgánica diversos hidrocarburos; sin embargo, se consideran como indicadores de la contaminación atmosférica solo a los que se denominan contaminantes criterio, para los cuales se han establecido normas de calidad del aire con la finalidad de proteger la salud y el bienestar de las personas: estos contaminantes son: bióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O₃), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y partículas suspendidas. Otros contaminantes como: la suma de compuestos orgánicos volátiles (COV), o la selección de algunos de ellos como tolueno o xileno; polvo y compuestos de plomo (Pb), de cadmio (Cd), de arsénico (As), de níquel (Ni), benzopirenos y carbón en el material particulado del aire, también se miden frecuentemente dependiendo de los objetivos de monitoreo y de las características de la zona de estudio.

2.2.2 Parámetros meteorológicos

Otros parámetros ambientales que se tienen que medir son los parámetros meteorológicos y topográficos, los cuales tienen gran importancia en los estudios de calidad de aire, pues influyen directamente en la dispersión de los contaminantes y en el caso de los contaminantes secundarios, afectan su producción. Además, estos factores en algunas ocasiones son responsables de la existencia de *zonas de mayor incidencia*, es decir de alta concentración de contaminantes, que se acumulan debido al arrastre del viento, inversiones térmicas, o por condiciones topográficas como el relieve. Los principales parámetros que se miden son: dirección y velocidad del viento, temperatura, diferencial vertical de la temperatura,

humedad relativa, precipitación, radiación solar, tipo de suelo y relieve (EPA, 1995). En el caso de aplicación que se presentará en el capítulo V, se seleccionaron como parámetros ambientales a los NOx, como contaminantes y como parámetros meteorológicos a la temperatura, humedad relativa y velocidad del viento, debido a que estos parámetros pueden influir en el principio de difusión en el cual se basa el funcionamiento de los muestreadores pasivos.

2.3 Definición de sitios y número de puntos de muestreo

Definidos los objetivos de monitoreo y los parámetros que se necesitan monitorear, se procede a la organización temporal y espacial de los sitios de monitoreo o de colección de muestras dentro del área de estudio, de manera que estos sean representativos de la calidad de aire del lugar determinado, para poder compararlos con valores límites o normas de calidad del aire.

2.3.1 Ubicación de los sitios de muestreo

Entre los diferentes procedimientos de ubicación, es decir de selección y distribución de los lugares en donde se debe realizar el muestreo, se tienen desde la elaboración de una cuadrícula del área a monitorear, criterios de selección de sitios en base a tipos de zonas (industriales, residenciales, comerciales, etc.), criterios de selección de sitios en base a *zonas de mayor incidencia* de contaminantes, hasta el uso de complejos modelos estadísticos que proporcionan no solo el número y distribución óptima de estos lugares, sino que llegan a localizar con coordenadas geográficas los sitios exactos de muestreo. Sin embargo estos modelos dependen estrechamente del tamaño de la muestra o sea de la cantidad de mediciones que se llevan a cabo para alimentar al modelo y muchas veces los resultados de localización obtenidos por medio estos tienen que cambiarse debido a la falta de infraestructura (disponibilidad de agua, energía eléctrica, etc.), inseguridad o difícil acceso al sitio seleccionado.

Actualmente, el monitoreo en las ciudades se realiza en sitios seleccionados con base en la experiencia y la información con que se cuenta para el estudio, más que en puntos de una cuadrícula. Siendo estos sitios representativos del área que se pretende monitorear, es decir instalando estaciones que cubran zonas del centro de las ciudades, de los sectores industriales, comerciales, zonas de gran densidad de tráfico y zonas residenciales como lo sugieren las guías de la OMS (UNEP/WHO GEMS/AIR, 1994).

Además, para elegir estas ubicaciones se deberán de tomar en cuenta otras consideraciones como: tipo de contaminante, posibles fuentes de emisión, factores topográficos y meteorológicos, información de la calidad del aire (en caso de que exista) y otros factores como uso de suelo, demografía y salud pública.

Tipo de contaminante y fuentes de emisión: El estudio y análisis de la información del inventario de emisiones es uno de los primeros pasos en la selección de un sitio "inteligente" de muestreo, debido a que esta información dará una pauta de las emisiones y *zonas de mayor incidencia* esperadas, que se pudieran presentar en el área. En caso de no poder contar con un inventario adecuado, pueden ser útiles las estadísticas de distribución de población y de uso vehicular.

Factores topográficos y meteorológicos: Como ya se mencionó en la sección de parámetros meteorológicos, estos factores junto con los datos de las emisiones y con modelos de dispersión pueden utilizarse para hacer una estimación inicial de las concentraciones de contaminantes e identificar posibles *zonas de mayor incidencia*.

Información de la calidad del aire: El monitoreo atmosférico de vigilancia de la calidad del aire se realiza rutinariamente en muchas grandes ciudades, lo cual proporciona una base de

datos contra la cual se pueden comparar y relacionar otros datos de monitoreo, además de que indica según sean los objetivos, la calidad del aire del área de estudio. Pero en los casos en los que no se cuenta con él, se recomienda un estudio de reconocimiento, como puede ser un muestreo piloto y encuestas, para identificar los problemas de contaminación en el área.

Modelos de simulación: En caso de que se cuente con ellos, los modelos de simulación pueden ser usados para predecir la dispersión de los contaminantes, así como la química atmosférica, lo cual ayudará en la selección de los sitios de muestreo. Estos modelos son útiles cuando se planea la instalación de alguna industria y se tiene que elaborar un estudio de impacto ambiental previo a la instalación de la misma, o cuando es imposible el monitoreo de algún contaminante en particular, por no contar con el instrumento adecuado o por ser muy costoso el monitoreo.

Otros factores: Entre estos se incluye la información sobre: uso de suelo, demografía, densidad de población y salud pública.

Habiendo considerado los factores anteriores, los sitios de muestreo se ubican en función del tipo de estudio que se pretenda realizar; de manera que si el estudio está enfocado a la vigilancia de la calidad del aire de una región se localizarán las estaciones de monitoreo en sitios que representen la calidad del aire de las zonas que conformen la región, es decir, lugares donde se presenten exposiciones típicas del sitio o bien exposiciones peligrosas, lugares de concentraciones máximas o aquellas que se sospeche alcancen o excedan los límites permisibles; lugares con alta densidad de población o zonas con gran concentración de fuentes de emisión.

Si por otro lado, se requiere hacer un estudio de la influencia de las emisiones de una determinada fuente fija en la calidad del aire, se ubicarán sitios de muestreo alrededor de la misma. Generalmente se colocan algunos sitios de muestreo viento arriba de la fuente de emisión, para que sirvan como referencia de la calidad del aire de la zona y los demás se ubican en la dirección predominante del viento a partir de la fuente.

Para estudios de emisiones de fuentes móviles, los sitios de muestreo se ubican a lo largo de la trayectoria de la misma, considerándosele como lineal o en las zonas aledañas de influencia, considerándosele como fuente de área, en función del objetivo del estudio. Para estudios de vigilancia epidemiológica, se deberán tomar muestreos en zonas de mayor incidencia, pero a nivel de calle es decir a una altura de 1.5 a 3 metros sobre el nivel del piso, pues es en esta zona donde se encuentra la población que transita o trabaja en las calles y que está más expuesta a la contaminación urbana (Lahmann, 1992).

2.3.2 Número de puntos de muestreo

Existen diferentes criterios para determinar el número de estaciones o puntos de muestreo, que se aplican dependiendo de la información con que se cuenta cuando se va a implementar un estudio de monitoreo. En general el número final de estaciones seleccionado se elige en función de:

- la población que habita en el área que se pretende vigilar,
- la problemática existente en el área,
- tipo de parámetros a medir y variación espacial.
- tamaño del área de muestreo,
- los recursos económicos, humanos y tecnológicos disponibles.

En función de la densidad de población, la OMS recomendaba, anteriormente, establecer el número promedio de estaciones de muestreo de calidad del aire dependiendo del parámetro que se pretendía medir y la población afectada (tabla 2.3). Esta tabla es útil para una primera aproximación.

TABLA 2.3 Promedio de estaciones de muestreo de la calidad del aire en zonas urbanas.

Población urbana (millones)	Parámetros de Monitoreo					
	Partículas	Bióxido de azufre	Oxidos de nitrógeno	Oxidantes	Monóxido de carbono	Meteorológicos (velocidad y dirección del viento y temperatura)
menos de 1	2	2	1	1	1	1
1 - 4	5	5	2	2	2	2
4 - 8	8	8	4	3	4	2
más de 8	10	10	5	4	5	3

Fuente: OPS. 1978.

El número sugerido en esta tabla 2.3, se puede modificar en los siguientes casos (OPS, 1978):

- En ciudades con alta densidad industrial deben instalarse más estaciones para medir partículas y bióxido de azufre, porque un alto porcentaje de estos contaminantes es emitido por estas fuentes.
- En zonas en donde se utilicen combustibles pesados se deben incrementar las estaciones de bióxido de azufre, debido al contenido de azufre en los combustibles.
- En zonas con tráfico intenso se duplican las estaciones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y oxidantes, porque los vehículos de combustión interna son los principales responsables de estos contaminantes.
- En regiones con terreno accidentado, puede ser necesario incrementar el número de estaciones para considerar las variaciones de concentración de los contaminantes.

También existen criterios que recomiendan un número de estaciones basándose no solo en la densidad de población de una zona sino en la concentración del contaminante que se va medir, recomendando un mayor número de estaciones en aquellas zonas que excedan las normas de calidad de aire. Este es el caso de las reglamentaciones para SO₂ y PM₁₀ contenidas en el CFR 40 (40 CFR, 1994), y de las directivas de la Comisión de Comunidades Europeas (EC, 1997).

En el caso de aplicación que se presenta en el capítulo V, se procedió a definir la localización de los muestreadores fijos o ambientales, en los mismos puntos de la RAMA de esta ciudad de Guadalajara, con la finalidad de que estos muestreadores funcionaran en paralelo con los monitores de la RAMA, para alcanzar el objetivo planteado en esta : comparar y evaluar los muestreadores pasivos de NO_x con equipos de referencia, bajo las condiciones climáticas y geográficas de una ciudad en la República Mexicana.

2.3.3 Definición de la localización y requerimientos del sitio de muestreo

Después de haber establecido la ubicación, es decir la distribución de los sitios de muestreo y el número de estaciones en cada zona del estudio de monitoreo, se procede a definir la localización precisa de estos sitios, la cual corresponde a la definición de las coordenadas geográficas donde se colocarán las estaciones, requiriéndose de visitas de campo para verificar las alternativas, debido a que para definir esta localización se tiene que tomar en cuenta,

principalmente si se pretenden instalar muestreadores activos o equipos automáticos, algunas características que deben tener estos sitios. como son las siguientes:

- fácil acceso
- seguridad contra vandalismo
- infraestructura
- libre de obstáculos

El sitio deberá tener *fácil* acceso debido a que se tendrán que realizar visitas regulares para: recolectar muestras, inspeccionar el equipo, calibrar el equipo y darle mantenimiento. Pero a su vez deberá estar protegido de posibles actos de *vandalismo* o acceso irresponsable que alteren la toma de muestras. Se recomienda que el sitio cuente con infraestructura como electricidad con corriente regulada y líneas de teléfono para poder operar equipo automático. En caso de contar con este tipo de equipos el uso de líneas telefónicas es indispensable para el envío de datos.

Para evitar que las mediciones de calidad del aire se vean afectadas por la influencia de alguna fuente de emisión en particular o por algún obstáculo que interfiera en el flujo de entrada de aire al equipo, se recomienda en general, localizar a la toma de muestra de los equipos alejada de edificios, balcones, árboles o cualquier otro obstáculo físico. Las recomendaciones y criterios de ubicación varían en función del objetivo de monitoreo y del equipo que se utiliza para muestrear.

2.4 Determinación de tiempos de muestreo

La determinación de la duración de las campañas de monitoreo y de los tiempos de muestreo dependerá del tipo de campaña que se pretende llevar a cabo. Lo primero que se tendrá que definir para cualquier tipo de campaña, ya sea de muestreo continuo o discontinuo, será la duración de la misma. La frecuencia de muestreo y el tiempo de toma de muestra se determinarán solo para campañas con equipo de muestreo discontinuos en función de los objetivos de monitoreo y de la calidad de los datos que se requiera para cumplir con estos objetivos.

2.4.1 Duración de la campaña

Se define como duración de la campaña de muestreo, al periodo de tiempo en que se llevan a cabo las mediciones para recopilar la base de datos necesaria para cumplir con los objetivos establecidos, incluyendo en algunas casos el muestreo, análisis y procesamiento de datos y en otros como es el caso del estudio del capítulo V, solamente el muestreo. Esto se debe a que en muchas ocasiones los recursos económicos y técnicos son limitados y se tienen que establecer campañas en etapas, en donde como primera etapa solo se incluya el muestreo, dejando el análisis y procesamiento de datos para etapas subsecuentes. En el caso del estudio de aplicación que se presenta en el capítulo V, no se pudieron realizar simultáneamente los análisis de laboratorio debido a que en las fechas en que se desarrolló el estudio de los muestreadores pasivos todavía no se contaba con laboratorios que en México pudieran analizarlos. Generalmente, para el estudio de calidad del aire la duración de una campaña de muestreo es de una o dos semanas, aunque en algunas ocasiones se llevan a cabo campañas que llegan a durar hasta dos o tres meses.

2.4.2 Frecuencia de muestreo

La frecuencia de muestreo se aplica en programas de muestreo discontinuos e indica el número de muestras que se tomarán en un intervalo de tiempo, en un punto o área de muestreo. Este factor es de gran importancia puesto que los valores de calidad del aire dependen en gran

parte de variaciones temporales: condiciones climáticas y meteorológicas, y patrones de emisión; por lo tanto las concentraciones también varían en función del día de la semana.

Hay ocasiones en que el valor máximo promedio de concentraciones de contaminantes primarios se registra durante la mañana o la tarde, mientras que en la noche baja, por lo que se recomienda establecer una frecuencia de muestreo que tome en consideración estos cambios para que el resultado sea representativo de lo que ocurre en la zona de estudio. Durante muestreos con analizadores automáticos continuos no se aplica este factor puesto que el muestreo se realiza durante todo el periodo que abarca la campaña de monitoreo.

2.4.3 Tiempos de toma de muestra

El tiempo de toma de muestra corresponde al periodo de tiempo durante el cual se lleva a cabo la toma de una muestra; se refiere a una lectura individual y se utiliza únicamente para mediciones discontinuas.

Este tiempo se determina tomando en cuenta, entre otras cosas, que las concentraciones medidas sean comparables con los criterios recomendados de efectos en la salud o factores de inmisión de los contaminantes a determinar, por medio de los límites de detección del método de muestreo utilizado y por medio de los criterios establecidos en las normas de calidad del aire de cada país. En México las Normas Oficiales Mexicanas establecen los métodos de medición, con sus respectivos tiempos de toma de muestras y la calibración de los equipos. Para métodos de referencia discontinuos estos tiempos son los siguientes:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| > gases | 30 min, 1 hora y 24 horas. |
| > partículas suspendidas | 24 horas. |

En el caso de estudio se fijaron tiempos de toma de muestra de 24 horas para el monitoreo fijo ambiental, de 12 horas para el muestreo en autobuses y de 8 horas para el muestreo personal. Se determinó 24 horas para el monitoreo ambiental con la finalidad de considerar todas las variaciones del contaminante en un día y para que los resultados de los promedios de 24 horas se pudieran comparar con promedios de 24 horas de los monitores RAMA y con los estándares de la EPA, porque la norma Mexicana marca una hora y este tiempo no es suficiente para que se acumule una concentración en el muestreador pasivo que asegure la validación del mismo, ya que podría competir con su límite de detección. Esta limitante impide que en este momento este tipo de muestreadores se puedan utilizar para vigilancia de la calidad del aire en México.

Los tiempos de toma de muestra de los demás muestreadores (autobuses y personales) se determinaron en base a las jornadas laborales, 8 horas jornada normal y 12 de los camioneros, con la finalidad de poder compararlos con los valores umbral limite o TLVs (del inglés Threshold Limit Values). Para el bióxido de nitrógeno el TLV-TWA es de 3ppm y el valor umbral limite de exposición a corto tiempo (STEL) es de 5ppm (TLVs, 1987).

2.5 Selección del equipo de muestreo y técnica de análisis

La selección del equipo de muestreo y de las técnicas de análisis deberá ser acorde con los objetivos que previamente se fijaron y la calidad de los datos que se requiera para cumplirlos. Esta necesidad de calidad y precisión en la base de datos, será uno de los principales elementos a considerar al seleccionar el equipo; otros serán la disponibilidad de fondos para la campaña y la disponibilidad de personal capacitado. Por lo tanto deberá tomarse en cuenta el costo del instrumento y complejidad, contra su confiabilidad por la calidad de sus datos y funcionamiento, generalmente los sistemas más caros y complejos son los más confiables y los que proveen más alta calidad en datos, mientras que los más baratos y sencillos generalmente requieren de la validación de sus mediciones contra estándares de referencia.

Los equipos de muestreo pueden agruparse en cinco categorías, que se resumen en la tabla 2.4, en la cual se presenta como inversión el costo de adquisición de cada equipo a precios de 1991, estos precios no incluyen costos de operación, mantenimiento, calibración o análisis de laboratorio en caso de que se requiera (la presentación de los costos es únicamente con fines comparativos).

TABLA 2.4 Equipos de muestreo*

Equipos	Ventajas	Desventajas	Inversión (u.s.dóls)	Aprobación
Muestreadores pasivos	Muy bajo costo, manejo muy simple. Útiles para estudios de concentraciones de fondo y de preselección de sitios fijos de monitoreo. No requiere operadores especializados.	No probado para algunos contaminantes. En general proveen promedios diarios o semanales. Requieren análisis de laboratorio.	\$ 2 - 4 por muestreador	EPA TUV NILU
Muestreadores activos	Bajo costo. Confiable en operación y funcionamiento. Han proporcionado la historia de base de datos.	Proporciona concentraciones horarias y diarias. Requieren operadores especializados. Requieren análisis de laboratorio.	\$ 2 000 - 4 000 por unidad.	EPA TUV NILU ISO
Automáticos	Duración y calidad en función de calibración y mantenimiento. Datos instantáneos y horarios. Información de respuesta inmediata y por vía electrónica.	Complejo. Caro. Requiere técnicos calificados. Altos costos de operación, mantenimiento y calibración.	\$10 000 - 20 000 por monitor.	EPA TUV NILU
Sensores remotos	Proporcionan patrones de distribución de contaminantes. Útiles para mediciones verticales y longitudinales en la atmósfera.	Muy complejos y costosos. Difíciles de operar, calibrar y procesar los datos.	>\$200 000 por sensor.	No se cuenta con la información
Bioindicadores	Baratos cuando la especie vegetal ya existe en la región. Útiles para identificar la presencia de contaminantes.	Problemas en la estandarización de sus metodologías. Algunos requieren análisis de laboratorio.	Costo variable, en función de la existencia de la especie vegetal en la región.	No se cuenta con la información

*Nota: La inversión no contempla el costo por análisis de laboratorio. Precios de 1991.
Fuente: Adaptación libre de UNEP/WHO GEMS/AIR, 1994.

Los *muestreadores pasivos* como ya se indicó son dispositivos que colectan la muestra por medio de su adsorción o absorción en un sustrato químico. Se clasifican como *muestreadores activos* a los equipos que requieren energía eléctrica para bombear el aire a través de un medio de colección físico o químico; estos dos tipos de muestreadores requieren análisis de laboratorio.

Los *equipos automáticos* continuos son instrumentos que se basan en propiedades físicas o químicas del contaminante que va a ser detectado y utilizan principalmente métodos optoelectrónicos. Los sensores remotos proporcionan mediciones de un contaminante en una trayectoria en el espacio, enviando, en casos como en el lidar, un láser que genera un pulso de luz a una determinada longitud de onda; parte de esta luz es absorbida por una determinada

especie contaminante, lo cual permite estimar cuantitativamente la concentración de esa especie en la atmósfera (Quick et al. 1993a y b). Los bioindicadores son generalmente especies vegetales susceptibles a algunos factores ambientales por lo cual se utilizan para estimar la calidad del aire y sus efectos, y cubren una amplia gama de estudios con enfoques muy diferentes en grado de sofisticación y desarrollo.

Comparando los costos de inversión de los diferentes equipos de muestreo se puede concluir que los muestreadores pasivos presentan grandes ventajas en cuanto a su costo de inversión ya que este costo es inferior al de los muestreadores activos, equipos automáticos y los sensores remotos. Otra ventaja, que presentan estos equipos es su fácil manejo.

Los muestreadores pasivos se han utilizado principalmente para determinar concentraciones de fondo en lugares donde se requiere una amplia cobertura geográfica y para estudios de vigilancia epidemiológica, mientras los muestreadores activos y principalmente los equipos automáticos, se utilizan para estudios de vigilancia de la calidad del aire en programas a largo plazo (5 a 10 años) o cuando se requiere alta calidad en los datos y pronta respuesta. En la tabla 2.5 se resumen las recomendaciones de equipos de monitoreo de acuerdo con los objetivos más comunes. Esta tabla comprende las evaluaciones de los expertos y fue elaborada con las calificaciones que recomendaron estos especialistas en los diferentes tipos de equipos.

La evaluación de la aplicación de los muestreadores pasivos se llevó a cabo gracias a las recomendaciones de los doctores Laskus, 1997, Moriske, 1997 y a los artículos del Dr. Koutrakis (Koutrakis et al, 1993). Estos monitores se recomiendan ampliamente para la *medición del impacto de las medidas de control en la calidad del aire*, por su bajo costo ya que se pueden instalar simultáneamente un gran número de ellos y porque pueden evaluarse los efectos de las variaciones de concentración de los contaminantes en base a mediciones diarias; para el *monitoreo "Kerbside" (en banqueta)* son utilizados debido a su manejo sencillo y también a su costo, ya que se pueden colocar fácilmente colgados de cualquier poste o semáforo; en los *estudios de salud pública*, se utilizan gracias a su portabilidad, su comodidad en el uso, manejo y su bajo costo y en *medición de concentraciones de fondo*, también son muy utilizados por su bajo costo porque permiten cubrir amplias extensiones geográficas (Martínez y Romieu, 1997).

La evaluación de los muestreadores activos se realizó por comunicación personal con el Dr. Laskus, 1997, la Dra. J. Chow, 1997 y con expertos de la RAMA como el Ing. Francisco Rivera Nava, 1997 y del IMP, como el Ing. Emanuel Gonzalez, 1997. Ellos recomiendan principalmente el uso de estos muestreadores para *vigilar el cumplimiento de los criterios de calidad de aire*, ya que estos muestreadores han proporcionado la historia de la base de datos de monitoreo atmosférico en diversos lugares en el mundo y ofrecen referencias para otros instrumentos. También los recomiendan para monitoreos en banqueta, aunque algunos de estos muestreadores no son portátiles y para estudios de salud pública o microambientes, en los cuales el muestreador puede quedar fijo (Martínez y Romieu, 1997).

Los equipos automáticos fueron evaluados con las recomendaciones por comunicación personal con el Dr. Laskus, 1997 y los expertos de la RAMA, los ingenieros Francisco y Alejandro Rivera Nava, 1997. Los expertos de la RAMA consideran que los equipos automáticos son los equipos más recomendables para casi cualquier objetivo, ya que proporcionan datos instantáneos y de alta calidad. Sin embargo el Dr. Laskus, 1997 opina que el alto costo de estos equipos y sus requerimientos técnicos los hace prohibitivos para algunos usos (Martínez y Romieu, 1997).

Por último los bioindicadores fueron evaluados por comunicación personal de las biólogas Mónica Alegre e Irene Bronillet, 1997 quienes recomiendan el uso de bioindicadores principalmente para *efectos de la contaminación atmosférica regional* y para *mediciones "cualitativas" de concentraciones de fondo* (Martínez y Romieu, 1997).

Los objetivos que se presentan en esta tabla 2.5 fueron consensados por los expertos como los principales y se refieren a:

- ❖ *Vigilancia del cumplimiento de los criterios de calidad de aire.* Se refiere al monitoreo de la calidad del aire para conocer qué contaminantes exceden los límites máximos permisibles de concentración, definidos en términos de umbrales a los que se producen efectos dañinos.
- ❖ *Alertas ambientales.* Vigilancia de concentraciones máximas que superan las permisibles, con la finalidad de emitir medidas de control inmediatas, para evitar que estas concentraciones sigan aumentando o para iniciar políticas para aminorarlas.
- ❖ *Investigación del transporte de contaminantes atmosféricos,* observación de la dispersión y movimiento de los contaminantes en la atmósfera.
- ❖ *Determinación de trayectoria,* se refiere al monitoreo de un determinado contaminante en el espacio en diferentes puntos de una trayectoria, a lo largo de la misma o inclusive en tres dimensiones.
- ❖ *Rastreo de tendencias temporales de calidad de aire,* monitoreo de la calidad del aire para observar sus variaciones en el tiempo.
- ❖ *Medición del impacto de las medidas de control en la calidad del aire,* monitoreo de la calidad del aire para evaluar el efecto de las medidas de control en la concentración de los contaminantes.
- ❖ *Calibración y evaluación de modelos de dispersión,* verificación en campo de las predicciones de estos modelos mediante el monitoreo.
- ❖ *Monitoreo en banqueta, "Kerbside",* monitoreo en las banquetas al nivel en que transitan las personas (1.5 a 3 m del suelo).
- ❖ *Efectos de la contaminación atmosférica regional,* es decir medición del resultado de efectos de diferentes fuentes de contaminación, los cuales se pueden monitorear por medio del deterioro de especies vegetales o materiales.
- ❖ *Estudios de salud pública,* se refiere a los estudios de vigilancia epidemiológica en los cuales se mide principalmente la exposición de la población bajo diferentes condiciones.
- ❖ *Medición de concentraciones de fondo,* se refiere a evaluar el tipo de concentración de contaminantes que existe en un lugar determinado sin la influencia de ninguna fuente en particular.

Analizando el uso recomendado de los muestreadores pasivos para los demás objetivos planteados, se observa que en lo que respecta a los objetivos de *Investigación del transporte de contaminantes atmosféricos, Rastreo de tendencias temporales de calidad de aire y Efectos de la contaminación atmosférica regional,* se pueden utilizar estos muestreadores siempre y cuando no se requiera de respuestas horarias y puedan llevarse a cabo en base a la medición de dosis acumuladas de contaminantes.

Sin embargo, los muestreadores pasivos son poco recomendables para estudios como *Vigilar el cumplimiento de los criterios de calidad de aire,* y *Calibración y evaluación de modelos de dispersión,* ya que la mayoría de estos estudios requieren de respuestas horarias y en algunas ocasiones inmediatas de las concentraciones de los contaminantes y estos muestreadores no son capaces de reportar respuestas inmediatas y definitivamente no son recomendables para estudios de monitoreo que involucren *Alertas ambientales (vigilancia de concentraciones máximas),* debido a que, como se mencionó, no pueden reportar concentraciones instantáneas, tampoco son capaces de realizar el estudio de trayectoria.

Debido a que las tecnologías que se ofrecen en el mercado cubren una gran gama de costos en capital y operación, se recomienda escoger la tecnología disponible más simple y barata que cumpla con los objetivos de monitoreo especificados, pero tomando en cuenta, que éste sea exclusivamente equipo de medición aprobado por organismos como por ejemplo ISO, US EPA, TUV, NILU³ o similares. En nuestro país el INE/SEMARNAP y la SSA, regulan métodos de referencia.

³ ISO: International Organization for Standardization (Organización Internacional para la Estandarización).
US EPA: US Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental, US).

TABLA 2.5 Evaluación por expertos en equipo para monitoreo de acuerdo con el objetivo del estudio de calidad del aire*

OBJETIVO	Equipos				Bioindicadores
	Muestreadores Pasivos	Muestreadores Activos	Monitores Automáticos	Sensores Remotos	
Vigilancia del cumplimiento de los criterios de calidad de aire.	1	3	3	1	1
Alertas ambientales: vigilancia de concentraciones máximas.		2	3	2	
Investigación del transporte de contaminantes atmosféricos.	2	2	1	3	2
Determinación de trayectoria.	d	d	2	3	
Rastreo de tendencias temporales de calidad de aire.	2	1	3	3	1
Medición del impacto de las medidas de control en la calidad del aire.	3	2	3	2	1
Calibración y evaluación de modelos de dispersión.	1	1	3	3	
Monitoreo en banqueta, "Kerbside".	3	3	1	d	d
Efectos de la contaminación atmosférica regional. Inventario de efectos.	2	2	2	1	3
Estudios de salud pública.	3	3	1		1
Medición de concentraciones de fondo.	3	1	1	d	3

*Fuente: Martínez y Romieu, 1997.

Los valores del 1 al 3 indican la utilidad de la metodología, correspondiendo el número 3 a la tecnología más recomendada para cumplir con el objetivo. La ausencia de valor implica que esta tecnología no es recomendable para cumplir con el objetivo establecido y la d indica que se desconoce su uso para este objetivo.

Los muestreadores pasivos de NOx han sido probados y validados en diferentes partes del mundo, pero su uso está más difundido en Europa, donde institutos como la Comisión de Prevención de Contaminación del Aire de la Asociación de Ingenieros Alemanes en su manual de Control de Calidad del Aire presenta esta técnica de muestreo para monitoreo en exteriores (Moriske et al, 1996). Otro instituto que está difundiendo el uso de estos muestreadores es NILU (NILU, 1999), el cual ha llevado a cabo estudios con estos muestreadores tanto en interiores como en exteriores en Noruega, utilizando muestreadores desarrollados por el Instituto Suizo de Investigación en Medio Ambiente (IVL) y además ha promovido el uso de estos muestreadores pasivos en Rusia, Egipto y Venezuela.

3. Óxidos de nitrógeno



En este capítulo se establece cuales son los óxidos de nitrógeno, como se forman, sus efectos ambientales y en la salud y la importancia de su monitoreo.

Se conocen compuestos de nitrógeno para niveles de oxidación desde -3 a +5, muchos de los cuales son considerados especies contaminantes como los óxidos de nitrógeno, el amoníaco y diferentes ácidos como el ácido nítrico y nitroso (ver figura 3.1).

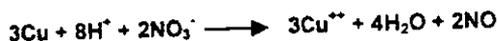
FIGURA 3.1 Compuestos de nitrógeno

+5	N ₂ O ₅ , pentóxido de nitrógeno	HNO ₃ , ácido nítrico
+4	NO ₂ , bióxido de nitrógeno	
+4	N ₂ O ₄ , tetraóxido de nitrógeno	
+3	N ₂ O ₃ , trióxido de nitrógeno	HNO ₂ , ácido nitroso
+2	NO, monóxido de nitrógeno	
+1	N ₂ O, óxido nitroso	H ₂ N ₂ O ₂ , ácido hiponitroso
0	N ₂ , nitrógeno	
-1	NH ₂ OH, hidroxilamina	
-2	N ₂ H ₄ , hidrazina	
-3	NH ₃ , amoníaco	NH ₄ ⁺ , ion amonia

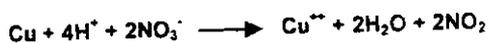
Fuente: Baird, 1995.

Los óxidos de nitrógeno incluyen: NO (monóxido de nitrógeno), NO₂ (bióxido de nitrógeno), N₂O (óxido nitroso), N₂O₃ (trioxido de nitrógeno), N₂O₄ (tetraóxido de nitrógeno) y N₂O₅ (pentóxido de nitrógeno). Sin embargo, los de mayor interés, por ser emitidos en grandes cantidades por los procesos de combustión son el NO y NO₂ (Camacho y Estrada, 1998).

Óxido nítrico o monóxido de nitrógeno (NO): Se forma principalmente de la reacción del oxígeno y nitrógeno atmosféricos, a elevadas temperaturas durante procesos de combustión. También resulta de la reducción de ácido nítrico diluido con cobre o mercurio cuando se obtiene de esta manera generalmente presenta impurezas de nitrógeno y bióxido de nitrógeno. Si se obtiene sobre agua, el bióxido de nitrógeno se remueve por solución en el agua. La reducción del ácido nítrico por cualquier otro metal o agente reductor también genera NO e impurezas como hidrazina y amoníaco. El óxido nítrico es un gas incoloro de condensación difícil, que se combina fácilmente con oxígeno para producir bióxido de nitrógeno (NO₂).



Bióxido de nitrógeno (NO₂): Es un gas de color rojizo, de olor picante, que existe en equilibrio con su dímero, N₂O₄, el cual es un gas incoloro. La mezcla de estos dos gases resulta por adición de oxígeno al óxido nítrico o monóxido de nitrógeno o por reducción con cobre, de ácido nítrico concentrado. Su principal fuente es por tanto, al igual que para el NO los procesos de combustión completa. También se obtiene fácilmente por descomposición de nitrato de plomo por calentamiento. Este gas se disuelve en agua o en un álcali formando mezclas de iones nitrato y nitrito.



Óxido nitroso (N₂O): Se obtiene por calentamiento de nitrato de amonio (se le conoce como gas de la risa), es un gas incoloro e inodoro, que al quemarse se descompone en oxígeno y nitrógeno molecular. Inhalaciones prolongadas causan inconsciencia por lo que se utiliza como anestésico mezclándolo con aire u oxígeno. La posición del oxígeno en el extremo de la cadena molecular explica el poder oxidante de este compuesto.



Trióxido de nitrógeno (N_2O_3): Se forma por enfriamiento de la mezcla equimolar de monóxido y dióxido de nitrógeno. Es un líquido de color azul. Es el anhídrido de ácido nitroso y a que produce este ácido en solución en agua.



Tetraóxido de nitrógeno (N_2O_4): Es un gas incoloro, que se forma, al igual que el dióxido de nitrógeno, por adición de oxígeno al óxido nítrico o monóxido de nitrógeno o por reducción con cobre, de ácido nítrico concentrado.



Pentóxido de nitrógeno (N_2O_5): El anhídrido de ácido nítrico puede obtenerse como cristales de color blanco por medio de la deshidratación de este ácido con pentóxido de fósforo, o por la oxidación de dióxido de nitrógeno con ozono. Este óxido es inestable y se descompone espontáneamente a temperatura ambiente, en dióxido de nitrógeno y oxígeno.

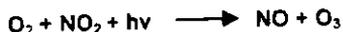


Como ya se mencionó, el óxido nítrico, NO, es un gas incoloro precursor de la formación del dióxido de nitrógeno y del smog fotoquímico. El dióxido de nitrógeno, NO_2 , es un agente oxidante que reacciona en el aire para formar ácido nítrico y nitratos orgánicos, y es uno de los contaminantes normados debido a su impacto en la salud de la población y a su función clave dentro de las reacciones atmosféricas fotoquímicas que producen el ozono.

Los óxidos de nitrógeno, NO_x , que se forman durante la combustión son producto de la oxidación del nitrógeno atmosférico, o bien de la oxidación del nitrógeno orgánico del combustible. En el primer caso, la producción de NO_x se favorece a medida que aumenta la temperatura y es función de la proporción entre el combustible y el aire en la mezcla.

Se emiten en forma de óxido nítrico (NO) principalmente, con pequeñas cantidades de dióxido de nitrógeno (NO_2) y aunque también se emite óxido nitroso (N_2O), solamente se identifican como NO_x los dos primeros.

Después de ser generado por los procesos de combustión, el monóxido de nitrógeno (NO), reacciona rápidamente en la atmósfera generando dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual es el dominante en las regiones contaminadas. El NO_2 se deposita lentamente en la superficie y una gran proporción de él permanece en la atmósfera en donde está sujeto a diversas reacciones químicas. Una de estas reacciones genera ácido nítrico en forma de vapor (HNO_3), el cual se deposita fácil y rápidamente: otras generan ozono en presencia de luz solar y vapores orgánicos, siguiendo la reacción:



Las emisiones de NO_x también pueden ser convertidas a nitratos, partículas finas que incrementan los problemas de partículas respirables, o bien generar ácidos que contribuyen a la formación de la lluvia ácida. Asimismo pueden formar compuestos tóxicos como el PAN (peroxi acetilnitrato), al unirse con radicales orgánicos.

3.1 Efectos ambientales

Las emisiones de óxidos de nitrógeno al aire contribuyen con una amplia gama de impactos en la salud y en el ambiente.

Los efectos que producen los NO_x en el ambiente y que están bien identificados, son reportados por la EPA como:

Precursores en la formación de ozono. El NO₂ en presencia de radiación solar se descompone en NO y oxígeno atómico O*, iniciando el mecanismo de formación de ozono, el cual a su vez tiene capacidad de reaccionar con los hidrocarburos formando radicales que oxidan el NO a NO₂, reiniciando con ello el ciclo fotoquímico (Gutiérrez, 1997). El ozono contribuye a una gran variedad de problemas respiratorios, principalmente en ancianos, menores de edad, personas con enfermedades pulmonares o que se exponen por largos periodos a altas concentraciones de ozono en el aire (EPA, 1997 y 1999).

Partículas suspendidas. Los NO_x reaccionan con otros compuestos en la atmósfera para formar partículas de nitratos. Estas partículas tienen la habilidad de transportarse cientos y hasta miles de kilómetros en la atmósfera, debido a su tamaño pequeño. Las partículas más pequeñas (menores a 2.5 µm pueden penetrar hasta los pulmones donde contribuyen a un gran número de efectos en la salud.

Productos tóxicos. Las partículas suspendidas derivadas de las emisiones de NO₂, además reaccionan en la atmósfera para formar diferentes compuestos que contienen nitrógeno, algunos de los cuales son mutagénicos como los peroxoacetil nitratos.

Bruma regional y visibilidad. Emisiones de NO_x traen como consecuencia la formación de compuestos que interfieren con la transmisión de la luz, imitando el rango visual y la discriminación de color. La mayoría de los problemas de brumas regionales y visibilidad se deben a partículas suspendidas en la atmósfera, las cuales incluyen compuestos de carbón, aerosoles de nitratos y sulfatos y polvos.

Calentamiento global. El N₂O es un gas de efecto invernadero cuyas emisiones antropogénicas contribuyen con 2 % del efecto invernadero relativo al total de emisiones antropogénicas en los Estados Unidos.

Agotamiento del ozono estratosférico. El ozono estratosférico protege a la gente, plantas y animales en la superficie de la tierra de la radiación ultravioleta. El óxido nitroso (N₂O) que es muy estable en la atmósfera baja (troposfera), lentamente emigra, según algunos investigadores, a la estratosfera donde las mediciones muestran que las concentraciones de N₂O se han ido incrementando a través del tiempo (Molina, 1999). Ahí, la radiación solar lo rompe en óxido nítrico (NO) y nitrógeno (N); el NO reacciona con el ozono para formar bióxido de nitrógeno (NO₂) y oxígeno molecular, por lo que emisiones adicionales de óxidos nitrosos producirán decrementos en el ozono troposférico.

Depósitos ácidos. Los óxidos de azufre y de nitrógeno son los dos contaminantes claves que ocasionan la lluvia ácida. La lluvia ácida puede ocasionar cambios en la química del suelo y reducir el crecimiento de algunos árboles o disminuir su habilidad para resistir a las enfermedades. Cuando los lagos y esteros se acidifican, pierden la biodiversidad de especies sensibles como la trucha. Descargas ácidas repentinas pueden liberar aluminio, el cual actúa como agente reductor del ácido, siendo este altamente tóxico para los peces, especialmente durante la época de desove, en primavera, cuando la lluvia y el deshielo contribuyen con grandes cantidades de ácidos en un corto tiempo. La lluvia ácida puede dañar una gran cantidad de materiales, desde acero galvanizado y cobre, hasta piedras de edificios y monumentos (EPA, 1997 y 1999).

Eutroficación. El depósito de nitrógeno atmosférico en cuencas sensibles, puede incrementar la concentración de nitratos en los esteros, permaneciendo en el agua y transportándose a grandes distancias. Al entrar en contacto con cuerpos de agua y formar nitratos, producen la eutroficación, la cual ocurre cuando un cuerpo de agua sufre un incremento de nutrientes que reducen la cantidad de oxígeno disuelto en ella, produciendo un medio ambiente inhabitable para los peces y otras especies animales.

Saturación de nitrógeno en los ecosistemas terrestres. El nitrógeno puede acumularse en las cuencas debido a depósitos atmosféricos por elevadas concentraciones de NOx. En la mayoría de los ecosistemas los depósitos de nitrógeno tienen un efecto de fertilización que acelera el crecimiento de las plantas. A pesar de que esto se considera beneficioso, puede causar efectos adversos ya que provoca cambios en la composición de especies de las plantas, decrementos en la diversidad de especies y arrastre de nitratos a aguas superficiales y subterráneas. Estudios en diferentes ecosistemas han demostrado que incrementos de nitrógeno provocan incrementos de especies no nativas, pérdida de especies nativas y el rompimiento o alteración del ecosistema. Algunos árboles y plantas de áreas saturadas de nitrógeno pueden ser más susceptibles al ataque de insectos y plagas (EPA, 1997 y 1999).

Daños en propiedades. Se sabe también que el NO₂, debido a su efecto oxidante, deteriora y envejece materiales como pinturas, metal, plástico, piel, papel y materiales de construcción, corroe la piedra que se usa en edificios, estatuas y monumentos, corroe metales, destiñe el tinte de telas y degrada hules y plásticos.

3.2 Efectos en la salud

El monóxido y el dióxido de nitrógeno son potencialmente dañinos para la salud humana, estimándose que el NO₂ es aproximadamente cuatro veces más tóxico que el monóxido. A la concentración que se encuentra en la atmósfera urbana, el óxido nítrico no es irritante y no se le considera como un peligro para la salud, sin embargo, al oxidarse se convierte en dióxido de nitrógeno que sí representa un riesgo para la salud.

La entrada de NO₂ al cuerpo humano constituye un riesgo para las vías respiratorias ya que se ha comprobado que puede alterar la capacidad de respuesta de las células a factores externos, como sucede con las células polimorfonucleares, macrófagos alveolares y los linfocitos, siendo más frecuente en casos de bronquitis crónica (ProAire, 1996).

La mayor parte de información disponible procede de estudios de laboratorio con personas voluntarias, para concentraciones reducidas, y con animales, para concentraciones más elevadas (ProAire, 1996). El aumento de la dosis provoca una secuencia de efectos: problemas de percepción olfativa, molestias respiratorias, dolores respiratorios agudos, edema pulmonar (a concentraciones de 10 ppm por 8 horas) y, finalmente, la muerte por daños pulmonares, a concentraciones de 20 a 30 ppm por 8 horas (EPA, 1973).

Entre los efectos en la salud tenemos los producidos directamente por los óxidos de nitrógeno, de los cuales el NO₂ es el responsable, y los producidos indirectamente por otros compuestos que se generan a partir de los NOx. Los efectos directos más importantes incluyen cambios en la respuesta de las vías respiratorias y funciones pulmonares en individuos con enfermedades respiratorias, y aparición de enfermedades respiratorias en niños. El dióxido de nitrógeno puede irritar los pulmones y disminuir la resistencia a las infecciones respiratorias como influenza, pero sus efectos por exposiciones a corto plazo no están bien determinados.

La mayor parte de los estudios epidemiológicos realizados a nivel comunitario se han enfocado sobre los efectos agudos de la exposición a corto plazo de los niveles de NO₂.

Morrow, 1984, demostró que el NO₂ puede ser tóxico en ciertos sistemas biológicos y reportó que la exposición aguda al NO₂ afecta a ambos sistemas inmunológicos, el celular y el humoral. Otros autores (Damji and Richters, 1989), han reportado una reducción en la subpoblación de linfocitos T, posterior a una exposición aguda de NO₂, lo que puede reflejar un deterioro funcional de la respuesta inmunológica.

Pocos estudios epidemiológicos de la exposición a los NOx en exteriores, realizados a nivel comunitario, han demostrado una asociación entre los niveles de estos compuestos en el aire y los efectos medibles sobre la salud. Speizer y colaboradores (1980), investigaron el efecto de la concentración de NO₂ en interiores, debido al uso de la estufa de gas, y reportaron una tasa promedio en la diferencia entre los niños expuestos y no expuestos de 32.5 por 100, para las infecciones respiratorias en niños menores a los dos años de edad. Estos resultados no fueron confirmados por otros estudios por lo que no se pudieron tomar en cuenta para establecer las guías de la OMS (WHO/EURO, 1987).

Otro estudio, llevado a cabo entre escolares de 7 a 11 años de edad en seis ciudades de EUA, durante un periodo de cinco años (1983-1988), mostró que un incremento de 28.6 µg/m³ (0.15 ppm) en la media promedio anual de NO₂ en el hogar, se asociaba a un incremento del 40% en la incidencia acumulada de síntomas respiratorios bajos (Neas et al, 1991). Hasselblad y colaboradores (1992), en un metanálisis de once estudios epidemiológicos, mostraron un incremento en las enfermedades respiratorias en niños menores de 12 años, asociado con una exposición a concentraciones altas de NO₂ a largo plazo (estufas de gas), comparado con niños expuestos a concentraciones bajas de este contaminante. Una diferencia en la exposición de 30 µg/m³ resultó en un incremento de 20% en el riesgo de enfermedad respiratoria. Sin embargo, aún hay poca evidencia epidemiológica para hacer cualquier conclusión respecto a los efectos de la exposición a corto o largo plazo del NO₂ sobre la función pulmonar.

Otro estudio, llevado a cabo en Sao Paulo, Brasil (Saldiva et al, 1995), encontró un incremento en la mortalidad en niños menores de cinco años, en relación a la exposición a NO₂. Un incremento de NO₂ de 40 ppb se relacionó con un incremento del 30% en la mortalidad por enfermedad respiratoria en niños pequeños. Estos resultados son preliminares y deben ser confirmados.

A niveles superiores a 300 ppb, el NO₂ puede afectar el sistema respiratorio e incrementar la susceptibilidad a las infecciones. La principal población en riesgo son los menores de 1 año de edad, ancianos y personas con enfermedades respiratorias como asma y bronquitis. Existe evidencia de que el bióxido de nitrógeno puede desencadenar ataques de asma en pacientes con esta enfermedad. Si se expone por largos periodos de tiempo a altas concentraciones, es posible que las células de las paredes interiores de los pulmones sufran cambios permanentes. Esto puede traer como consecuencia una reducción en la función pulmonar. También puede provocar congestión en los bronquios y edema pulmonar (WHO/EURO, 1987).

Otros efectos en la salud, producidos por compuestos resultantes de los NOx atmosféricos son, por ejemplo: la formación de nitratos en agua potable, que son un peligro para la salud, particularmente para los infantes, ya que contribuyen al síndrome del bebé azul; altos niveles de nitratos en el agua también pueden incrementar el riesgo de cáncer a cualquier edad; efectos en la salud producidos por contaminantes como sustancias tóxicas que contienen nitrógeno, mutagénesis y teratogénesis; efectos en la salud por partículas respirables: aerosoles que se depositan hasta los alvéolos pulmonares, y efectos en la salud debidos al ozono (EPA, 1997 y 1999).

3.3 Importancia del monitoreo de NO_x

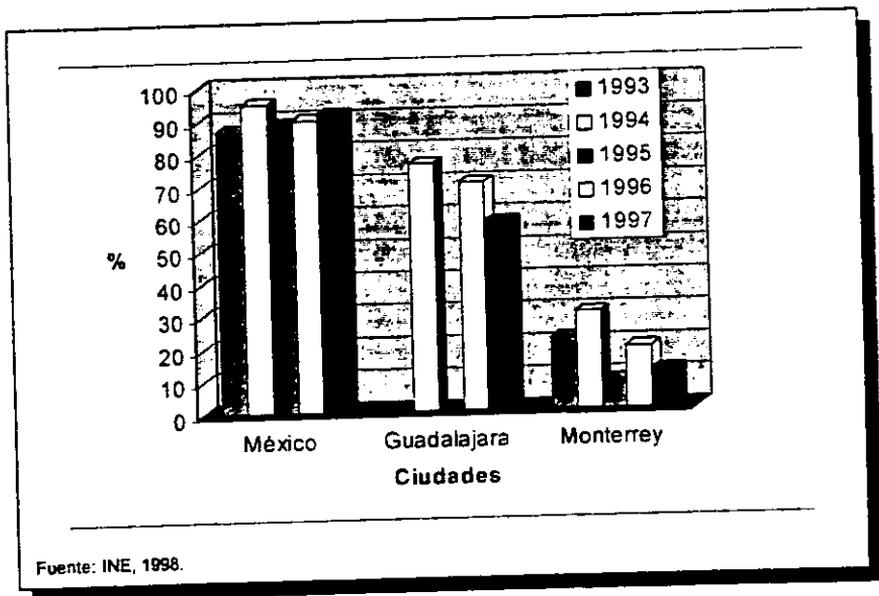
En los últimos 15 a 20 años se han estudiado y publicado los efectos ambientales de las emisiones vehiculares y contaminantes en general, demostrando efectos directos en la salud, en la visibilidad, daño en materiales, daño en las cosechas y efecto invernadero, pero la preocupación actual radica en la habilidad de los NO_x para reaccionar en la atmósfera y producir contaminantes secundarios como ozono y PAN por lo cual se requiere de su estudio y monitoreo.

Las altas concentraciones de ozono constituyen hoy en día el principal problema de contaminación en las zonas metropolitanas de dos de las tres ciudades más grandes de la República Mexicana: Ciudad de México (ZMCM) y Guadalajara (ZMG) y el segundo en importancia de la ciudad de Monterrey (ZMM).

Las concentraciones de ozono superan frecuentemente hasta dos veces la norma de calidad del aire en la ZMCM (0.11 ppm 1 hora). A pesar de que la frecuencia y severidad de contingencias atmosféricas ha mostrado una tendencia a disminuir, la población sigue sufriendo en su salud y en el entorpecimiento de sus actividades cotidianas; estimándose que el comportamiento del ozono depende en un 30% de las fluctuaciones meteorológicas y en un 70% de los cambios en el volumen de emisiones contaminantes y de la actividad económica (ProAire, 1996).

El problema de la contaminación del aire en la ZMG puede considerarse casi tan grave como el de la ZMCM. En 1996, las frecuencias de excedencias a las normas de calidad del aire fueron del orden del 90 % en la ZMCM, del 70 % en la ZMG y del 20 % en la ZMM, mientras que en 1997, el porcentaje de días con excedencias a las normas fue de 58 %. figura 3.2 (INE, 1997 y 1998).

FIGURA 3.2 Porcentaje de días con excedencias a las normas.



Al igual que en la ZMCM, en Guadalajara el ozono es el contaminante que más frecuentemente rebasa su norma de calidad del aire con un 60 % de los días; en Monterrey el contaminante que más sobresale son las partículas menores a 10 micrómetros, cuya frecuencia

de excedencias a la norma es del 12% de los días del año. En segundo término le sigue el ozono con un 7 % de los días (INE, 1997).

Los principales precursores de la producción de ozono son los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno. Como parte de los primeros programas de calidad del aire, las estrategias de control de emisiones se centraron en los hidrocarburos, sin embargo estudios como el Estudio Global de la Calidad del Aire (EGCA) (IMP, 1993a y b) han demostrado la importancia de evaluar el efecto de estrategias de control de NOx en la formación de ozono.

Dada la complejidad de los procesos de formación de ozono, las concentraciones máximas de éste no son directamente proporcionales a las de sus precursores. Las estimaciones experimentales de la relación HC/NOx indican que en la ZMCM ésta se encuentra en el intervalo que va de 13 a 50, según estudios como el EGCA del IMP⁴ (IMP, 1993a y Ruiz-Suárez et al, 1993); cuando en la mayoría de las zonas urbanas de los Estados Unidos esta relación no es mayor a 10. En la figura 3.3 se representa mediante isopietas, la relación existente entre las concentraciones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y la formación del ozono. Esta figura fue desarrollada a partir de muestras de aire de la Ciudad de México por la Gerencia de Ciencias del Ambiente del IMP (ProAire, 1996).

En esta figura se observa que la trayectoria más eficiente para disminuir el nivel de ozono depende críticamente de la razón entre las concentraciones iniciales de los precursores (relación HC/NOx), por lo que se ha trazado una línea recta correspondiente a una razón de 13, para deducir la trayectoria más eficiente para reducir concentraciones de ozono rápidamente.

Considerando la forma de las isopietas que se presentan en la figura 3.3 y la razón HC/NOx para la ciudad de México, resulta evidente que las estrategias de control de ozono deben dirigirse hacia la reducción de óxidos de nitrógeno. Sin embargo esto no resta importancia a las campañas emprendidas para la reducción de hidrocarburos, ya que si bien no disminuyen drásticamente la formación de ozono, la toxicidad de algunos hidrocarburos las justifican.

Lo anterior es prioritario debido a que la tendencia de los NOx no ha decrecido para la ZMCM (ver tabla 3.1 (GDF, 1999)), e inclusive hasta 1996, en los informes oficiales de la calidad del aire de las tres ciudades, veíamos que la tendencia de los NOx iba en aumento. En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México el bióxido de nitrógeno rebasó el valor de su norma en 10 de los 12 meses del año 1996, frecuencia superior a todos los años a partir de 1990. En 1996, se rebasó la norma en 80 días, 22 % de los días del año, en comparación con 33 días en 1990 y 36 en 1995. Los valores más elevados (del orden de 160 puntos IMECA⁵, ver tabla 3.2) tienden a presentarse durante el invierno (INE, 1997).

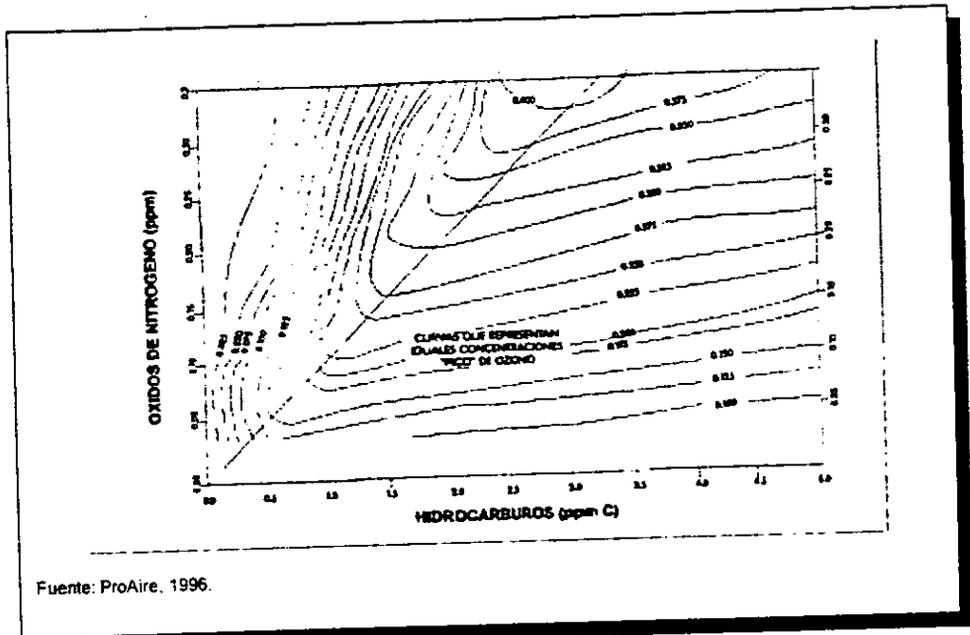
TABLA 3.1 Tendencia del bióxido de nitrógeno 1990-1999 en la ZMCM

Año	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999*
Máximo	0.383	0.370	0.277	0.310	0.391	0.444	0.463	0.448	0.427	0.279
Promedio	0.131	0.123	0.114	0.131	0.138	0.125	0.157	0.136	0.124	0.144
Mínimo	0.035	0.033	0.041	0.037	0.041	0.034	0.035	0.034	0.045	0.051

* cifras al mes de julio. Unidad Partes por millón (PPM)
Fuente: Anexo Estadístico. Segundo Informe del Gobierno del Distrito Federal 1999 (GDF, 1999).

⁴ IMP: Instituto Mexicano del Petróleo.
⁵ IMECA: Índice Metropolitano de la Calidad del Aire.

FIGURA 3.3 Relación entre las concentraciones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno con las concentraciones de ozono para muestreos de aire efectuados en la ZMCM



En lo que se refiere a la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG), los niveles de bióxido de nitrógeno fueron en general mayores en 1996 que en 1994, presentándose en algunos meses valores superiores a los de la norma (valores cercanos a 140 IMECA). El bióxido de nitrógeno en la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), también presenta un comportamiento estacional, con mayores concentraciones en el invierno que en el resto del año, aunque en su mayoría los valores más elevados no rebasan los 100 puntos IMECA (INE, 1997).

TABLA 3.2 Concentraciones de NO₂ y valores del IMECA

IMECA	NO ₂ (1 hora) ppm	Calidad del Aire
100	0.21	0 - 100 buena
200	0.66	101 - 200 no satisfactoria
300	1.1	201 - 300 mala
400	1.6	mayor a 300 muy mala
500	2.00	

Fuente: INE, 1998.

Nota: El IMECA para NO₂ se basa en el uso de funciones lineales segmentadas trazadas entre los puntos de quiebre de esta tabla los cuales corresponden a los estándares primarios norteamericanos de calidad del aire, a los criterios de episodios y a los niveles de daño significativo (INE, 1998).

El incremento observado de los niveles de NO_2 en la calidad del aire de la Ciudad de México y Guadalajara, pudiera deberse a factores como la verificación de los vehículos, que no contempló en un inicio la medición y limitación de emisiones de los NO_x , permitiendo con ello que tendieran a bajar las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos, incrementándose las de NO_x en los vehículos sin convertidor catalítico de tres vías. Esta situación ha generado la revisión inmediata del proceso de verificación vehicular con la finalidad de incorporar un valor máximo permisible de emisión de NO_x (ProAire, 1996); por otro lado se han venido realizando desde los años 90, estudios para estimar el aporte de hidrocarburos a la atmósfera, siendo de gran importancia los enfocados a las fugas de gas LP (Blake and Rowland, 1995, Elliot et al, 1997, Hernández y Ortiz, 1999, Mugica, 1998, Ruiz et al, 1993, 1996 y 1997, Vega et al, 1996, 1997 y 1999). Medidas de este tipo y estrategias de control de emisiones deben implementarse; pero todas estas medidas deberán vigilarse y corroborar su eficiencia mediante monitoreos atmosféricos. Por lo cual es urgente implementar sistemas de monitoreo que cubran grandes extensiones con una multitud de sitios para lograr una buena resolución geográfica que nos proporcione los datos necesarios para verificar la eficiencia de estas estrategias de control.

4. Muestreadores Pasivos



Este capítulo tiene como objetivo definir el muestreo pasivo. Muestra los tipos existentes de muestreadores, su principio de operación (difusión molecular), los muestreadores pasivos para NO_x y la metodología para estimar la precisión y exactitud de sus mediciones.

El muestreo pasivo, es decir muestreo sin utilizar bombas, se inició en los años 30 para ambientes ocupacionales, donde se utilizaban instrumentos cualitativos para evaluar la calidad del aire en una determinada industria. Sin embargo el primer intento para emplear el muestreo pasivo para la cuantificación de contaminantes ambientales en espacios abiertos, lo llevó a cabo Palmes en 1973, cuando diseñó un muestreador con forma de tubo para captar bióxido de azufre. Desde entonces, se han diseñado una gran variedad de muestreadores con base en la difusión de aire a través de una apertura o a través de una membrana (Ullrich, 1997).

Los gases y vapores orgánicos que pueden ser muestreados pasivamente, se colectan en diferentes medios que incluyen: sólidos adsorbentes, medios líquidos absorbentes, cintas químicamente impregnadas y tubos de reactivo. En cualquiera de estos casos la muestra de aire entra en contacto por difusión y el contaminante en estudio es atrapado por alguno de estos medios de colección. Ya colectada la muestra las técnicas de análisis que se requerirán dependerán del tipo de dispositivo, medio de colección y del contaminante muestreado; y entre ellas se incluyen métodos colorimétricos, cromatografía de gases y otros.

4.1 Tipos de muestreadores

Entre los dispositivos más usados que se encuentran disponibles en el mercado se cuenta principalmente con los llamados métodos antiguos y actuales. Estos son:

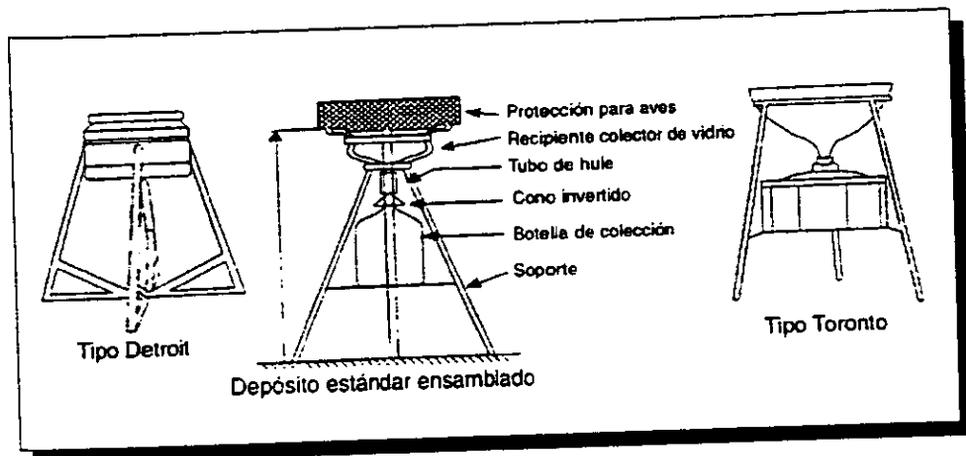
- ❖ **Métodos antiguos (generalmente cualitativos):**
Para gases: papeles indicadores, tiras de hule, vela de peróxido de plomo, etc.
Para polvos: depósitos de polvo o colectores de polvo sedimentable
- ❖ **Métodos actuales para gases (generalmente cuantitativos):**
Muestreadores pasivos personales con forma de distintivo (Ogawa, Yanagisawa, etc)
Tubos de difusión: pueden ser de tipo absorbente (tubos de Palmes o burbujeadores pasivos), o de tipo adsorbente (muestreadores 3M y SKF).

Los métodos antiguos emplean superficies adsorbentes que se exponen directamente al aire, por lo que sus resultados dependen fuertemente de las condiciones meteorológicas y solo sirven como indicadores, ya que no cuentan con un método de cuantificación.

Los papeles indicadores son del tipo tomasol y de pH, consisten en un trozo de material absorbente cuya superficie está impregnada con un reactivo seco y suelen ir acompañados de una tabla de colores para comparar el cambio después de exponerlo a la muestra. Las tiras de hule como su nombre lo indica son tiras delgadas de hule que se cuelgan para determinar la presencia del ozono por medio del resquebrajamiento que se produce en las mismas, debido a la oxidación por este contaminante. La vela de peróxido de plomo que absorbe el anhídrido recubierto con una capa seca de suspensión de peróxido de plomo que absorbe el anhídrido sulfuroso por largos periodos de tiempo. Sin embargo, se debe enfatizar nuevamente, que estos métodos solo sirven como indicadores cualitativos de contaminación.

Los colectores para polvo sedimentable, llamados también jarras para polvo sedimentable, consisten básicamente en recipientes cilíndricos abiertos en la parte superior, que presentan un área sobre la cual las partículas de gran tamaño y de mayor densidad pueden sedimentarse. Existe una gran variedad de diseños para su construcción, utilizándose principalmente materiales como: vidrio, polietileno y acero inoxidable. En la figura 4.1, se presentan tres diseños de colectores de polvo: tipo Detroit, estándar ensamblado y tipo Toronto.

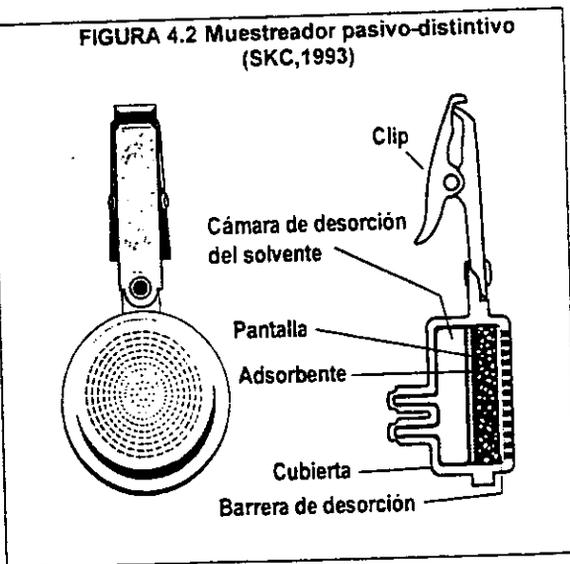
FIGURA 4.1 Colectores para polvo sedimentable



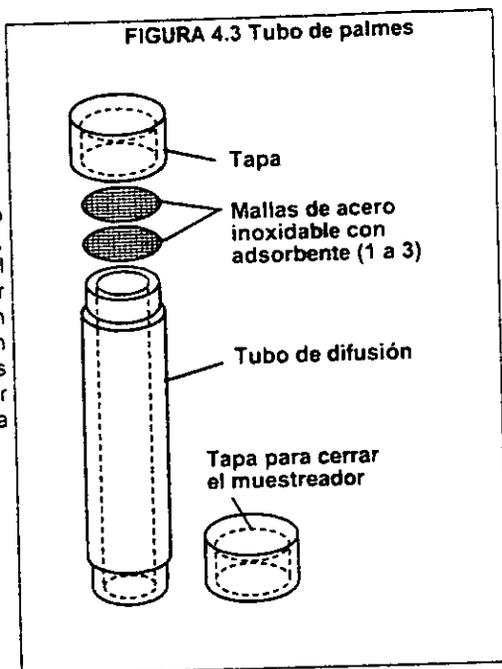
Actualmente se define a un muestreador pasivo para especies gaseosas como el instrumento capaz de tomar muestras de gases o vapores contaminantes de la atmósfera a una tasa controlada por un proceso físico como la difusión a través de un estrato estático o su permeación a través de una membrana pero sin involucrar el movimiento activo del aire (Brown et al, 1981). Por lo tanto, se definen como métodos actuales de muestreo pasivo los que cuentan con información específica sobre el proceso de difusión que se lleva a cabo dentro del muestreador (patrón de difusión), que permite cuantificar la concentración del contaminante de interés y comparar esta con los resultados de otros métodos de muestreo. Entre este tipo se incluyen a los de forma de distintivo (figura 4.2) y los tubos de difusión (figuras 4.3 y 4.4).

Los muestreadores pasivos con forma de distintivo (fig. 4.2), están compuestos por una barrera de difusión que permite la toma de muestra exclusivamente por difusión molecular, siendo independiente de la velocidad del viento. En el dispositivo, que se presenta en la figura, la abertura está protegida por una mampara contra el viento, pero existen otros que cuentan con un filtro de membrana para proteger a la misma. El adsorbente o absorbente, se seleccionará en función del gas que se requiera muestrear.

Existen muestreadores de este tipo para coleccionar gran variedad de gases, como los desarrollados por Yaganisawa en 1982 y los Ogawa para coleccionar NO_2 y NO .



Los tubos de difusión, absorbentes o adsorbentes que se muestran en la figura 4.3, consisten en tubos que contienen un material absorbente o adsorbente según sea el mejor compuesto disponible para coleccionar un determinado contaminante, y se encuentran abiertos en uno de sus extremos. Entre estos tubos se encuentran los desarrollados por Palmes que son utilizados principalmente para muestrear NO_2 y SO_2 (Palmes et al, 1976).



Los burbujeadores pasivos, son tubos de difusión (figura 4.4) y consisten en un tubo especialmente largo con una garganta perforada y una tapa para retener un disco de difusión Knudsen, que es el medio de control de la transferencia de gases dentro del medio acuoso sin que esta sea afectada por el viento. Esta tapa deberá ser reemplazada por una tapa sólida cuando el dispositivo se transporte al laboratorio (SKC, 1993). Su uso ambiental no se ha difundido como en el caso de los anteriores, utilizándose más para muestreos de diversos compuestos en medios ocupacionales.



Finalmente, en la tabla 4.1 se presentan los tipos de equipos para muestreo pasivo más utilizados, los principales contaminantes que se pueden muestrear con cada uno y algunas recomendaciones para la realización de muestreos.

TABLA 4.1 Tipos de equipo para muestreo pasivo

TIPO DE EQUIPO	CONTAMINANTES	RECOMENDACIONES
MÉTODOS ANTIGUOS (Cualitativos en general)		
Papeles indicadores	Bromo, cianuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y anhídrido sulfuroso	Es de suma importancia la preparación y almacenamiento adecuado de estos papeles indicadores
Tiras de hule	Ozono	Método usado solo cualitativamente
Vela de peróxido de plomo	Bióxido de azufre	Método usado solo cualitativamente. Se recomienda colocar por triplicado por problemas de análisis y conservación de la muestra
Depósitos de polvos, colectores de polvos sedimentables	Polvos sedimentables	Utilizar un diseño uniforme de estos dispositivos dentro de una misma red.
MÉTODOS ACTUALES (Cuantitativos en general)		
Distintivos pasivos	Principalmente para vapores orgánicos (COV) y algunos gases inorgánicos como: NO ₂ , NO, CO, O ₃ y SO ₂	Seleccionar una membrana inerte al gas muestreado para evitar reacciones secundarias
Tubos de difusión: absorbentes y adsorbentes	COV, NH ₃ , HNO ₃ , Cl ₂	El tiempo de almacenaje deberá ser lo más corto posible, utilizándose un congelador
Tubos Palmes	NO ₂ , SO ₂	Es muy importante que se coloquen protegidos del viento, para que su factor de difusión sea constante
Burbujeadores pasivos	Principalmente formaldehído	No olvidar reemplazar la tapa que retiene el disco de difusión por una tapa sólida cuando el dispositivo se transporte al laboratorio

4.1.1 Principio de funcionamiento

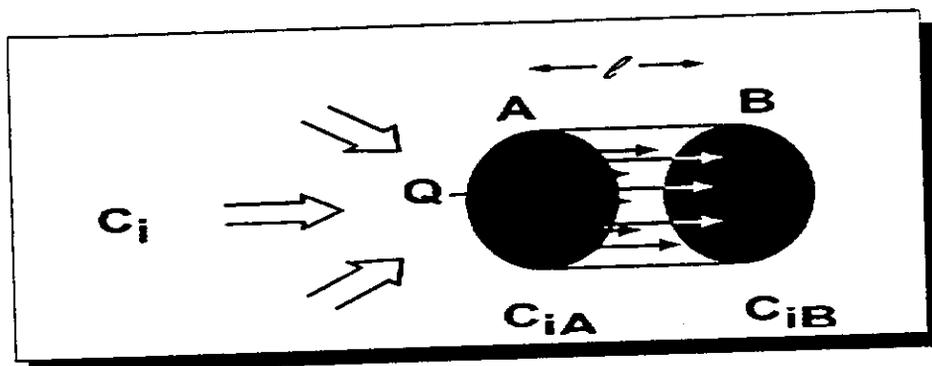
Las bases teóricas para el muestreo pasivo están bien establecidas, describiéndose tanto el proceso de difusión como el de permeación por medio de la *Primera ley de difusión de Fick*, la cual ofrece una expresión básica que describe el flujo (J , moles/m²-s) de las moléculas de un gas, a través del aire (gas), y establece que este flujo es directamente proporcional al gradiente de concentración del gas, (C_x , moles/m³) en la longitud de la trayectoria (z , en m).

Siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de difusión del gas, en aire (D_i , en m^2/s):

$$J = D_i \frac{\partial C_i}{\partial l}$$

Los principios teóricos del muestreo pasivo se ilustran en la figura 4.5, en donde la entrada del muestreador en la posición A con una sección transversal Q, define el comienzo de la trayectoria de difusión de un compuesto i, con una concentración C_{iA} . Una trampa en la posición B, capturará la concentración del compuesto i, debido a la existencia de adsorción, absorción o ambas, que dirige la difusión de A→B. Idealmente la concentración C_{iA} será igual a C_i , la concentración del compuesto i en el ambiente, y en el punto B esta concentración se igualará a cero ya que es totalmente capturada (Ullrich, 1997).

FIGURA 4.5 Esquema del principio de muestreo pasivo



Para calcular el proceso de muestreo, la ecuación de Fick tiene que transformarse de la manera siguiente:

$$m_i = \frac{D_i Q (c_{iA} - c_{iB})_t}{l}$$

en donde:

m_i = masa del gas, [g]

D_i = coeficiente de difusión del gas, en el aire [cm^2/s]

l = longitud de la trayectoria de difusión [cm]

Q = sección transversal de la trayectoria de difusión [cm^2]

t = tiempo de muestreo [s]

$(c_{iA} - c_{iB}) = c_{iA} = c_i$, concentración del gas, en la atmósfera [g/cm^3]

10^6 es el factor de conversión de $cm^3 \rightarrow m^3$

$$c_i = \frac{m_i l}{D_i Q t} 10^6$$

o

$$c_i = \frac{m_i}{U_i t} 10^6$$

en donde U_i [cm^3/s] es el coeficiente teórico de colección para un determinado diseño de muestreador y el compuesto i y se calcula como:

$$U_i = \frac{D_i Q}{\ell}$$

4.1.2 Coeficiente de colección

El coeficiente de colección de la muestra representa la parte fundamental del muestreo pasivo. Debiera ser constante y predecible a través del tiempo total de muestreo, pero en realidad hay diferentes parámetros que influyen en este coeficiente de colección y deben observarse cuidadosamente. Los principales parámetros son:

- el diseño y geometría del muestreador,
- el coeficiente de difusión,

que permanecen constantes y pueden ser calculados o determinados experimentalmente en el laboratorio, en general, son provistos por el fabricante. Además también influyen:

- la velocidad del viento,
- la temperatura,
- la humedad relativa y
- las características de adsorción o absorción no ideales

La velocidad del viento, puede producir un efecto de adelgazamiento de la capa laminar que se localiza en la frontera del mismo y por la que las moléculas de gas se transportan a la entrada del muestreador por difusión molecular; lo cual indica que a altas velocidades se producirá una mezcla turbulenta por este adelgazamiento trayendo como consecuencia una sobreestimación de las concentraciones ambientales; mientras que a velocidad cercana a 0 m/s la capa laminar será tan gruesa que en la entrada del muestreador se agotará el gas muestreado presentando reducciones de masa de hasta 30%. El coeficiente de transferencia de masa puede variar hasta 20% a velocidades de viento inferiores a 0.57 m/s y humedad relativa entre 20 y 60% en el muestreador pasivo Yaganisawa para NO_2 (Lee et al, 1992). Para minimizar estos efectos se recomienda proteger al muestreador con una membrana micropore o con otro tipo de mampara.

La temperatura modifica moderadamente el coeficiente de difusión (en una relación de $T^{1.5}$ a $T^{1.75}$) y debe de considerarse un ajuste cuando el muestreo se lleva a cabo en condiciones de temperaturas extremas, es decir a temperaturas $< -10^\circ\text{C}$ o $> 40^\circ\text{C}$, o cuando el muestreador lo requiera de acuerdo con las condiciones que marque el fabricante (Ullrich, 1997).

La humedad elevada puede interferir a altas concentraciones del compuesto a muestrear. Para concentraciones ambientales esta casi no causa problema si se utiliza como absorbente un material hidrófobo. Humedad extremadamente baja, (~0% humedad relativa) podría causar problema si el procedimiento de absorción se basa en el secado del agente absorbente ya que podría secarse el medio de colección previa la captura de la muestra.

En cuanto a las características de adsorción o absorción, idealmente la concentración del compuesto a muestrear en la superficie del agente de colección, deberá ser cero debido a que el compuesto ya ha sido capturado por el muestreador; reduciéndose el coeficiente de colección a cualquier desviación de este estado ideal. Esto puede ser causado por una

adsorción desfavorable debida a un adsorbente débil para compuestos muy volátiles, o por una saturación del mismo debida a altas concentraciones del compuesto a muestrear y largos períodos de muestreo o por alteraciones en el agente de colección.

En algunos casos, cuando el proceso de absorción es lento, la colección de la muestra se determinará no solo por la difusión del gas a muestrear sino también por la absorción de este gas en el medio de colección. Esto reduce el coeficiente de colección o de muestreo que se calcula por medio de la ley de Fick y pueden incrementarse los efectos de la temperatura y la humedad debido a que el proceso de absorción es más sensible a estos factores que el proceso de difusión. La incidencia de luz solar directamente sobre el muestreador también puede afectar su respuesta sobre todo en aquellos que están fabricados con material traslúcido. Probablemente esto se debe a la descomposición fotoquímica de los productos de absorción (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994).

- El coeficiente de colección no se verá influenciado por :
- la presión atmosférica, ni por
- la concentración del compuesto a muestrear (cuando se encuentra entre el rango de concentraciones que se observan comúnmente en atmósferas urbanas contaminadas y cuando no hay peligro de que se sature el muestreador).

Como la instalación de muestreadores pasivos no requiere de una línea de muestreo como en el caso de muestreadores activos y automáticos, se pueden instalar en cualquier poste o señal de tránsito, generalmente por medio de una pinza o un sujetador de alambre. Sin embargo, se debe de tomar en cuenta tanto la velocidad como la dirección del viento, montando al muestreador verticalmente, con su lado abierto hacia abajo.

4.2 Muestreadores pasivos para óxidos de nitrógeno

Dependiendo del tipo de gas que se desee muestrear existen en el mercado diferentes tipos de muestreadores. En el anexo 1 de este documento se presenta una tabla que relaciona las metodologías más comunes con el contaminante criterio a muestrear, pero también existen algunos otros diseñados para muestrear compuestos como amoníaco, ácido nítrico y cloro. En esta sección solo se expondrán los muestreadores pasivos para NO_x.

Los valores más elevados de NO_x que se han observado en ambientes urbanos se relacionan con el tráfico vehicular. Sin embargo, la mayoría de los datos que se han obtenidos son de estaciones automáticas o de instrumentos activos, que no proveen alta resolución espacial, la cual se necesita para ver la distribución, el transporte y la variación de concentración de estos compuestos. Actualmente, las técnicas de muestreo pasivo son procedimientos útiles para lograr este objetivo a costos menores que con otras metodologías.

Para el muestreo pasivo de NO₂, se utilizan tanto tubos de difusión como muestreadores tipo distintivo. Los más ampliamente usados son los tubos de Palmes, los cuales se han colocado tanto en áreas urbanas como rurales y utilizan trietanolamina (TEA) como absorbente. Este tipo de muestreadores constan de un tubo poliacrílico de aproximadamente 75 mm de longitud y un diámetro interno de 10 mm: en este tubo se colocan discos de malla de acero inoxidable recubiertos con TEA, los cuales sirven de soporte para el líquido absorbente. Las aberturas del tubo se sellan y se almacenan hasta que van a ser expuestos.

El procedimiento de análisis después de que los tubos son expuestos es el mismo que en el método de Saltzman (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994), es decir se utiliza el mismo reactivo para producir color (ácido sulfanílico y NEDA) y se analiza en un espectrofotómetro a 540 nm. El procedimiento consiste en sacar las mallas de los tubos y colocarlas en recipientes color ámbar (conocidos como viales) en donde se les adiciona una solución de ácido sulfanílico (sulfanílamida

en ácido fosfórico) y NEDA (Dihidrocloreuro de N - (1 - naftil) - etilendiamonio), para que se desarrolle el color. Posteriormente se analizan por medio del espectrofotómetro el cual se calibra con soluciones de nitrito estándar.

Entre los muestreadores pasivos tipo distintivo, desarrollados y razonablemente probados existen por lo menos seis métodos de muestreo: cuatro que únicamente se refieren a NO_2 y dos que pueden muestrear NO y NO_2 . En el anexo 1 se presentan características de estos métodos los cuales se listan a continuación (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994):

- Método de Yanagisawa y Nishimura
- Método modificado de Amaya-Sugiura
- Método de Cadoff y Hodgeson
- Método de Lewis y Mulik
- Método de Fern
- Método Ogawa

La química de estos métodos, excepto en el método de Fern (que utiliza $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), es muy similar: utilizan TEA como absorbente, se forman nitritos y estos se determinan espectrofotométricamente después de la adición del reactivo que produce color. Solamente el método de Lewis y Mulik utiliza cromatografía de iones. Sus diferencias radican en el diseño de sus muestreadores y en el grado de evaluación y validación de sus métodos. Algunos han sido probados más que otros.

Comúnmente, el periodo de exposición más corto para un tubo de Palmes es de una semana, mientras que los muestreadores distintivo pueden ser expuestos por 24 horas o menos (8 y 12 horas); lo cual permite la comparación directa de la concentración obtenida, con los valores recomendados por la OMS. En general, los muestreadores pasivos con forma de distintivo tienen un coeficiente de colección alto, pero son más susceptibles a la velocidad del viento y presentan un rango de detección menor que el de los tubos de difusión.

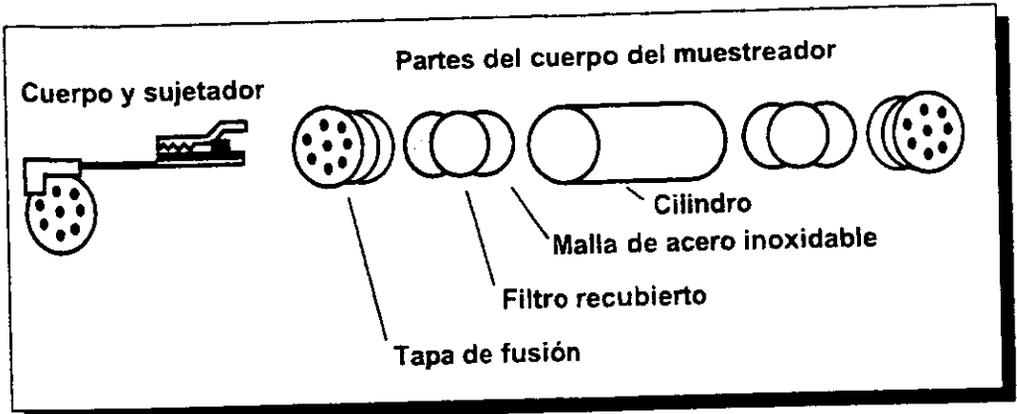
Para mayor información sobre cada una de estas metodologías habrá que consultar su respectiva referencia bibliográfica que se presenta en el anexo 1 donde aparece el nombre de la tecnología, su método de análisis y comentarios referentes a la misma, o el resumen que se presenta en el volumen 4 de UNEP/WHO GEMS/AIR (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994).

4.2.1 Muestreador pasivo Ogawa

El muestreador Ogawa es un muestreador pasivo de difusión tipo distintivo desarrollado por Koichiro Hirano del Instituto de Investigación de Ciencias Ambientales de la ciudad de Yokohama (Saito, 1998). Ha sido probado por la Agencia de Protección Ambiental Norteamericana y por el Departamento de Ciencias Ambientales de la Escuela de Salud Pública de Harvard, además de un gran número de pruebas de laboratorio en diferentes partes del mundo, las cuales han demostrado su precisión y consistencia.

Este muestreador consiste en un cuerpo cilíndrico de polímero (1.5 cm de diámetro por 3 cm de largo) que se ajusta a un clip de plástico de aproximadamente 4 cm el cual sirve para fijarlo, ya sea al cuello de la camisa, para medir exposiciones personales o a cualquier otro lugar como un poste de teléfono o semáforo, para muestreos ambientales. El cilindro está dividido en su interior en dos cavidades separadas, en cada una de las cuales se colocan dos mallas de acero inoxidable y un filtro entre ellas recubierto por el material absorbente. Cerrándose cada cavidad con tapas de plástico a presión. En la figura 4.6 se muestran las partes de este muestreador.

FIGURA 4.6 Diagrama de partes del muestreador pasivo Ogawa.



El principio de muestreo de gases en el muestreador pasivo Ogawa se basa en la teoría de difusión molecular. El contaminante se difunde a través de las aperturas del cuerpo cilíndrico del muestreador y es colectado en el papel filtro que se ubica dentro del mismo. El NO_2 se absorbe en un filtro de celulosa impregnado con trietanolamina (TEA) y el NO se oxida selectivamente por medio de 3 - oxidoexil - 2 - fenil - 4,4,5,5 - tetrametilimidazolina (PT10) a NO_2 y se absorbe por medio de TEA de la misma manera (Saito, 1998).

Las ventajas de este tipo de muestreador son: su precisión, que es reusable, su versatilidad, que es compacto y ligero, seguro en su uso, se vende armado y sellado dentro de un vial, requiere de un mínimo de entrenamiento para prepararlo y usarlo y puede ser analizado utilizando equipo básico de laboratorio.

En el anexo 2, se presenta un protocolo detallado de las consideraciones que se tienen que tomar en cuenta para armar, colocar y desensamblar un muestreador pasivo Ogawa y recomendaciones (Ogawa, 1998 y Koutrakis et al, 1993).

4.3 Validación

Para que las mediciones que reporta un determinado instrumento sean confiables se tendrán que comparar contra las de un instrumento de referencia el cual deberá estar calibrado y auditado para asegurar que trabaje bajo estándares internacionales.

Debido a que los muestreadores pasivos no son instrumentos de referencia y su coeficiente de colección tiene que ajustarse de acuerdo a las condiciones ambientales del lugar donde se lleva a cabo el muestreo, es de suma importancia que se validen estos instrumentos, con la finalidad de garantizar la calidad de la información recolectada.

Se conoce como "validación" (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994) "a la confirmación y estipulación de pruebas objetivas para que los requerimientos particulares de un procedimiento específico se cumplan"; para las mediciones de calidad de aire, la validación involucra la revisión de cada aspecto del procedimiento de medición y análisis, incluyendo el método de medición, método de operación, calibración, tipo de análisis y procesamiento de datos que incluye el

corroborar la precisión y exactitud de las mediciones que reporta el instrumento. Para el caso de los muestreadores pasivos este procesamiento se dividirá en dos partes: un manejo previo de datos, en el cual se verifica el procedimiento de medición y análisis y las condiciones de muestreo, se analizan los blancos de campo y se fijan los límites mínimos de detección; y una comprobación de la bondad del muestreo que consiste en calcular la precisión y exactitud del instrumento (VDI 2449, 1995).

Cuando se diseña un experimento se recomienda tomar en cuenta el procedimiento para seleccionar los datos de muestra conocido como *diseño de experimento*, con la finalidad de obtener buenos datos experimentales. Este procedimiento implica los cuatro pasos siguientes (Mendenhall y Sincich, 1997):

- 1) Seleccionar los factores (o variables independientes que pueden estar relacionadas con una variable de respuesta) que se incluirán en el experimento e identificar los parámetros que son el objeto de estudio.
- 2) Escoger los tratamientos que se incluirán en el experimento, es decir seleccionar las combinaciones factor-nivel, en donde nivel es el grado de intensidad que asume un factor en un experimento.
- 3) Determinar el número de observaciones para cada tratamiento, es decir el tamaño de muestra.
- 4) Planear la forma en que se asignarán los tratamientos a las unidades experimentales.

Los tres primeros pasos determinarán el volumen de la información extraída del experimento, aumentando esta en función de una elección correcta de los tratamientos asociados a dos o más factores. Los diseños aumentadores de volumen se conocen comúnmente como *diseños factoriales* porque implican una cuidadosa selección de las combinaciones de los niveles de los factores (Mendenhall y Sincich, 1997).

El paso 4 del diseño de un experimento proporciona una oportunidad para reducir el ruido o error experimental, mediante bloqueo, es decir, observando todos los tratamientos dentro de bloques relativamente homogéneos de material experimental (Mendenhall y Sincich, 1997).

4.3.1 Manejo de datos

Los pasos que comprende el manejo de datos son:

Verificar el procedimiento de medición y análisis de las muestras: este paso consiste en confirmar que el procedimiento de medición sea acorde con los objetivos que se plantearon, se sugiere revisar protocolos que suministre el fabricante del instrumento tanto para el monitoreo como para el análisis de las muestras y si los recursos lo permiten también se recomienda llevar a cabo una Prueba de Homologación de muestreadores, previa al estudio o monitoreo que se realizará, principalmente en el caso de que no se cuente con información del fabricante con respecto a la variabilidad de las mediciones de los mismos o a la confiabilidad del instrumento. El aseguramiento de calidad durante el análisis de las muestras es parte fundamental para garantizar resultados confiables, existen laboratorios que aunado a los reportes de análisis de muestras reportan índices de calidad de sus análisis. sin embargo estos procedimientos están fuera del alcance de este trabajo.

Verificar condiciones de muestreo: Se debe checar si se identificaron problemas, interferencias o errores durante el muestreo. Marcar los muestreos correspondientes para tomar en cuenta esa marca durante la limpieza de datos.

Verificar condiciones meteorológicas: Comprobar si estas condiciones se mantuvieron en los rangos de operación del instrumento durante el periodo de muestreo, para garantizar que la influencia de las fluctuaciones ambientales, tales como temperatura, humedad

relativa y velocidad del viento, fue mínima y por tanto no altera el coeficiente de difusión ni la captación de los NO_x y NO_2 en los muestreadores pasivos.

Análisis de blancos: Se define como blanco a aquella muestra que carece del compuesto o contaminante en interés y que se utiliza como referencia en análisis ambientales (Albert et al, 1994); en el caso de los equipos pasivos, los blancos son muestreadores que se analizan sin haber sido expuestos, con la finalidad de verificar si existe concentración del contaminante a muestrear en el muestreador. Se espera encontrar una concentración despreciable del contaminante y pueden ser blancos de laboratorio o de campo, recomendándose que se tenga de ambos. El procedimiento de análisis consiste en revisar los datos de las muestras de blancos, rechazando aquellos valores de concentración que sean mayores o menores que tres veces la desviación estándar, o aquellos cuyos valores sean mayores o similares a los de las muestras de campo, debido a que si los valores son similares o compiten con los de muestreo es muy posible que se deba a que los blancos se contaminaron.

Corrección por blancos: Del análisis de los blancos se obtiene un grupo de valores de blancos no contaminados, el cual se promedia para ser restado a todas las muestras de campo para eliminar cualquier valor adicional de concentración que no provenga del muestro per sé.

Determinación de los límites mínimos de detección del instrumento: Estos límites se obtienen por medio de las variaciones de los blancos de campo, generalmente se determina como límite inferior de detección al valor que resulta de restarle a la media de los blancos el valor de tres veces la desviación estándar de estos mismos blancos de campo.

Corrección de los valores de los datos por temperatura y humedad relativa: En el caso en que las condiciones climáticas no fueran las condiciones de operación que recomienda el fabricante del instrumento, se tendrán que recalibrar los muestreadores calculando los coeficientes de colección correspondientes a estas condiciones, utilizando las fórmulas de corrección que provee el fabricante (Ogawa, 1998):

$$\alpha_{\text{NO}} = \frac{100}{\beta_{\text{NO}}}$$

$$\beta_{\text{NO}} = 2.20 - \frac{0.78HR}{100}$$

$$\alpha_{\text{NO}_2} = \frac{100}{\beta_{\text{NO}_2}}$$

$$\beta_{\text{NO}_2} = 0.898 + (2.009 \times 10^{-2} \times T) + \frac{0.677HR}{100}$$

en donde:

α_{NO} = coeficiente de conversión de la concentración de NO

β_{NO} = coeficiente de colección de NO (ng/ppb - min)

α_{NO_2} = coeficiente de conversión de la concentración de NO_2

β_{NO_2} = coeficiente de colección de NO_2 (ng/ppb - min)

HR = humedad relativa en %

T = temperatura en °C

β corresponde al coeficiente teórico de colección U_i para el caso del muestreador pasivo Ogawa.

En los casos en que no se cuenta con datos de temperatura y humedad relativa, se asume una temperatura de 20 °C y una humedad relativa de 70% y se utilizan los coeficientes que recomienda el fabricante:

$$\alpha_{NO} = 60 \text{ (ppb} \times \text{min/ng)}$$

$$\alpha_{NO_2} = 56 \text{ (ppb} \times \text{min/ng)}$$

Si se cuenta con mediciones de temperatura y humedad relativa se pueden calcular los coeficientes de colección por medio de las fórmulas anteriores o se puede consultar la tabla de coeficientes de conversión, para las concentraciones de NO y NO₂, basadas en diferentes temperaturas y humedades relativas que suministra el fabricante y se presenta en el anexo 3. Cuando la humedad aumenta, el coeficiente de colección del NO₂ se incrementa, pero el del NO decrece, mientras que cuando la temperatura aumenta el coeficiente de colección del NO₂ también aumenta pero el de NO permanece estable.

Establecidos estos coeficientes se procede al cálculo de la concentración de las especies de la siguiente manera:

$$NO(\text{ppb}) = \alpha_{NO} \times \frac{(m_{NO} - m_{NO_2})}{t}$$

$$NO_2(\text{ppb}) = \alpha_{NO_2} \times \frac{m_{NO_2}}{t}$$

$$NO_x(\text{ppb}) = NO + NO_2$$

en donde:

m_{NO_x} y m_{NO_2} = son las cantidades de nitrato en ng, colectadas por los respectivos elementos de NO_x y NO₂ del muestreador y determinadas por medio de una curva estándar de concentraciones de nitrato contra absorbancia a 545 nm.

t = tiempo de exposición del muestreador o de colección de la muestra en minutos.

4.3.2 Metodología para estimar la precisión y exactitud

La metodología comprende cuatro pasos principales que se definen a continuación:

Limpieza de datos: Para implementar la correlación entre las dos bases de datos, la del instrumento a validar y la del instrumento de referencia, se lleva a cabo una eliminación de aquellos datos que presentan algún problema, como puede ser la destrucción de algún filtro, fallas o mal funcionamiento del equipo, etc., los cuales se reportan en las hojas de campo y se identifican cuando se verifican las condiciones de muestreo, durante el manejo de los datos. Cuando se cuenta con una prueba de homologación previa al monitoreo, se podrá establecer un criterio para eliminar aquellos datos que se consideran fuera de un rango aceptable de funcionamiento antes de llevar a cabo las pruebas de validación de los mismos.

En el caso de estudio que se presentará no se pudieron verificar las condiciones de muestreo ni se contó con una prueba de homologación de los muestreadores, por lo cual no se estableció un criterio previo para la limpieza de datos. Únicamente se eliminaron las parejas de datos pasivo/RAMA los días en que se perdieron datos de la RAMA por falla de los equipos.

Pruebas de normalidad: se recomienda que se lleve a cabo este tipo de pruebas a las series de datos de muestreo, previa la determinación de la exactitud de los mismos, para definir

el tipo de pruebas estadísticas que se utilizarán. Entre las pruebas de normalidad se podrán elaborar histogramas de frecuencia o trazar, en papel gráfico de curva normal o de probabilidad, la frecuencia relativa acumulada en porcentaje contra los rangos de concentración. Estas pruebas se utilizan para determinar si una distribución normal representa un buen ajuste para los datos dados.

Un ensayo de significación importante para la bondad del ajuste de distribuciones teóricas, el ensayo chi cuadrado, permitirá decidir si existen diferencias importantes entre las distribuciones teóricas y las muestrales, principalmente cuando las pruebas de normalidad no son concluyentes.

Determinación de la precisión: La precisión se comprueba con el análisis de duplicados, definiéndose como duplicado a la muestra que se toma al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones que la muestra original, siendo réplica o copia fiel de su original. El procedimiento consiste en comparar los resultados de las parejas de muestreadores que fueron expuestos en un mismo lugar por un mismo periodo de tiempo con la finalidad de verificar si existen diferencias entre las mediciones que reportan los dispositivos bajo las mismas condiciones de muestreo. Existen diferentes procedimientos para realizar estas comparaciones:

- ❖ Coeficiente de correlación: calculando el coeficiente de correlación entre las parejas de datos (Koutrakis et al, 1993, Cortés et al, 1995). Un coeficiente de correlación entre pares de datos cercano a la unidad, muestra una gran confianza en la reproductibilidad de los eventos.

$$\rho = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

- ❖ Reproductibilidad: calculando la reproductibilidad según los criterios de los métodos de medición de la Asociación de Ingenieros Alemanes para series de mediciones que corren paralelamente con instrumentos independientes (Verein Deutscher Ingenieur) (VDI 2449, 1995).

Si existen dos series de mediciones x y y de la misma extensión n , para las cuales se cuenta con una asignación de pareja de manera que para cada x_i existe una y_i , entonces la diferencia d entre las parejas estará dada por:

$$d_i = x_i - y_i$$

el valor medio de d :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$

y la desviación estándar:

$$s_d = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}}{n-1}$$

El estadístico de prueba t_d , que se compararía con el valor crítico t_γ , estaría dado entonces por:

$$t_d = \frac{\bar{d}}{s_d} \cdot n$$

Siendo los criterios de decisión entre las dos series de mediciones, con $f = n-1$, grados de libertad, los siguientes:

1. No existen diferencias cuando: $t_{f,0.95} > t_d$
2. Existen diferencias probables cuando: $t_{f,0.95} > t_d \geq t_{f,0.95}$
3. Existen diferencias significativas cuando: $t_{f,0.999} > t_d \geq t_{f,0.99}$
4. Existen diferencias altamente significativas cuando: $t_d \geq t_{f,0.999}$

❖ **Variabilidad:** estimando la precisión por medio del cálculo del valor de la variabilidad del sistema, el cual representa la dispersión que tienen los datos alrededor del estimador.

La variabilidad del sistema (V_s) representa el intervalo en el cual existe un 95 % de probabilidad de que se presente el verdadero valor promedio, si se volviera a realizar 100 veces el mismo procedimiento en circunstancias similares. Para calcular esta variabilidad, se aplican las siguientes fórmulas (ECSI, 1998⁶):

$$V_s = 2\left(100 \frac{s}{m}\right)$$

en donde:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (d_i)^2}{2n}$$

\bar{m} = concentración promedio

Determinación de la exactitud: La exactitud de un muestreador se comprueba comparando los datos de este contra los de algún instrumento de referencia, el cual sirve como estándar. La evaluación de la exactitud de los muestreadores pasivos para NOx en el caso de estudio se llevó a cabo por medio de la comparación entre los datos del muestreo pasivo fijo contra los datos que reportaron los instrumentos de la RAMA (Red Automática de Monitoreo Atmosférico) de la ciudad de Guadalajara, los cuales se utilizaron como referencia. Las pruebas estadísticas recomendadas cuando las series de datos presentan una distribución aproximada a la normal son:

- Cálculo del coeficiente de correlación de Pearson r para observar si existe una asociación lineal y si siguen la misma tendencia los datos
- Cálculo de Prueba F para establecer si existe diferencia entre las variancias de datos obtenidos con diferentes métodos de muestreo.
- Cálculo de prueba t para observar si existe diferencia en las medias de datos obtenidos con diferentes métodos de muestreo

Algunos estudios determinan la exactitud de estos instrumentos calculando únicamente el coeficiente de correlación entre las mediciones de los muestreadores pasivos y las del instrumento de referencia (Koutrakis et al, 1993, Cortés et al, 1995). Sin embargo, la Asociación de Ingenieros Alemanes propone que se calcule tanto la prueba F como la prueba t bajo los

⁶ ECSI: Environmental California State Information.

critérios que a continuación se exponen. para llevar a cabo la comparación entre series de mediciones independientes que se realizan con diferentes instrumentos (VDI 2449, 1995):

Prueba F:

Para esta prueba el estadístico de prueba F_p resultará del cociente de las varianzas de las dos series de mediciones de manera que $F_p > 1$.

$$F_p = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Los criterios de decisión entre las dos series de mediciones con $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 1$, grados de libertad, serán:

1. No se pueden establecer diferencias cuando: $F_{f_1, f_2, 0.95} > F_p$
2. Existen diferencias probables cuando: $F_{f_1, f_2, 0.95} > F_p \geq F_{f_1, f_2, 0.99}$
3. Existen diferencias significativas cuando: $F_{f_1, f_2, 0.995} > F_p \geq F_{f_1, f_2, 0.95}$
4. Existen diferencias altamente significativas cuando: $F_p \geq F_{f_1, f_2, 0.995}$

Prueba t:

Si n_1 y n_2 son el número de mediciones resultado de las dos series a comparar. $Z_{1,i}$ y $Z_{2,i}$ respectivamente. entonces la desviación estándar S_m entre las dos series se calcula como:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (\bar{z}_{1,i} - \bar{z}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (\bar{z}_{2,i} - \bar{z}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$S_m = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

El estadístico de prueba t_p para esta prueba t estará dado por:

$$t_p = \frac{\bar{z}_1 - \bar{z}_2}{S_m} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Siendo los criterios de decisión para la comparación entre las dos series de mediciones con $f = n_1 + n_2 - 2$, grados de libertad, los siguientes:

1. No existen diferencias cuando: $t_{f,0.95} > t_p$
2. Existen diferencias probables cuando: $t_{f,0.95} > t_p \geq t_{f,0.95}$
3. Existen diferencias significativas cuando: $t_{f,0.999} > t_p \geq t_{f,0.95}$
4. Existen diferencias altamente significativas cuando: $t_p \geq t_{f,0.999}$

La metodología expuesta por la Asociación de Ingenieros Alemanes considera que las dos series de mediciones pueden combinarse y por lo tanto son de la misma población siempre y cuando ambas pruebas, la prueba de significancia para las varianzas F, como la prueba de las medias t, no presenten diferencias significativas (VDI 2449, 1995).

Es de suma importancia hacer hincapié en que estas técnicas se basan en el supuesto de que la población presenta una distribución normal aproximada. Por lo tanto, la distribución de muestreo deberá también ser normal y será importante determinar si los datos de las muestras provienen de una población normal, antes de aplicar dichas técnicas (Mendenhall y Sincich, 1997).

En el ejemplo que se presenta en el capítulo 5, se supuso en un principio la aproximación de la población a una función de densidad normal, sin embargo también se realizaron pruebas de normalidad para verificar dicho supuesto.

Otra consideración de importancia es el diseño del experimento, ya que si se trata de un diseño completamente aleatorizado, las pruebas F y t se calcularán tomando en cuenta que los tratamientos se asignan aleatoriamente a las unidades experimentales.

Existen ocasiones en que no se conoce como se llevó a cabo el diseño del experimento. En el caso particular del ejemplo que se analizará, los datos hacen suponer que fue utilizado un diseño bloqueado con la finalidad de eliminar efectos no aleatorios. Cuando se trata de un diseño de bloques aleatorizados, se tendrá que agrupar la información de acuerdo a los bloques que se establecieron. Las técnicas paramétricas que deberán aplicarse serán la prueba t pareada o de diferencias (ver reproductibilidad) como lo establece la metodología Alemana (VDI 2449, 1995) o el análisis de varianza (Anova para diseños de bloques aleatorizados), cuando se establezcan más de dos tratamientos (Mendenhall y Sincich, 1997).

Cuando ocurra el caso de que no se puede aceptar la hipótesis nula que implica que la distribución poblacional se ajusta a una curva normal, se deben realizar pruebas no paramétricas como: Friedman y Wilcoxon.

La prueba de Friedman, (Fr), que es el equivalente no paramétrico de la prueba F de análisis de varianza para un diseño de bloques aleatorizados, proporciona información sobre las ubicaciones relativas de las distribuciones de probabilidad de k o más poblaciones y es una extensión de la prueba de signo de dos poblaciones para k poblaciones relacionadas.

$$Fr = \left[-\frac{12}{nk(k+1)} \sum_{j=1}^k R_j^2 \right] - 3n(k+1) \text{ (para valores no ligados)}$$

Otra prueba no paramétrica que se puede utilizar es la prueba de suma de rangos de Wilcoxon, la cual prueba la hipótesis nula de que las distribuciones de probabilidad asociadas a

las dos poblaciones son equivalentes, contra la hipótesis alternativa de que la distribución de probabilidad de una población está desplazada a la derecha (o a la izquierda) de la otra.

Cuando se utiliza un diseño de pares coincidentes, es decir un diseño de bloques aleatorizados con $k=2$ tratamientos, se puede utilizar una prueba de rangos con signo de Wilcoxon para probar la hipótesis de que las distribuciones de probabilidad de dos poblaciones son idénticas, contra la hipótesis alternativa de que una está desplazada a la derecha (o a la izquierda) de la otra (Mendenhall y Sincich, 1997).

En esta prueba de Wilcoxon, la estadística de prueba será T_- (la suma de rangos de las diferencias negativas) ó T_+ (la suma de rangos de las diferencias positivas); siendo la región de rechazo los valores inferiores a la $T_{crítica}$, es decir si cualquier valor de T (T_- ó T_+) es menor que la $T_{crítica}$ se rechaza la hipótesis nula:

$$T_- \leq T_{crítica} \text{ ó } T_+ \leq T_{crítica}$$

la $T_{crítica}$ se obtiene de la tabla de valores críticos de T en la prueba Wilcoxon de rangos con signo de pares coincidentes.

Las pruebas de Friedman y Wilcoxon son las pruebas no paramétricas que equivalen a las pruebas paramétricas F y t para igualdad de medias respectivamente, y se utilizan para corroborar si las muestras pueden provenir de una misma población.

Debido a que algunos resultados del ejemplo que se examinará en el capítulo 5 mostraron que no se puede asegurar normalidad, se aplicarán también estas pruebas no paramétricas.

5. Caso de aplicación



Este capítulo presenta un caso real de aplicación de los muestreadores pasivos Ogawa para monitoreos ambientales, microambientales y de exposición personal, utilizando la metodología descrita en el capítulo anterior para estimar la precisión y exactitud de estos instrumentos. Así mismo, plantea al final una discusión de resultados y observaciones que se identificaron sobre la campaña de monitoreo.

Habiendo establecido en los capítulos anteriores los diferentes estudios en los cuales se pueden utilizar los muestreadores pasivos comparando estos muestreadores con otros equipos, descrito tanto el tipo de muestreadores que existen en el mercado como su principio de funcionamiento y establecido la metodología para estimar la precisión y exactitud de los mismos; este capítulo se abocará a presentar un caso real de aplicación de los muestreadores pasivos Ogawa en nuestro país.

Además, debido a que como objetivo de este estudio se estableció desarrollar una metodología para estimar indicadores de precisión y exactitud de las mediciones de los muestreadores pasivos en relación con las registradas por instrumentos de referencia, en este capítulo se utilizarán los datos de un caso real para ejemplificar el procedimiento de estimación de la precisión y exactitud de estos instrumentos.

El caso de aplicación que se presentará se refiere a la campaña de monitoreo pasivo que se llevó a cabo en la ciudad de Guadalajara Jal., bajo el contrato de consultoría y asesoría especializada: "Proyecto campaña de monitoreo del perfil de COVs y determinación de la relación COVs/NOx en la Zona Metropolitana de la Ciudad de Guadalajara" suscrito entre el Instituto Nacional de Ecología (INE) y el Instituto Nacional de Salud Pública (INSP) (Meneses et al, 1997), el cual tuvo como objetivo determinar a través del monitoreo pasivo el perfil de NOx y COVs y establecer la relación COVs/NOx en esa zona. De esta campaña se utilizarán únicamente los datos que corresponden al monitoreo de NOx con muestreadores pasivos Ogawa para aplicar el procedimiento de estimación de la precisión y exactitud de estos instrumentos. A continuación, primero se describirá la zona de estudio.

5.1 Descripción de la zona de estudio

La cuenca de Guadalajara se ubica en el occidente de México, en el centro del Estado de Jalisco, a una latitud de 20°39'54" norte, longitud de 103°18'42" oeste, a una altitud promedio de 1,550 metros sobre el nivel del mar; presión atmosférica 630 mm de Hg con una distancia media a las costas del Pacífico Central de 220 km., además se encuentra asentada en una depresión alargada orientada en forma general NW-SE. Se sitúa en la cuenca del Valle del Río Grande de Santiago, en los Valles de Atemajac y la Planicie de Tonalá, entre las zonas montañosas de la Sierra Madre Occidental y el Eje Neovolcánico. Las montañas que circundan la zona son: al noroeste la Sierra de San Esteban (o Sierra de los Guajolotes), con elevaciones desde 1600 hasta 1900 m; al sureste, la Serranía de San Nicolás y los conjuntos montañosos Cerro Escondido - San Martín y El Tapatío - La Reyna; al sur, el Cerro del Cuatro - Gachupín - Santa María; y al oeste, la Sierra de la Primavera, cuyas principales elevaciones van de los 1700 metros a 2100 metros. Hacia la parte sur y sureste se encuentran las barrancas formadas por el Río Grande de Santiago que desemboca en la Laguna de Chapala (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

La Zona Metropolitana de la Ciudad de Guadalajara (ZMCG) está delimitada por un anillo periférico, integrando así parte de los territorios de cuatro municipios: Guadalajara, Zapopan, Tlaquepaque y Tonalá. Colinda con los municipios de Ixtlahuacán del Río y San Cristóbal de la Barranca al norte, Zapotlanejo al este, el Salto de Juanacatlán al sureste, Tlajomulco de Zúñiga al sur, Tala y el Arenal al oeste y Tequila y Amatitán al noroeste.

La ZMCG cuenta con una estructura vial compuesta de 11 vialidades primarias que conforman la vialidad principal de la ciudad, e integran a las diferentes zonas de la misma, además de brindar acceso de los sistemas carreteros hacia la zona urbana. En el centro de la ciudad las velocidades promedio de los vehículos llegan a ser de 5 a 8 km/h en las horas pico, en las avenidas Vallarta, México e Hidalgo; lo cual se debe en parte a la afluencia de escolares a la zona (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

Las características físicas de la zona propician la concentración de los contaminantes debido a que el terreno donde se ubica la zona metropolitana tiene pendientes variables con un promedio de 3% y se encuentra rodeada por varias cadenas montañosas (INE, 1997).

La altitud de la cuenca de Guadalajara también influye para que el problema de contaminación atmosférica se agrave debido a que el contenido de oxígeno es 17.1% menor que al nivel del mar. Esta deficiencia de oxígeno hace que los procesos de combustión interna de los motores sean menos eficientes y mas contaminantes (INE, 1997).

5.1.1 Condiciones meteorológicas

LA ZMCG se encuentra afectada la mayor parte del año por la afluencia de aire marítimo tropical. En el transcurso del año una gran variedad de fenómenos meteorológicos de escala regional, en superficie y en la atmósfera superior, tienen influencia sobre las condiciones meteorológicas de la zona metropolitana. Estos sistemas ocasionan una gran estabilidad atmosférica, inhibiendo el mezclado vertical del aire. Así mismo, recibe una abundante radiación solar debido a su latitud de 20°N, lo que hace que su atmósfera sea altamente fotoreactiva (Meneses et al, 1997). En esta zona se registran temperaturas promedio de 21°C y precipitaciones de 1350 mm. La ZMCG por estar situada en la región central del país, esta sujeta también a la influencia de sistemas anticiclónicos, generados tanto en el Golfo de México como en el Océano Pacífico.

Durante casi 7 meses al año, la ZMCG mantiene vientos de baja velocidad (menos de 1.5 m/s), estos vientos generalmente circulan de norte a sur y actúan como una verdadera escoba que arrastra los contaminantes hacia el centro, sudeste y sudoeste de la ciudad (Meneses et al, 1997).

5.1.2 Población

La población que habita en el área urbana de la ciudad de Guadalajara se desarrolla básicamente en 6 ramas de actividad: 37.5 % en servicios, 23.5% en la industria de la transformación, 21.9% en el comercio, 6.5% en la construcción, 4.9% en comunicaciones y transporte, 3.9% labora en el gobierno y el 1.8% restante labora en otros sectores (INEGI, 1995).

Guadalajara ocupa el segundo lugar en comercio en México, aunque con ello también se generan diversas alteraciones al medio, destacando la contaminación atmosférica y en particular la contaminación por ozono, por las características urbano-industriales de este asentamiento.

El aumento en la contaminación esta relacionado directamente con el número de habitantes, las condiciones meteorológicas, y los procesos de industrialización de la región. Para la zona conurbada de Guadalajara, aproximadamente el 60% de la población económicamente activa esta incorporada al sector comercio y servicios, el 38% en actividades industriales y el 2% a la agricultura y ganadería.

La región es considerada en el país como la principal red de distribución de occidente. En la actualidad, de un total de 117 municipios que constituyen la ZMCG, solo en cuatro municipios se concentra mas del 50% de la Población del Estado de Jalisco (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

5.1.3 Usos del suelo

Otro factor importante relacionado con la contaminación regional es el uso del suelo, ya que esta representado principalmente por el uso habitacional con un 61% del total, seguido por un uso mixto habitacional-industrial con un 15% y solo 10% dedicado a espacios abiertos y áreas verdes. Es preocupante el porcentaje de áreas con un uso habitacional - industrial, ya que las

emisiones de las empresas, por pequeñas que sean, tienen un impacto directo en las zonas circunvecinas próximas. Esta mezcla de usos de suelo refleja el desordenado crecimiento y desarrollo de la capital del estado (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

5.1.4 Emisiones industriales

En un análisis detallado de los contaminantes precursores de ozono, los NOx generados por la industria en la ZMCG, dependen principalmente de los giros de minerales no metálicos, productos de consumo alimenticio y productos de consumo varios, ya que contribuyen con el 48%, 26% y 12.5% respectivamente. En cuanto a los hidrocarburos, es el giro de artes gráficas el que más contribuye con un 27% respecto al total de las emisiones industriales. De las 130 empresas catalogadas como estrato A debido a su alto volumen de emisiones, los precursores de ozono representan un volumen de 6,078 ton/año. Generando estas empresas el 99.5% del total de emisiones del sector industrial y observándose que 45 de las 130 empresas, son responsables del 81% de estas emisiones totales, es decir, de las emisiones totales de SO₂, PST, CO, NOx y HC (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

5.1.5 Emisiones de servicios

En la ZMCG se ha iniciado la integración de inventario de servicios y comercios dentro de los cuales se identifican 16 giros, de estos se han estimado principalmente las emisiones de lavado y desengrase, consumo de solventes operaciones de lavado en seco, recubrimientos de superficies arquitectónicas, pintura automotriz y pintura de tránsito. En el caso de la combustión residencial, las emisiones se están considerando sobre un consumo de 240,000 ton/año de gas L.P. Además de los giros antes mencionados, se estimaron las emisiones de almacenamiento y venta de gasolina, considerando un consumo anual en la ZMCG de 1'800.945 m³ de gasolina y 1'438,890 m³ de diesel, según datos proporcionados por PEMEX (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997)

5.1.6 Emisiones del transporte

El consumo de combustibles por parte de los vehículos automotores constituye la principal fuente de emisiones contaminantes de la ZMCG (60%). El parque vehicular de esta zona se estima en 662,437 vehículos.

En el inventario de emisiones se indica que el sector transporte genera anualmente 1'020,550 toneladas de contaminantes anuales de los cuales 895,991 toneladas corresponden a monóxido de carbono, 82,318 toneladas a hidrocarburos, 33,820 toneladas a óxidos de nitrógeno y 5,845 toneladas a partículas (Gobierno del Estado de Jalisco, 1997).

5.2 Descripción de la campaña de monitoreo

La campaña de monitoreo se llevó a cabo en la Zona Metropolitana de Guadalajara, utilizando muestreadores pasivos tipo 3M para medir COV y tipo Ogawa para NOx, que es el caso al cual se aplicará la metodología en este trabajo. Los muestreos se corrieron a tres escalas que representan los diferentes estudios en los cuales se pueden utilizar este tipo de muestreadores. (fijos o ambientales, personales o de exposición personal y en transporte o autobuses que representaría un microambiente):

❖ Escala personal

Define el área para los muestreos específicos personales o de exposición personal delimitada por los diferentes microambientes en que se desenvuelve la persona a la cual se le está midiendo su exposición a determinado contaminante.

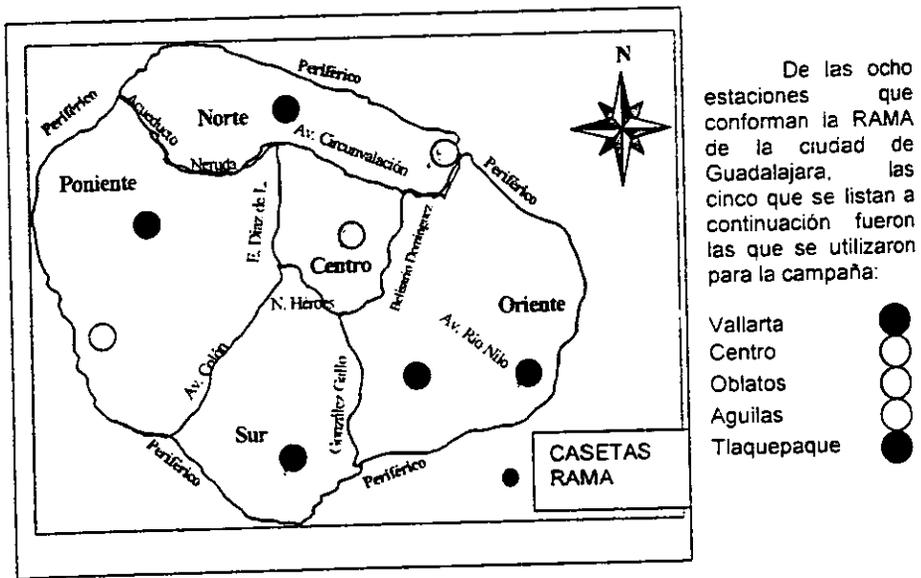
- ❖ Escala para transporte Define el área de los muestreos microambientales delimitada por las rutas que se escogieron para medir la concentración de NOx en los autobuses. Este caso presenta la mayor exposición a fuentes vehiculares y en especial a transportes urbanos por tratarse de monitoreo de NOx cuya fuente principal son los vehículos automotores.
- ❖ Escala urbana Define el área para los muestreos ambientales de una región determinada que en el caso de estudio será la ciudad de Guadalajara Jal.

Debe señalarse que en las tres escalas siempre se colocaron simultáneamente un monitor para COV y uno para NOx, aunque en este estudio solo se analizarán los valores del muestreo de NOx.

5.2.1 Muestreos ambientales fijos

Este tipo de muestreo se llevo a cabo ubicando muestreadores pasivos en cinco de las ocho estaciones que comprende la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la ciudad de Guadalajara (RAMA-Guadalajara) ver figura 5.1, fijando cada muestreador en la toma de muestra que se ubica en la parte superior de cada caseta de muestreo de la RAMA con un tiempo de muestreo de 24 horas durante un periodo de ocho días; es decir se colocaron 5 muestreadores pasivos de COV y 5 de NOx en cinco estaciones RAMA, los cuales fueron cambiados cada 24 horas por ocho días dando un total de 40 muestreadores de cada especie. Adicionalmente se colocaron aleatoriamente cuatro duplicados y dos blancos, lo cual dio un total de 46 muestras de cada especie: COV y NOx.

FIGURA 5.1 Mapa de ubicación de las estaciones de muestreo de la RAMA Guadalajara.



La razón de no colocar muestreadores en las ocho estaciones de la RAMA se debió a que en las estaciones Miravalle, Atemajac y Loma Dorada, el equipo Lear Siegler que mide NOx se encontraba fuera de servicio.

El procedimiento de campo fue colocar los monitores por la mañana en el tubo de la campana de toma de muestra de aire de la RAMA y retirarlos al otro día después de haber cumplido 24 horas de exposición.

5.2.2 Muestreos ambientales en fuentes móviles

Para llevar a cabo este muestreo se solicitó la participación de dos de las empresas de transporte urbano que dan servicio en el área metropolitana de Guadalajara: Servicio y Transporte, y Alianza Camionera.

En primer lugar se identificaron rutas de transporte cuyo recorrido no se alejara más de 2 km. de las estaciones de la RAMA seleccionadas para el muestreo ambiental de ese día. Identificadas las rutas en donde se colocarían los monitores, se informó al encargado (despachador) del procedimiento que se llevaría a cabo programa de trabajo y autorizaciones por parte de los directivos.

El procedimiento de campo consistió en llevar por la mañana los muestreadores en recipiente herméticos a las centrales camioneras, esperar la salida de la unidad de la ruta elegida para colocar el muestreador e informar al chofer sobre el estudio, solicitándole su cooperación para el cierre del mismo, después de 12 horas de exposición, enseñándole como debía de guardarlo en su bote y bolsa y pidiéndole que al término de su jornada de trabajo, lo entregase en la caseta de checado de donde se recogieron. Los muestreadores fueron colgados en la parte del frente, dentro de la unidad, generalmente cercanos al chofer.

Se llevaron a cabo 45 muestreos de cada especie de los cuales 4 fueron duplicados y 2 fueron blancos.

5.2.3 Muestreos personales

El muestreo personal se llevó a cabo en 20 voluntarios que portaron durante 8 horas los dos tipos de monitores, colocándolos adheridos en la parte superior de la camisa, chamarra o blusa, lo más cercano posible a la nariz.

Las personas participantes fueron residentes cercanos a las estaciones de la RAMA en las cuales se ubicaron muestreadores, pero que además permanecían en esa misma zona durante el tiempo que portaban el monitor. Fueron elegidas tanto personas que tenían comercios con su vivienda en la parte posterior, bibliotecarios que laboraban todo el tiempo en interiores, como también vendedores de periódico o lotería que laboraron todo el tiempo en exteriores. De esta manera se trato de cubrir exposiciones de personas que trabajan en ambientes interiores, exteriores y mixtos.

Adicionalmente se les solicitó llenar un cuestionario y una hoja de sus actividades cada treinta minutos, en la cual se debía indicar que se hizo en ese lapso de tiempo, donde permaneció y si se había expuesto a humo de cigarrillo en forma activa o pasiva.

Se colocaron 20 muestreadores, un duplicado y un blanco tanto para COV como para NOx.

5.2.4 Parámetros ambientales

Los parámetros ambientales que se monitorearon fueron: COV, NO_x y NO₂. Como se indicó los COV se monitorearon con los muestreadores pasivos 3M y los NO_x con los monitores pasivos Ogawa, que muestrearon: NO y NO₂, cuya suma dio como resultado NO_x, los cuales se correlacionaron con los datos reportados por los monitores de NO_x y de NO₂ de la RAMA. Los parámetros meteorológicos que se consideraron en este estudio fueron: dirección y velocidad del viento, temperatura y humedad relativa, todos estos se obtuvieron de las mediciones de la RAMA en las estaciones en las cuales se ubicaron los muestreadores pasivos.

Se consideraron estos parámetros meteorológicos debido a que el coeficiente de colección de los muestreadores pasivos puede alterarse cuando se presentan condiciones ambientales diferentes a las cuales fueron diseñados, por lo que se recomienda realizar ajustes de acuerdo a las condiciones climáticas de la región de estudio, cuando se presenten dichas diferencias en los rangos que provee el fabricante de estos instrumentos de muestreo. En este caso de estudio, en la ciudad de Guadalajara no se cumplieron las condiciones de humedad relativa y temperatura que marcaba el fabricante por lo cual se tuvo que ajustar el coeficiente de colección.

5.3 Procedimiento de validación

En esta sección se aplicará el procedimiento de validación, descrito en la sección 4.3, con los datos reales de NO_x de la campaña de Guadalajara.

5.3.1 Manejo de datos

Los datos de óxidos de nitrógeno (NO_x) que se obtuvieron de la campaña de monitoreo en la Zona Metropolitana de la Ciudad de Guadalajara, corresponden a las concentraciones promedio de NO_x en un día, en un lugar ó ruta determinada y se obtuvieron para las tres escalas de muestreo:

- > Ambiental, fijo y en autobús
- > Personal

Cada uno de los grupos anteriores se subdividió de acuerdo al tipo de especie contaminante y al tipo de muestreo, es decir NO_x y NO₂; obteniéndose de esta manera 6 bases de datos, en función del contaminante y del tipo de muestreo al cual pertenecían, ver tabla 5.1.

Para verificar las condiciones de muestreo, se requería revisar las hojas de campo para examinar si se contaba con información que identificara problemas durante el muestreo, sin embargo este procedimiento no se llevó a cabo debido a que no fue posible que nos proporcionaran estas hojas de campo ni un reporte de las mismas. Tampoco se elaboraron pruebas de homologación que permitieran verificar el procedimiento de medición y análisis de las muestras, únicamente se revisó literatura sobre estudios llevados a cabo con estos muestreadores y el protocolo del fabricante (Lee et al, 1992, Koutrakis et al, 1993, Cortés et al, 1995, Ogawa, 1998, Saito, 1998). Tampoco se obtuvieron datos sobre la calidad de los análisis.

La verificación de las condiciones meteorológicas se llevo a cabo revisando las bases de datos de temperatura, humedad relativa y velocidad del viento de la RAMA, y procesando estos datos horarios para que coincidieran con los horarios en que estuvieron expuestos los muestreadores pasivos.

Para calcular las concentraciones de cada una de estas bases de datos, primero se llevo a cabo el análisis de blancos que se describe a continuación.

TABLA 5.1 Descripción de las muestras por grupo, blancos y duplicados

Tipo de Muestreo	Número de Muestras	Número de Duplicados	Número de Blancos
NO _x S	40	4	2
NO _x P	20	1	1
NO _x B	40	4	2
NO ₂ S	40	4	2
NO ₂ P	20	1	1
NO ₂ B	40	4	2

La terminación S representa a los monitores fijos o estacionarios, la P a los personales y la B a los autobuses.
 NOTA: Cada muestreador pasivo Ogawa muestrea por separado NO y NO₂, los cuales son capturados por sus filtros, suministrando dos mediciones por muestreador, con las cuales se calculan los NO_x, como: NO_x = NO + NO₂

5.3.1.1 Análisis de blancos y determinación de valores para la corrección por blancos

El análisis de blancos consiste en la revisión de los valores de los blancos y su comparación con los valores de muestreo para verificar que estos no sean similares o mayores a los de muestreo, calculando el promedio de los mismos para obtener el valor de blanco que se utilizará para llevar a cabo la corrección por blancos. Este procedimiento se tiene que realizar debido a que los filtros de los muestreadores pasivos en ocasiones presentan mínimas concentraciones de NO_x que deben ser sustraídas para no alterar los valores de muestreo.

Reiterando, previo a iniciar cualquier cálculo para determinar las concentraciones de las muestras, lo primero que se tiene que hacer es analizar los blancos para calcular el valor que se va a tener que sustraer a todos los datos, y para determinar el límite mínimo de detección, por lo tanto los datos crudos provenientes del laboratorio norteamericano que se encargó de analizar los filtros de los muestreadores (los cuales se reportaron en microgramos de nitrato de NO_x y de NO₂ según correspondía) se separaron en blancos, duplicados y muestras de cada subgrupo y se calcularon los promedios de los blancos, desviación estándar y promedio de blancos no contaminados, valores que se presentan en la tabla 5.2 de medición y estadística descriptiva de blancos de NO_x y NO₂.

TABLA 5.2 Medición y estadística descriptiva de blancos de NO_x y NO₂

Tipo de Muestreo	2. Blanco NO _x (µg)	Blanco NO ₂ (µg)
BLANCO_S	3.12	0.32
BLANCO_S	2.88	0.86
BLANCO_P	1.53	0.56
BLANCO_B	1.49	0.29
BLANCO_B	2.55	0.36
Promedio	2.31	0.48
Desviación estándar *	0.76	0.24
Prom. datos no contaminados	1.51	0.31

Nota: Los datos en negro son datos de blancos que se sospecha están contaminados por presentar valores similares o mayores a los valores de muestreo.

* La desviación estándar se calculó por medio de la fórmula siguiente en donde X representa a los valores de los blancos, X es el promedio de estos valores y n es el número de valores de blancos

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Como se puede observar en la tabla 5.2, los valores de los blancos varían desde 1.49 hasta 3.12 µg para los NO_x, y de 0.29 a 0.86 µg para los NO₂. Sin embargo, algunos de ellos presentan valores similares o incluso mayores que los registrados durante los muestreos. El protocolo de muestreo del fabricante (Ogawa, 1998) no describe ningún procedimiento para la eliminación de los blancos posiblemente contaminados. Por lo tanto, en base a las recomendaciones de D. Ullrich (Ullrich, 1997), el cual advierte que valores de muestras de blancos tan altos como los de las muestras comunes deben ser eliminados debido a que son dudosos y posiblemente podrían estar contaminados, en este trabajo se tomó como criterio no utilizar los valores de los blancos cuyos valores fueron mayores a cualquier valor detectado en el muestreo, y plantear como hipótesis el uso del promedio de los valores de los blancos que no excedieran los valores de muestreo.

Otro criterio para desechar los blancos es si éstos presentan valores mayores a su promedio más 3 veces su desviación estándar, tomando en cuenta que estadísticamente es muy poco probable que éstos valores puedan presentarse. En este estudio, ningún dato de blanco estuvo en esta situación.

Comparando los valores de los blancos para NO_x contra los valores de los datos de los muestreos de campo, se observa que tanto el valor de 3.12, como el de 2.86 y de 2.55, presentan concentraciones mayores que algunas de las que presentan las muestras del muestreo fijo y de personales; por lo cual se desecharon estos valores suponiendo contaminación de los mismos, de acuerdo con el criterio de D. Ullrich (Ullrich, 1997), citado anteriormente.

Los demás valores de los blancos de NO_x (1.53 y 1.49) son significativamente inferiores a cualquiera de los datos muestreados por lo cual se supone que no están contaminados. Se realizó una prueba de hipótesis, proponiendo como media de la población de blancos el valor

promedio de los blancos no contaminados (1.51), con el fin de verificar este valor de blanco para la sustracción del mismo a los valores de los muestreos de campo.

Suponiendo entonces que la media de los blancos de NO_x sea $\mu_x = 1.51$ se tiene:

$$H_0: \mu_x = 1.51$$

$$H_1: \mu_x > 1.51$$

El estadístico de prueba es t, con $f = n-1$ grados de libertad:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}}$$

En donde:

$$t = \frac{2.31 - 1.51}{\frac{0.76}{\sqrt{5}}}$$

$$t = 2.3537$$

El valor de $t_{\alpha, n-1}$, considerando una confianza del 99% y una $n = 5$, es de 3.747, por lo que se espera que

$$P\{-3.747 \leq t \leq 3.747\} = 99\%$$

El valor del estadístico de prueba $t = 2.3537$ forma parte del intervalo $[-3.747; 3.747]$, por lo tanto, la hipótesis nula se acepta y se puede considerar el valor de 1.51 como factor de corrección por blanco para la base de datos de concentraciones de NO_x.

De la misma manera se compararon los valores de los blancos de NO₂ con los datos de los muestreos de NO₂ de campo, observándose que los valores 0.86, 0.56 y 0.36 eran mayores que algunos valores de los datos de muestreo fijos, personales y de autobuses; por lo cual se desechan estos valores.

Se rechazó a los blancos que presentaban valores más altos que los de los muestreos, debido a que se sospecho contaminación de los mismos de acuerdo con el criterio de D. Ulrich, ya citado (Ulrich, 1997) y únicamente se trabajó restando el promedio de los valores de los blancos no contaminados

Los valores de blancos no contaminados: 0.29 y 0.32, presentan concentraciones inferiores a las concentraciones de las muestras de campo. El promedio de estos dos valores es de 0.31 y es significativamente menor que los valores de los datos de muestreo fijos, personales y de autobuses. De igual manera que para los NO_x, si se supone que la media de los blancos de NO₂ sea $\mu_x = 0.31$ se plantea la hipótesis nula siguiente:

$$H_0: \mu_x = 0.31$$

$$H_1: \mu_x > 0.31$$

El estadístico de prueba es t , con $f = n - 1$ grados de libertad:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}}$$

En donde:

$$t = \frac{0.48 - 0.31}{\frac{0.24}{\sqrt{5}}}$$

$$t = 1.5839$$

El valor de $t_{crítico}$, considerando una confianza del 99% y una $n = 5$, es de 3.747, por lo que se espera que

$$P\{-3.747 \leq t \leq 3.747\} = 99\%$$

El valor del estadístico de prueba $t = 1.5839$ forma parte del intervalo $[-3.747; 3.747]$, por lo tanto, la hipótesis nula se acepta y se puede considerar el valor de 0.31 como factor de corrección por blanco para la base de datos de concentraciones de NO_2 .

5.3.1.2 Limite mínimo de detección

El blanco corresponde a la situación en que la concentración del contaminante en el muestreador es igual a cero. La concentración correspondiente al limite de detección del instrumento se puede calcular de la siguiente manera (VDI 2449, 1995):

$$LD = \bar{x} (c = 0) - t_{n-1, 0.95} \cdot s_x (c = 0)$$

El limite de detección LD es el valor que resulta de la sustracción de t veces la desviación estándar de los blancos s_x , de la media de las concentraciones de los blancos \bar{x} , debido a que estadísticamente es muy poco probable detectar un valor menor a éste:

$$LD_{\text{NO}_x} = 2.31 - 2.132 (0.76)$$

$$LD_{\text{NO}_x} = 0.7$$

$$LD_{\text{NO}} = 0.48 - 2.132 (0.24)$$

$$LD_{\text{NO}} = 0.00$$

Establecidos los valores de los limites mínimos de detección tanto para la base de NO_x como para la de NO_2 , se compararon todos los datos contra estos valores, para eliminar los datos que presentaran valores inferiores a estos limites. Para el muestreo en la ZMCG todos los datos presentaron valores por encima de estos limites.

5.3.1.3 Correcciones por temperatura y humedad relativa

Ya corregidas las bases de datos por blancos, es decir restando el factor de blanco correspondiente a cada dato crudo de las bases de datos de NO_x y NO₂, y habiendo comparado los valores de estas bases contra los límites mínimos de detección, se llevan a cabo las correcciones por temperatura y humedad relativa.

Para realizar estas correcciones se tomaron los datos de las condiciones meteorológicas que se presentaron durante los días en que se llevó a cabo la campaña de muestreo, reportadas por la RAMA Guadalajara (RAMA, 1999)⁷:

Humedad relativa: promedio 40.5 % (mínima 22.4, máxima 53.3)

Temperatura: 17.4 °C (mínima 10.8, máxima 18.5)

Velocidad de viento: 3.5 m/s (mínima 1.4, máxima 5.8)

Dos de estas condiciones, eran diferentes a las recomendadas por el fabricante: temperatura promedio de 20°C y humedad relativa de 70% (Ogawa, 1998), mientras que la velocidad del viento sí se recorre en el rango de 1 a 7 m/seg (Lee et al, 1992), por lo cual se requería de una corrección por temperatura y humedad relativa.

Se corrigieron los coeficientes de conversión por medio de la temperatura y humedad relativa promedio de cada día y horas en las que estuvieron expuestos cada uno de los muestreadores, calculándose los coeficiente de colección para cada periodo de exposición por medio de las formulas empíricas correspondientes al diseño del muestreador (Ogawa, 1998):

$$\alpha_{NO} = \frac{100}{\beta_{NO}}$$

$$\beta_{NO} = 2.20 - \frac{0.78HR}{100}$$

$$\alpha_{NO_2} = \frac{100}{\beta_{NO_2}}$$

$$\beta_{NO_2} = 0.898 + (2.009 \times 10^{-2} \times T) + \frac{0.677HR}{100}$$

en donde:

α_{NO} = coeficiente de conversión de la concentración de NO

β_{NO} = coeficiente de colección de NO (ng/ppb x min)

α_{NO_2} = coeficiente de conversión de la concentración de NO₂

β_{NO_2} = coeficiente de colección de NO₂ (ng/ppb x min)

HR = humedad relativa en %

T = temperatura en °C

Establecidos estos coeficientes se procede al cálculo de la concentración de las especies de la siguiente manera (Ogawa, 1998):

$$NO(ppb) = \alpha_{NO} \times \frac{(m_{NO} - m_{NO_2})}{t}$$

⁷ RAMA, 1999. Comunicación personal/Bases de datos.

$$NO_2 \text{ (ppb)} = \alpha NO_x \times \frac{m_{NO_2}}{t}$$

$$NO_x \text{ (ppb)} = NO - NO_2$$

en donde:

m_{NO_x} y m_{NO_2} = son las cantidades de nitrito en ng, colectadas por los respectivos elementos de NO_x y NO_2 del muestreador y determinadas por medio de una curva estándar de concentraciones de nitrito contra absorbancia a 545 nm.

t = tiempo de exposición del muestreador o de colección de la muestra en minutos.

En la tabla 5.3 se presenta la comparación de los valores promedio de concentración de NO_x en muestreos pasivos fijos con las concentraciones correspondientes de la RAMA.

TABLA 5.3 Concentraciones promedio de las bases de datos de NO_x y NO_2 RAMA y pasivos fijos con corrección por temperatura, y humedad relativa

	[NO_x] (ppb)	[NO_2] (ppb)
Promedio de datos de la RAMA	101.37	49.78
Promedio de datos de muestreadores pasivos fijos con corrección por: blanco, temperatura y humedad relativa.	102.10	40.69
Promedio de datos de muestreadores pasivos personales	205.42	59.09
Promedio de datos de muestreadores pasivos en autobuses	505.06	104.66

5.3.2 Metodología para estimar la precisión y exactitud

La metodología para estimar la precisión y exactitud de los muestreadores que se propone en este trabajo recomienda que previamente se ejecuten tanto la limpieza de datos como las pruebas de normalidad, sin embargo en este caso de estudio no se contaba con criterios establecidos para que se llevara a cabo una limpieza de datos previa por lo que se procedió a aplicar las metodologías que se presentan en la literatura sin aplicar la limpieza de datos previa. Los primeros resultados de las pruebas paramétricas nos obligaron a examinar los datos y a llevar a cabo una limpieza de datos y la verificación de la normalidad de las bases de datos.

5.3.2.1 Limpieza de datos

Debido a que no se contó con las hojas de campo que indicaran problemas durante el muestreo, ni tampoco se realizó una prueba de homologación de los equipos, el único criterio para revisar y verificar los datos de muestreo eran los valores presentados en las bases de datos de los mismos. bases de datos de la RAMA y bases de datos del muestreo pasivo fijo cuyos instrumentos de medición corrieron paralelamente. Debido a esto se procedió a revisar ambas bases de datos buscando errores en las mismas para minimizar estas diferencias y se encontró

que se habían perdido algunos datos de la RAMA debido a fallas en el sistema. Se realizó entonces una limpieza de las bases de datos RAMA/muestreadores fijos, eliminando parejas de datos resultado de aplicar el siguiente criterio:

Se aplicó el criterio de eliminar las parejas de datos en las cuales se tuviera conocimiento de fallas o pérdida de valores en la RAMA por más de 2 horas. Es decir, algunos de los datos RAMA contra los que se compararon los datos del muestreo pasivo, solo mostraron mediciones durante 22, 23 o únicamente 14 horas de las 24 horas en que estuvieron expuestos los pasivos, por lo que el promedio de estos valores mostraba diferencias significativas con el valor reportado por el muestreador pasivo. Como resultado de la aplicación de este criterio se eliminaron los 5 datos del día 28 de enero, día en el cual la RAMA solo reportó valores durante 14 horas de monitoreo en lugar de 24.

5.3.2.2 Pruebas de normalidad

Para comprobar si efectivamente las distribuciones muestrales concordaban con la distribución normal se llevaron a cabo las siguientes pruebas de normalidad: se elaboraron histogramas de frecuencia para verificar si presentaban una forma parecida a la de la distribución normal. (ver figuras 5.2 a 5.5), y se trazaron, en papel probabilístico, los datos de las frecuencias relativas acumuladas expresadas en porcentaje contra los límites superiores de clase de los rangos de concentración en ppb (ver figuras 5.6 a 5.9), para verificar si estos puntos coincidían con una línea recta. Sin embargo los resultados no proporcionaron una prueba de normalidad concluyente para ninguna de las bases de datos, por lo que se decidió llevar a cabo una prueba de bondad de ajuste a cada una de las series de datos.

Se realizaron entonces pruebas de bondad de ajuste para cada una de las series de datos, con la finalidad de encontrar la concordancia entre la distribución hipotética normal, y las distribuciones muestrales utilizando la prueba de bondad de ajuste chi cuadrada (χ^2) y estableciendo la hipótesis nula de que la distribución de la muestra concuerda con la distribución hipotética normal. Los resultados de esta prueba se presentan en la tabla 5.4, en la cual se observa que a excepción de la serie de datos de concentraciones de NOx muestreados con los monitores pasivos fijos, el ajuste de datos plantea que no se puede rechazar la hipótesis nula de que la distribución de los datos concuerda con una distribución normal, sin embargo tampoco hay evidencia concluyente de normalidad porque los valores críticos son muy similares a los muestrales.

TABLA 5.4 Resultados de las pruebas de bondad de ajuste, chi cuadrada, χ^2 , sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.

Series de datos	Resultados		
	χ^2 de muestreo	χ^2 crítica, 0.95	χ^2 crítica, 0.99
NOx Rama	8.38	11.1	
NOx pasivos fijos	19.15		20.1
NO ₂ Rama	7.66	7.81	
NO ₂ pasivos fijos	8.34	9.49	

FIGURA 5.2 Histograma de frecuencia de la base de datos de NOx RAMA.

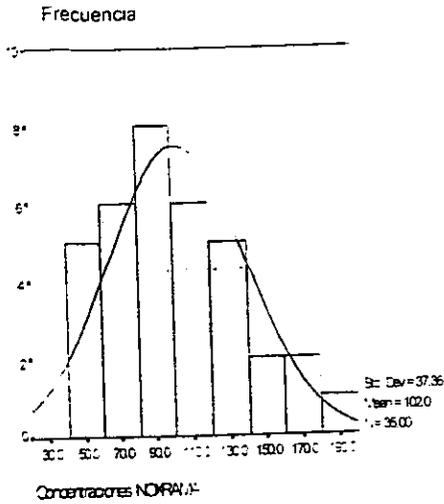


FIGURA 5.3 Histograma de frecuencia de la base de datos de NOx pasivos fijos.

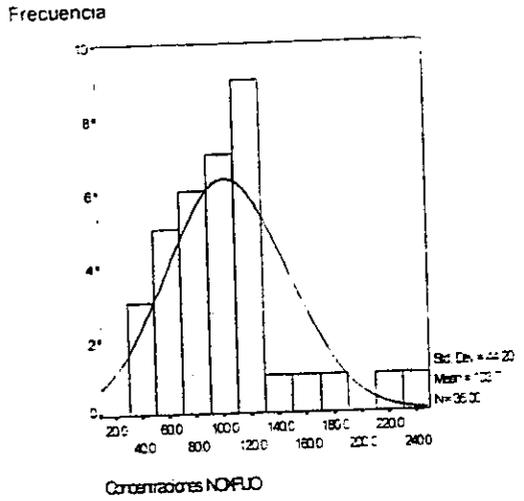


FIGURA 5.4 Histograma de frecuencia de la base de datos de NO2 RAMA.

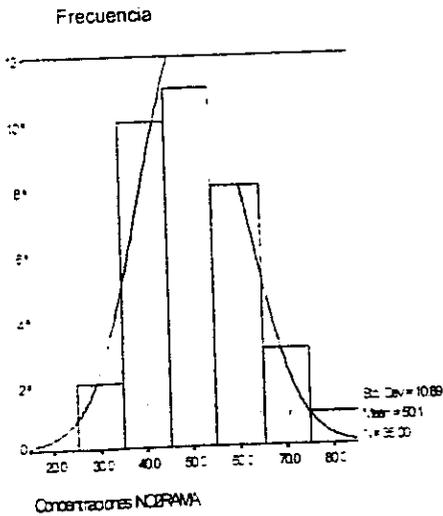
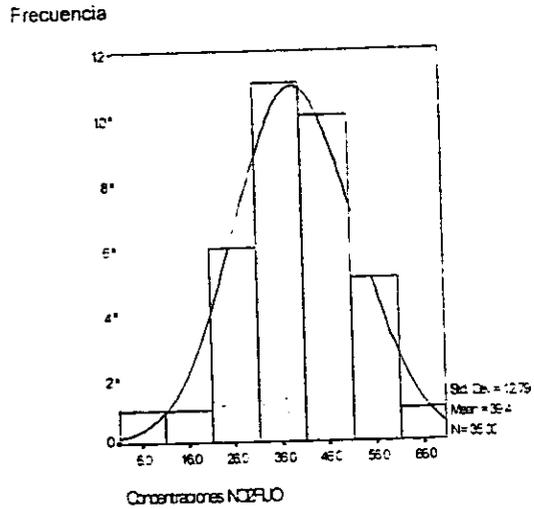


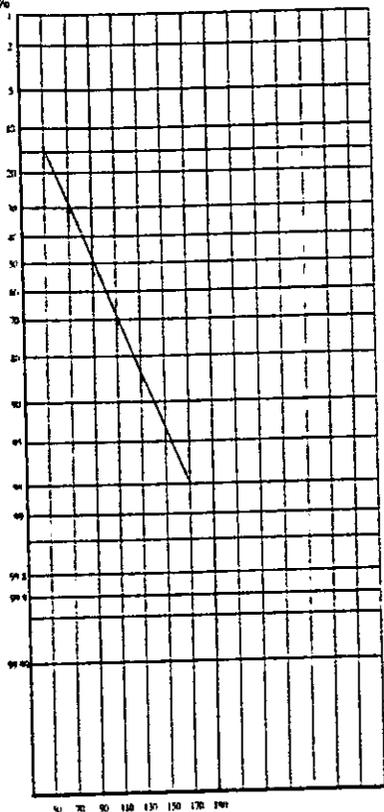
FIGURA 5.5 Histograma de frecuencia de la base de datos de NO2 pasivos fijos.



FIGURAS 5.5 a 5.9 Gráficas de ajuste a distribuciones normales en papel probablistico.

FIGURA 5.6 Datos de NOx RAMA

Frecuencia acumulada %

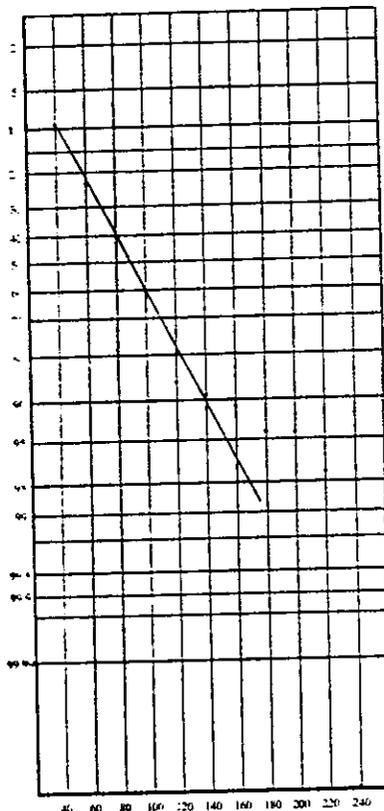


Concentraciones en ppb

Datos de NOx RAMA	
Rango de concentraciones	Frecuencia relativa acumulada en %
50	14
70	31
90	54
110	71
130	86
150	91
170	97
190	100

FIGURA 5.7 Datos de NOx pasivos

Frecuencia acumulada %

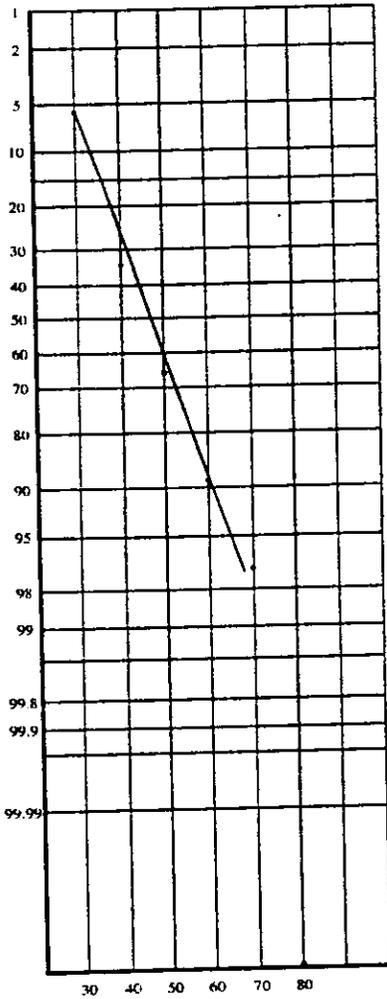


Concentraciones en ppb

Datos de NOx pasivos	
Rango de concentraciones	Frecuencia relativa acumulada en %
40	9
60	23
80	40
100	60
120	86
140	89
160	91
180	94
200	94
220	97
240	100

FIGURA 5.8 Datos de NO₂ RAMA

Frecuencia acumulada %

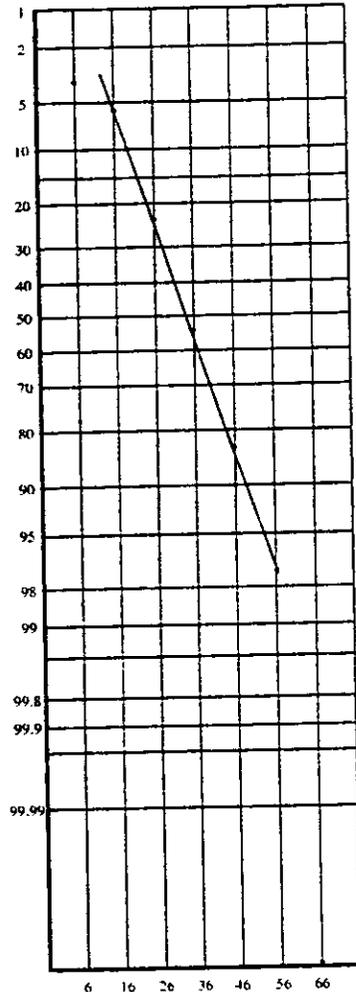


Concentraciones en ppb

Datos de NO ₂ RAMA	
Rango de concentraciones	Frecuencia relativa acumulada en %
30	6
40	34
50	66
60	89
70	97
80	100

FIGURA 5.9 Datos de NO₂ pasivos

Frecuencia acumulada %



Concentraciones en ppb

Datos de NO ₂ pasivos	
Rango de concentraciones	Frecuencia relativa acumulada en %
6	3
16	6
26	23
36	54
46	83
56	97
66	100

5.3.2.3 Determinación de la precisión

La estimación de la precisión se obtiene comparando los muestreos realizados con su correspondiente duplicado, como se describe en la sección 4.3; por lo cual para poder estimar la precisión del método de muestreo propuesto, se realizaron 9 muestreos duplicados simultáneamente a los muestreos realizados: 4 fijos, 1 personal y 4 en autobuses.

La precisión se refiere a la reproductibilidad del método de muestreo, es decir los duplicados deberían presentar valores altamente correlacionados con los valores de muestreo correspondientes para que el método sea preciso.

Las correlaciones encontradas entre los duplicados de los diferentes muestreos se presentan en la tabla 5.5, en la cual se observan tanto los valores de concentración de las muestras para las diferentes especies, como los valores de su correspondiente duplicado y su coeficiente de correlación.

El coeficiente de correlación para los duplicados de los datos de NO_x es igual a 0.99, lo cual indica una buena reproductibilidad. Los datos de los NO₂ mostraron un coeficiente de correlación inferior entre sus duplicados, de 0.86; debido posiblemente a que la última pareja de datos no presenta valores similares. Si se elimina esta pareja de datos, el coeficiente de correlación aumenta a 0.98, lo cual también indica una buena reproductibilidad (ver anexo 4, archivo de Excel, hoja cálculo de coeficiente de correlación). Así mismo, las pruebas de hipótesis sobre las pendientes de las rectas de regresión tanto para los datos de NO_x como de NO₂ se cumplen (ver anexo 4).

TABLA 5.5 Coeficientes de correlación entre muestras de NO_x y de NO₂ y sus duplicados. (Concentraciones en ppb con valores de blancos: 1.51 µg y 0.31 µg)

Tipo de Muestreo	Fecha	NO _x (ppb)	Duplicados de NO _x (ppb)	NO ₂ (ppb)	Duplicados de NO ₂ (ppb)
S	01/22/98	117.88	98.91	51.41	52.81
S	01/25/98	95.32	93.46	39.56	45.33
S	01/27/98	91.53	96.60	46.75	41.71
S	01/29/98	59.69	58.23	23.02	23.47
P	01/27/98	89.83	83.71	30.25	37.13
B	01/21/98	524.09	518.23	114.17	116.96
B	01/25/98	376.27	319.99	95.21	82.87
B	01/28/98	369.93	326.84	77.25	76.84
B	01/30/98	300.48	283.91	81.10	36.63
Coeficiente de Correlación			0.99		0.86

Nota: La pareja de datos en negrita no muestra valores similares

Aplicando las fórmulas de **variabilidad del sistema** a las bases de datos de duplicados, se tiene como resultado una variabilidad de 16.5% para la base de datos de NO_x y de 37.5% para la de NO₂, si se realiza este cálculo eliminando la última pareja de datos de NO₂, la variabilidad de los NO₂ baja a 12.9% (ver anexo 4, hoja cálculo de variabilidad).

Otra prueba, descrita en la sección 4.3.2 del capítulo 4, que se utiliza para estimar la precisión es el cálculo de la **reproductibilidad** según los criterios de los métodos de medición de la Asociación de Ingenieros Alemanes (Verein Deutscher Ingenieure) (VDI 2449, 1995); esta prueba dió como resultado que en el caso de los NO_2 , no se pueden establecer diferencias para las bases de datos de los NO_2 , pero en el caso de los NO_x pueden haber diferencias probables (Ver anexo 4, hoja cálculo de reproductibilidad).

5.3.2.4 Determinación de la exactitud

La validación de la exactitud de los muestreadores pasivos para NO_x y NO_2 se llevó a cabo por medio de la comparación entre los datos del muestreo fijo, en el cual se colocaron muestreadores pasivos al lado de los monitores automáticos de la RAMA para que corrieran paralelamente, y los datos de la RAMA.

Se supuso que las distribuciones de muestreo concordaban con una función de densidad normal basándose en el Teorema del límite central, debido a que la $n = 40$, para cada una de las cuatro series de datos (procedimiento que se ejecuta usualmente en la práctica sin previamente verificar la normalidad). Por lo tanto se procedió a verificar la exactitud de los muestreadores utilizando pruebas paramétricas.

❖ Procedimientos paramétricos:

Las pruebas estadísticas paramétricas que se corrieron entre estos datos de la campaña y los datos de la RAMA fueron las siguientes:

- Coeficiente de correlación de Pearson r (para observar si existía una asociación lineal y si seguían la misma tendencia los datos de los diferentes muestreos: RAMA y pasivo fijo)
- Prueba F (para establecer si existía diferencia entre las variancias de los datos obtenidos con los diferentes métodos de muestreo),
- Prueba t (para observar si existía diferencia en las medias de los datos obtenidos con los diferentes métodos de muestreo)

Las bases de datos de los NO_x y NO_2 fijos se manejaron corregidas por temperatura y humedad relativa, restándoles además el valor promedio de los blancos que se presumió no estaban contaminados. Los promedios de datos de blancos no contaminados fueron: para NO_x $1.51 \mu\text{g}$ y para NO_2 $0.31 \mu\text{g}$. Así mismo, a estas bases de datos se les aplicó el criterio de limpieza de datos que se describe en la sección 5.3.2.1.

Cabe mencionar que es de suma importancia una limpieza de datos previa a cualquier procedimiento para estimar la exactitud, ya que sin esta revisión y evaluación de la información cruda, los procedimientos antes mencionados para estimar la exactitud se habrían calculado erróneamente provocando que se estimara, por ejemplo, un coeficiente de correlación inferior al que se presenta a continuación.

Cálculo del coeficiente de correlación: El coeficiente de correlación entre los datos RAMA (referencia) y los datos de los muestreadores ambientales fijos, se calculó aplicando el programa "Statistica" (Statistica, 1993) a ambas bases de datos. Los resultados se presentan en la tabla 5.6, en la que se comparan los datos de la RAMA con los datos de los muestreadores fijos con ajuste de blanco, humedad relativa y temperatura y limpieza de datos.

TABLA 5.6 Coeficientes de correlación entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.

	[NOx] (ppb)	[NO ₂] (ppb)
Promedio de datos de la RAMA	101.99	50.13
Promedio de datos de muestreadores pasivos fijos con corrección por blanco, temperatura y humedad relativa y limpieza de datos.	103.74	39.38
Coeficiente de Correlación:	0.66	0.53

Aplicación de prueba F y prueba t: la aplicación de la prueba F mostró que para ambos casos, NOx y NO₂ no se pueden establecer diferencias entre las varianzas, sin embargo al aplicar la prueba t resulta que para el caso de los NOx no se pueden establecer diferencias entre las medias de bases de datos RAMA/pasivos fijos, pero entre las bases de datos de NO₂ de la RAMA y los muestreadores pasivos, existen marcadas diferencias (ver tabla 5.7 y archivo Excel. anexo 5, Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas)).

TABLA 5.7 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos.

Series de datos	Resultados				
	F de prueba	F crítica, 0.95	t de prueba	t crítica, 0.95	t crítica, 0.999
NOxrama-pasivos	1.399	1.69	0.178	1.67	
NO ₂ rama-pasivos	1.379	1.69	3.787		3.232

En base a estos resultados se puede establecer que en el caso de los NOx los resultados de las pruebas F y t proporcionan la prueba de igualdad de población, y las dos series de datos pueden ser combinadas, por lo cual los datos de los muestreadores fijos para NOx, presentan una exactitud elevada. Sin embargo los datos de NO₂ no son concluyentes.

Pruebas Paramétricas F y t con bloqueo:

Para reducir el posible ruido, es decir eliminar efectos no aleatorios, se procedió a bloquear la información de dos formas, con la finalidad de comparar cual era más efectiva: tanto *por día de la semana*, debido a que estos días fueron elegidos aleatoriamente y se presenta en general una homogeneidad en las concentraciones de acuerdo al día de la semana, y *por estación*, debido a que las concentraciones de contaminantes en una determinada estación son también homogéneas y características del tipo de contaminante y concentración de un determinado lugar. Los bloques por estación estuvieron obligados por las estaciones de la ZMCG

que estaban funcionando, debido a que en este experimento se realizó el muestreo considerando todas las estaciones de esta ciudad.

Con los datos bloqueados por estación se calcularon nuevamente las pruebas F y t. Sus resultados se presentan en la tabla 5.8 y los cálculos en el archivo de Excel, anexo 6 cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas con bloqueo), Pruebas F y t bloqueo por estación. Nótese que se utilizan estas pruebas en lugar de la t pareada o de diferencias, debido a que el diseño no contempló la toma de observaciones bajo condiciones estrictamente homogéneas, así mismo, tampoco se estableció un diseño de bloques aleatorizados.

TABLA 5.8 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y bloqueo por estación.

Series de datos	Resultados					
	F de prueba	F crítica, 0.95	t de prueba	t crítica, 0.95	t crítica, 0.99	t crítica, 0.999
NOxrama-pasivos	1.842	6.39	0.102	1.86		
NO ₂ rama-pasivos	2.042	6.39	2.896		2.896	4.501

Los resultados muestran que como la $F_{crítica, 0.95} > F$ de prueba para ambos casos, no se pueden establecer diferencias entre las varianzas. En el caso de las medias, prueba t, la $t_{crítica, 0.95} > t$ de prueba para el caso de los NOx por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las medias de bases de datos RAMA y las del muestreo pasivo de NOx; pero en el caso de los NO₂, la $t_{crítica, 0.999} > t$ de prueba $\geq t_{crítica, 0.99}$, por lo tanto existen diferencias significativas entre las bases de datos de NO₂RAMA y NO₂fijos.

El método alemán VDI 2449 permite la combinación de los datos de ambas bases siempre y cuando en ambas pruebas F y t no se tengan diferencias significativas, por lo tanto, basándonos en ese criterio, únicamente las bases de datos de muestreo de NOx, que provienen tanto del monitoreo RAMA como del muestreo pasivo, se podrán combinar como si fueran de la misma población.

Aplicando las pruebas F y t a las bases de datos bloqueadas por día, los resultados muestran que ambas bases, tanto NOx como NO₂, no presentan diferencias significativas para ninguna de las pruebas F y t, por lo tanto basándonos en el criterio del método alemán VDI 2449 se podrían combinar tanto los datos de NOx como los de NO₂ que provienen del monitoreo RAMA y de los muestreos pasivos (ver tabla 5.9 de resultados y cálculos en el archivo de Excel, anexo 6, hoja Pruebas F y t bloqueo por día).

TABLA 5.9 Resultados de las pruebas F y t entre las bases de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y bloqueo por día.

Series de datos	Resultados				
	F de prueba	F crítica, 0.95	t de prueba	t crítica, 0.95	t crítica, 0.99
NOxrama-pasivos	1.110	4.28	0.114	1.782	
NO ₂ rama-pasivos	2.641	4.28	2.44		2.681

❖ **Procedimientos no paramétricos:**

Debido a que las pruebas de normalidad no proporcionaron evidencia concluyente se prevé también el uso de la forma no paramétrica para ejemplificar el procedimiento.

Prueba de Friedman: con los datos resultado del bloqueo se decidió calcular primero la prueba no paramétrica de Friedman, debido a que a pesar de que no se puede rechazar la hipótesis nula de que los datos de NOx pasivos fijos concuerdan con una distribución normal. tampoco se puede aceptar debido a que los resultados de la prueba de bondad de ajuste se aceptaron con un nivel de significación de 0.01, muy bajo.

Los resultados de las pruebas de Friedman se concentran en la tabla 5.10 y los cálculos se presentan en el archivo de Excel, anexo 7, cálculos para determinar la exactitud (Pruebas No Paramétricas), pruebas de Friedman. Se corrieron pruebas de Friedman entre las serie de datos de NOx RAMA y pasivos fijos, y NO₂ RAMA y pasivos fijos bloqueados por estación y por día, en ambos casos la k = 2, pero la n para el bloqueo por estación es igual a 5 y para el bloqueo por día es igual a 7. En ambos casos se estableció la hipótesis nula (H₀) de que las dos muestras pertenecen a la misma población y la hipótesis alternativa (H₁) de que las muestras pertenecen a diferentes poblaciones.

Los resultados de estas pruebas (ver tabla 5.10) muestran que la hipótesis nula para la prueba de Friedman con bloqueo por estación se acepta en ambas series de datos, es decir que tanto para los datos de los NOx como para los datos de NO₂, no se puede rechazar la hipótesis de que las series de datos de concentraciones muestreadas con monitores pasivos, como con monitores RAMA, son de la misma población. En cambio los resultados de la prueba de Friedman con bloqueo por día paradójicamente muestran que en el caso de las series de datos de los NOx se pueden considerar de la misma población las series de datos muestreadas con monitores pasivos y las muestreadas con monitores RAMA, pero en el caso de los NO₂ se rechaza la hipótesis de que sean de la misma población.

TABLA 5.10 Resultados de las pruebas de Friedman, sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y dos tipos de bloqueo: por estación y por día.

Series de datos	Resultados				
	Bloqueo por estación		Bloqueo por día		
	Fr de prueba	χ^2 crítica, 0.95	Fr de prueba	χ^2 crítica, 0.95	χ^2 crítica, 0.975
NOxrama-pasivos	0.2	3.84	0.143	3.84	
NO ₂ rama-pasivos	1.8	3.84	7		5.02

Prueba de Wilcoxon: debido a que se estableció un diseño de pares coincidentes, es decir un diseño de bloques aleatorizados con $k=2$ tratamientos, se utilizó una prueba de rangos con signo de Wilcoxon.

Esta prueba se llevó a cabo entre las serie de datos de NOx RAMA y pasivos fijos, y NO₂ RAMA y pasivos fijos bloqueados por estación y por día; en ambos casos la $k = 2$ tratamientos, pero la n para el bloqueo por estación es igual a 5 y para el bloqueo por día es igual a 7, como en el caso de las pruebas de Friedman. También se estableció en ambos casos, la hipótesis nula (H_0) de que las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas contra la hipótesis alternativa (H_1) de que una de las distribuciones de probabilidad de las muestras está desplazada a la derecha o a la izquierda de la otra.

Los resultados de estas pruebas de Wilcoxon se resumen en la tabla 5.11 y los cálculos se presentan en el archivo de Excel, anexo 7, cálculos para determinar la exactitud (Pruebas No Paramétricas), pruebas de Wilcoxon. Estos resultados muestran que en el caso de los NOx, tanto en el bloqueo por estación como en el bloqueo por día, las sumas de rangos positiva como la negativa ($T+$ y $T-$) son mayores que el valor de la $T_{crítica}$, por lo tanto no se puede rechazar la H_0 de que las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas. Sin embargo, por el contrario, el caso de los NO₂ muestra tanto en el bloqueo por estación como en el bloqueo por día, que las sumas de rangos negativas ($T-$) son menores o iguales que el valor de la $T_{crítica}$, por lo tanto se rechaza la H_0 de que las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas.

TABLA 5.11 Resultados de las pruebas de Wilcoxon, sobre las series de datos RAMA y pasivos con limpieza de datos y dos tipos de bloqueo: por estación y por día.

Series de datos	Resultados					
	Bloqueo por estación			Bloqueo por día		
	T+	T-	Tcrítica	T+	T-	Tcrítica
NOxrama-pasivos	9	6	1	11	17	4
NO ₂ rama-pasivos	14	1	1	28	0	4

Estas dos pruebas no paramétricas muestran que en el caso de los NOx, bloqueados por estación o por día los datos tanto de la RAMA como de los muestreos pasivos pertenecen a la misma población y tienen distribuciones de probabilidad idénticas. Sin embargo para el caso de las bases de datos de NO₂, los resultados continúan siendo no concluyentes.

5.4 Discusión de resultados

A pesar de que en la descripción del muestreo ambiental fijo (sección 5.2.1) se establecen 5 estaciones de monitoreo y muestreos durante 8 días, que fueron tomados aleatoriamente (comunicación personal), no se cuenta con la certeza de que el diseño del experimento de monitoreo se realizó en base a un diseño de bloques aleatorizados. Por este motivo no es posible responsabilizarse de la forma en que fue tomada la información, es decir si se tomaron los datos bajo un diseño completamente aleatorizado o si fueron tomados los datos bajo un diseño con bloqueo por día, como se supone.

Esto trae como consecuencia que no se puedan definir el tipo de pruebas que se deben realizar, es decir pruebas con bloqueo o sin bloqueo debido a que cada diseño conlleva a una toma de información diferente y a su vez a un análisis estadístico diferente.

Por este motivo de no tener la certeza de cómo se tomó la información, es que se corrieron pruebas tanto sin bloqueo como con bloqueo para estimar la exactitud de los muestreadores y ejemplificar ambos procedimientos.

En base a las pruebas estadísticas llevadas a cabo se puede concluir que la base de datos de NOx y NO₂ fijos presenta precisión aceptable, por no presentar diferencias significativas en la prueba de reproductibilidad y coeficientes de correlación de 0.99 y 0.86 (ver tabla 5.12). lo que indica una buena reproductibilidad de los eventos.

TABLA 5.12 Resumen de resultados de las pruebas para la estimación de la precisión

	[NOx]	[NO ₂]
Coefficiente de correlación	0.99	0.86
Variabilidad del sistema	16.5	37.5
Reproductibilidad	Probables diferencias	No hay diferencias

En lo que se refiere a las pruebas de exactitud, si se supone que el diseño del experimento fue llevado a cabo con bloqueo por día fijando como homogéneas las estaciones de monitoreo y si se considera que existe información concluyente de normalidad, las pruebas estadísticas indicadas serían las pruebas paramétricas F y t con bloqueo por día, dando como resultado que ambas bases de datos, tanto NOx como NO₂, no presentan diferencias significativas para ninguna de las pruebas F y t, por lo tanto basándose en el criterio del método alemán VDI 2449 se podrían combinar tanto los datos de NOx como los de NO₂ que provienen del monitoreo RAMA y de los muestreos pasivos. Esto señalaría una excelente exactitud ya que se podrían considerar tanto los datos RAMA como los datos de los muestreadores pasivos como elementos de una misma población, ver tabla 5.13.

TABLA 5.13 Resumen de resultados de las pruebas para la determinación de la exactitud

	[NOx] (ppb)	[NO ₂] (ppb)
Promedio de datos de la RAMA	101.99	50.13
Promedio de datos de muestreadores pasivos fijos con corrección por blanco, temperatura y humedad relativa.	103.74	39.38
Pruebas paramétricas:		
Coefficiente de Correlación:	0.66	0.53
Prueba F	No hay diferencias	No hay diferencias
Prueba t	No hay diferencias	Existen marcadas diferencias
Prueba F con bloqueo por estación	No hay diferencias	No hay diferencias
Prueba t con bloqueo por estación	No hay diferencias	Existen diferencias significativas
Prueba F con bloqueo por día	No hay diferencias	No hay diferencias
Prueba t con bloqueo por día	No hay diferencias	Existen probables diferencias
Pruebas no paramétricas:		
Prueba de Friedman con bloqueo por estación	Son de la misma población	Son de la misma población
Prueba de Wilcoxon con bloqueo por estación	Distribuciones de probabilidad idénticas	No se puede aceptar la H ₀
Prueba de Friedman con bloqueo por día	Son de la misma población	No se puede aceptar la H ₀
Prueba de Wilcoxon con bloqueo por día	Distribuciones de probabilidad idénticas	No se puede aceptar la H ₀

Así mismo, si observamos los resultados de las pruebas no paramétricas, para el caso de los NO_x estas pruebas concuerdan con los resultados de las pruebas paramétricas; sin embargo en el caso de los NO₂ las pruebas paramétricas y las no paramétricas presentan resultados discordantes en el caso supuesto de bloqueo por día. Por lo tanto, esto obliga, a no aceptar la hipótesis de que las muestras provienen de la misma población para el caso de los NO₂, a pesar del resultado de la prueba VDI 2449.

Por otro lado, aun cuando las pruebas de exactitud para los datos de NO_x, tanto paramétricas como no paramétricas, mostraron que no existían diferencias entre los datos RAMA y los datos de los muestreadores pasivos fijos, su coeficiente de correlación presenta un valor más bajo que el que generalmente muestran otros trabajos de validación, que presentan coeficientes de correlación superiores o iguales a 0.80 (Ullrich, 1997 y Moriske et al. 1996 y 1998).

Esta baja correlación podría deberse a problemas de muestreo que se suscitan en el campo, al agotamiento del reactivo o a problemas analíticos. El Dr. Moriske opina que el problema fue analítico, debido posiblemente a que el análisis químico se realizó cuando el reactivo del muestreador ya había caducado (Moriske, 1999.). Revisando también, las bases de datos de los muestreos realizados a diferentes escalas, se observó que la relación entre los datos de NO₂/NO_x de las bases de datos pasivos fue de: 0.4 para los fijos, 0.3 para los

personales y 0.2 para la de autobuses, mientras que la de los datos de la RAMA fue de 0.5; lo cual podría indicar que en este muestreo, el reactivo que fija los NO₂ se está agotando o está compitiendo con otros oxidantes ver tabla 5.14.

TABLA 5.14 Relación entre las concentraciones de NO_x y NO₂ de los muestreos pasivos y automáticos.

	[NO _x] (ppb)	[NO ₂] (ppb)	[NO ₂]/[NO _x]
Promedio de datos de la RAMA con limpieza de datos	101.99	50.13	0.5
Promedio de datos de muestreadores pasivos fijos con corrección por blanco, temperatura, humedad relativa y limpieza de datos.	103.74	39.38	0.4
Promedio de datos de muestreadores pasivos personales	205.42	59.09	0.3
Promedio de datos de muestreadores pasivos en autobuses	506.06	104.66	0.2

La falta de experiencia y de una detallada planeación previa al monitoreo que incluya un estricto procedimiento de validación, que asegure la calidad tanto del procedimiento de monitoreo como también del análisis químico de las muestras (procedimiento que no se discutió en este trabajo) es lo que posiblemente provocó que no se pudieran determinar resultados concluyentes sobre la exactitud de estos muestreadores. En la siguiente sección se presentarán observaciones sobre esta campaña de monitoreo.

5.5 Observaciones sobre la campaña de monitoreo

Este trabajo de tesis se refiere únicamente al desarrollo de una metodología para estimar indicadores de precisión y exactitud de los muestreadores pasivos y no a la validación de la campaña de monitoreo, sin embargo en esta campaña de monitoreo que se utilizó como ejemplo de aplicación de la metodología propuesta se identificaron las siguientes observaciones con respecto a:

5.5.1 Muestreo

Se presentaron incertidumbres en la colocación de muestreadores, manejo de muestras de campo y blancos, debido a que no se contó en el momento del muestreo con un protocolo del manejo de los muestreadores pasivos, existen diferencias en la hora de inicio de muestreo, lo cual dificultó las comparaciones entre los datos de un mismo tipo de muestreo.

5.5.2 Blancos

En lo que respecta a los blancos, se concluyó que no presentan consistencia entre los valores de los datos de NO_x y de los NO₂.

Estos valores de blancos de campo, debieran ser similares entre sí e idealmente iguales a blancos de laboratorio bajo las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa. Hay que hacer notar que tampoco se contó con blancos de laboratorio contra los cuales se pudieran comparar estos blancos.

Los valores resultado del promedio de los blancos no contaminados, fueron altos comparados con los promedios de los diferentes tipos de muestreo, lo cual indica que posiblemente no se debieron exponer estos filtros, ni siquiera momentáneamente o que se sobre expusieron, por no envolverlos ni guardarlos adecuadamente.

5.5.3 Análisis químico de las muestras

El laboratorio que llevó a cabo los análisis de los muestreadores no proporcionó mediciones que corroboraran la calidad de sus análisis. Además, se desconoce si el análisis químico de las muestras se llevó a cabo en los límites de funcionamiento idóneo de los filtros.

Los valores de blanco de filtros no expuestos a NO_x, presentados como ejemplo por el laboratorio de análisis, para el cálculo de concentración, corresponden al 43% del valor muestreado. Esta situación indica que los blancos pudieran competir con los valores de campo.

Así mismo no se realizaron en el laboratorio pruebas de homologación de los equipos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

6. Conclusiones y Recomendaciones



En este capítulo se plantean algunas recomendaciones sobre la metodología de estimación de precisión y exactitud y sobre el muestreo pasivo; se concluye recomendándose el empleo de estos muestreadores previa verificación de su precisión y exactitud, utilizando la metodología propuesta.

6.1 Recomendaciones

Sobre la metodología de estimación: con la finalidad de que se obtengan resultados concluyentes respecto a la precisión y exactitud de los muestreadores se recomienda:

- Establecer un detallado diseño del experimento debido a que a cada diseño le corresponde una toma de información y un análisis estadístico específico.
- La planeación previa al monitoreo debe también incluir un estricto procedimiento de validación, que asegure la calidad tanto del procedimiento de monitoreo como del análisis químico de las muestras.
- Establecer pruebas de homologación en el laboratorio previas al muestreo en campo.
- En el caso de que los datos no proporcionen información concluyente de normalidad, se recomienda se consigan un mayor número de datos para garantizar normalidad y de no ser posible, se deberán manejar los datos con pruebas no paramétricas.

Sobre monitoreo pasivo: para asegurar la calidad del monitoreo con muestreadores pasivos, deberán tomarse en cuenta las siguientes recomendaciones específicas:

- Marcado adecuado de duplicados para su identificación.
- Elaboración de protocolo paso a paso. En el caso del monitoreo de la ZMCG la empresa que surtió estos muestreadores y los analizaron, no fue capaz de facilitar el protocolo previo a la campaña de monitoreo.
- El total de muestras de blancos deben ser por lo menos un 10% del total de las muestras de campo (Ulrich, 1997).
- Es necesario tener los datos de las mediciones de los blancos de laboratorio y los resultados de los blancos sin exponerlos al ambiente, con el fin de garantizar la precisión en la información colectada.
- Es muy importante tomar en cuenta las fechas de caducidad de los muestreadores, es decir deben de llevarse a cabo los muestreos y análisis de las muestras dentro de los límites de tiempo que marcan los fabricantes.
- Para disminuir problemas analíticos y de tiempo de caducidad se recomienda implementar y establecer las metodologías de análisis de estos muestreadores, en laboratorios en nuestro país, de manera que los análisis se puedan llevar a cabo en el mismo lugar en el que se realiza la campaña de muestreo.

6.2 Conclusiones

Hay que reiterar que la metodología sugerida en esta tesis es útil siempre que se ajuste el análisis estadístico al procedimiento de toma de datos. Es decir, hay que anteponer el hecho de que la metodología será útil acorde con el orden que le determine el diseño del experimento y recomendar que al diseñar un experimento se decida si va a ser aleatorio o bloqueado.

Los estudios sobre monitoreo pasivo muestran que este tipo de instrumentos presentan alta precisión por la reproductibilidad de sus mediciones y alta exactitud por la correlación con monitores automáticos. En el estudio de aplicación de la metodología, se presentaron problemas de manejo de los filtros, fallas en el aseguramiento de calidad de la campaña, problemas analíticos e incertidumbre en el diseño del experimento. Sin embargo hay que tomar en cuenta que el ejemplo presentado fue el primer estudio de monitoreo de óxidos de nitrógeno ambientales utilizando monitores pasivos, en México el cual se llevó a cabo con escasos recursos.

Si se toma como válida la información acerca de que el diseño del experimento estuvo bloqueado por día, se podría concluir en base a los resultados estadísticos de este trabajo, apoyados en otras experiencias (UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994), que la metodología de muestreo empleada es útil, ya que refleja la concentración real a la que se expone la población en general a nivel de piso, en comparación con los datos recolectados por los monitores ambientales.

En la campaña de monitoreo que se utilizó de ejemplo para aplicar la metodología así como en otras a nivel mundial (Lee et al. 1993b, Moriske, 1998), se muestra que los niveles de óxidos de nitrógeno monitoreados durante el muestreo personal, generalmente son más altos que los que reportan los muestreadores fijos, lo cual presenta la necesidad urgente de muestreos personales, ya que existe un sector de la población que está expuesta a concentraciones mucho más elevadas que las que se esperarían.

De esta manera, se argumenta que la eficiencia de los muestreadores pasivos, radica en la evaluación directa de exposiciones microambientales, como se refleja en las concentraciones más elevadas de NO_x y NO_2 en autobuses y personales, en comparación con las concentraciones provenientes de las estaciones fijas.

Con base en el planteamiento anterior se podría afirmar que, la técnica de muestreo pasivo garantiza bajo protocolo estricto, una aproximación a las verdaderas dosis de exposición personal en un ambiente determinado, sin embargo se necesitan llevar a cabo nuevas campañas de validación de estos instrumentos en la República Mexicana, y de instrumentos similares como los Tubos de Palmes, de manera que se garantice la precisión y exactitud de los mismos bajo estas condiciones climáticas.

La metodología para estimar la precisión y exactitud de los muestreadores pasivos, propuesta en esta tesis, es una herramienta fundamental en el procedimiento de validación que se requerirá para difundir el uso de este tipo de instrumentos.



7. Bibliografía



En este capítulo se presentan al lector las referencias bibliográficas.

- ❖ 40 CFR, 1994. Code of Federal Regulations, Parts 50 and 58. Protection of the Environment. National Archives and Records Administration. July 1, 1994. Washing, D.C
- ❖ Albert L., López-Moreno S. y Flores J. Diccionario de la contaminación. México: Centro de Ecología y Desarrollo, A. C. 1994.
- ❖ Alegre M. y Bronillet I. Seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, ECO/IMP/GDF, 1997.
- ❖ Baird C. Environment Chemistry. Editorial W.H. Freeman and Company. New York, 1995.
- ❖ Berglund M., Vahter M. and Bylin G. Measurement of Personal Exposure to NO₂ in Sweden - Evaluation of a Passive Sampler. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, Vol.2, No.3, U.S.A. 1992.
- ❖ Berlin A., Brown R.H. and Saunders K.J. Diffusive Sampling. An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring. Symposium, Luxembourg, September 22-26, 1986, (CEC 10555EN). London: Royal Society of Chemistry. ISBN 0-85186-343-4. 1987.
- ❖ Blake R.D. and Rowland F.S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. Science Vol. 269, p 953-956, 1995.
- ❖ Brown. R. H., Charlton J. and Saunders K.J. The Development of an Improved Diffusive Sampler. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42: 865-869. 1981.
- ❖ Brown. R. H. The Use of Diffusive Samplers for Monitoring of Ambient Air. Position paper on their environmental potential and the need for further research, IUPAC Commission on Atmospheric Chemistry Pure and Appl. Chem. 65: 1859-1874. 1993.
- ❖ Camacho C y Estrada G. Evaluación de estrategias de control de emisiones de óxidos de nitrógeno en la zona metropolitana de la Ciudad de México, Tesis UAM, 1998.
- ❖ Chow J., 1997. Seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, ECO/IMP/GDF, 1997.
- ❖ Cortez-Lugo M., Romieu I., Palazuelos-Rendón E., Hernández-Avila M. Estudio de Validación y Reproducibilidad de Monitores Pasivos a Ozono. Salud Pública de México, Vol. 37, No. 3. Mayo - Junio, 1995.
- ❖ Damji KS and Richters A. Reduction of T lymphocyte subpopulations following acute exposure to 4 ppm nitrogen dioxide. Env Research 1989; 49:217-224.
- ❖ EC, 1997. Directorate General XI. Environment, Nuclear Safety and Civil Protection. Directorate D.- Environment. quality and natural resources. XI.D.3- Air quality, urban environment, noise, transport, energy. Brussels: European Communities Commission, 1997.
- ❖ ECSI, 1998. Environmental California State Information. Sept. 1998.
- ❖ Elliot, S., Blake D.R., Rowland, F.S., Lu, R., Brown, M.J., Williams, M., Russell, A.G., Bossert, J.E., Streit, G.E., Ruiz-Santoyo M.E., Guzman, F., Porch, W.M., Mc Nair, L.A., Kenyash, J., Kao, C.J., Turco, R.P., and Eichinger, W.E.. "Ventilation of liquefied petroleum gas components from the Valley of Mexico", J. Geophys. Res., 102, 21197 - 21207, 1997.
- ❖ EPA, 1973. Air Pollution Engineering Manual. U.S. Environmental Protection Agency, office of Air and Water Programs. Research Triangle Park, N.C.

- ❖ EPA, 1995. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Washington, D.C. Vol. IV y V, 1995.
- ❖ EPA, 1997. Reporte EPA, 1997. Dirección electrónica <http://www.epa.gov/noxpg.html> y <http://www.epa.gov/oar/aqtrnd97/brochure/no2.html>
- ❖ EPA, 1999. Información sobre NOx Dirección electrónica <http://www.epa.gov/ebtpages/polairponitrogenoxidesnox.html>
- ❖ GDF, 1999. Anexo Estadístico, Segundo Informe del Gobierno del Distrito Federal, 1999.
- ❖ Gobierno del Estado de Jalisco, 1997. SEMARNAP. Secretaría de Salud. Programa para el Mejoramiento de la Calidad del Aire en la Zona Metropolitana de Guadalajara 1997-2001. México, D.F. Marzo, 1997.
- ❖ Gonzalez E. Seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, ECO/IMP/GDF, 1997.
- ❖ Gutiérrez J. H., Romieu I., Corey G. y Fortoul T. Contaminación del aire riesgos para la salud. UNAM/OPS. Editorial El Manual Moderno, S. A. de C. V. 1997.
- ❖ Harvard School of Public Health. Protocols for Ozone Measurement Using the Ogawa Passive Sampler. Exposure Assessment and Engineering, Department of Environmental Health; Boston, MA; April 28, 1992.
- ❖ Hasselblad V, Eddy DM, Kotchmar DJ. Synthesis of environmental evidence: nitrogen dioxide epidemiological studies. J Air Waste Mang Ass (5): 662-71. 1992.
- ❖ Hernández F. y Ortiz E. Application of photochemical trajectory model to evaluate ozone formation by atmospheric concentrations and emissions of propane and butane in Mexico City Metropolitan Zone. Mol. Eng. (2000), Volume Date 1999, 8(4), 447-458. CODEN: MOLEEV; ISSN: 0925-5125.
- ❖ IMP, 1993a. Estudio Global de la Calidad del aire en la Ciudad de México (EGCA) <http://lib-www.lanl.gov/pubs/mexico.htm>. IMP en colaboración con Laboratorio Nacional de los Alamos, México, 1991 – 1993.
- ❖ IMP, 1993b. Aplicación de un modelo de receptores en el estudio de la contaminación atmosférica en la Ciudad de México. Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Ciencias del Ambiente. Diciembre de 1993.
- ❖ INE, 1997. Primer Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas 1996. Instituto Nacional de Ecología, Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA). México, 1997.
- ❖ INE, 1998. Segundo Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas 1997. Instituto Nacional de Ecología, Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA). México, 1998.
- ❖ INEGI, 1995. Anuario Estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 1995. Instituto nacional de Estadística, Geografía e Informática, México 1995.
- ❖ Koutrakis, Wolfson, Bunyaviroch, Froehlich, Hirano y Mulik. Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. Department of Environmental Health; Boston. MA. Analytical Chemistry, 1993.

- ❖ Lahmann. E. Determination and Evaluation of Ambient Air Quality. Manual of Ambient Air Quality Control in Germany. Published by The Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, 1992.
- ❖ Laskus L. Seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, ECO/IMP/GDF, 1997.
- ❖ Lee K., Yanagisawa Y., Spengler J.D. and Billick I.H. Wind Velocity Effects on Sampling Rate of NO₂ Badge. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, Vol.2, No.2, U.S.A. 1992.
- ❖ Lee et al, 1993a. Lee K., Yanagisawa Y., Spengler J.D., Özkaynak H. and Billick I.H.: Sampling Rate Evaluation of NO₂ Badge: (I) In Indoor Environments. Indoor Air 1993, Vol.3. Denmark.
- ❖ Lee et al, 1993b. Lee K., Yanagisawa Y., Spengler J.D., Özkaynak H. and Billick I.H.: Sampling Rate Evaluation for NO₂ Badge: (II) In Personal Monitoring. Environment International, U.S.A., Vol.19, 1993.
- ❖ Martínez A.P. y Romieu I. Introducción al monitoreo atmosférico. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud OPS/OMS. GTZ y DDF. México, 1997.
- ❖ Mendenhall W. y Sincich T. Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencia. Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A. Cuarta edición México, 1997.
- ❖ Meneses G. F., Hernández A. M., Ortiz V. E., Martínez B. A. P., Olaya C. P. y García F. B. Campaña de Monitoreo del Perfil de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) y la Determinación de las relaciones COV/NO_x en la Zona Metropolitana de Guadalajara. Instituto Nacional de Salud Pública (INSP), Centro de Investigación en Salud Poblacional, Dirección de Ciencias Ambientales. Informe Final, 1997.
- ❖ Molina M. Cambio climático global y la contaminación atmosférica regional. Tercer Simposio de Contaminación Atmosférica. México. Febrero 1999.
- ❖ Morioka H.J., Schöndube M., Ebert G., Menk G., Seifert B., Abraham H.J. Measurements of NO₂ Concentrations in the Air Using Passive Palmes Samplers. Part.2. Gefahrstoffe Reinhaltung del Luft (Air Quality Control), Vol.56, 1996. Berlin, Germany.
- ❖ Moriske H. J., Schöndube M., Ebert G., Menk G., Seifert B., Abraham H.J. Measurements of NO₂ Concentrations in the Air Using Passive Palmes Samplers. Part.2. Gefahrstoffe Reinhaltung del Luft (Air Quality Control), Vol.56, Berlin, Germany; 1996.
- ❖ Moriske H. J. Comunicación personal, 1997.
- ❖ Moriske H. J. Use of Passive Samplers for Measuring Nitrogen Dioxide in Developing and Developed Countries. 11th. World Clean Air and Environment Congress. Durban South Africa, 1998.
- ❖ Moriske H. J. Comunicación personal. 1999.
- ❖ Morrow P. W. Toxicological data on NO_x: an overview. Journal of Toxicology and Environmental Health 1984, 13:205-227.
- ❖ Neas L. M., Dockery D. W., Ware J. H., Spengler J. D., Speizer F. E., Ferris B. G. Jr. Association of indoor nitrogen dioxide with respiratory symptoms and pulmonary function in children. Am J Epidemiol 1991, 134:204-219.

- ❖ NILU, 1999. Norsk Institutt for Luftforskning. Dirección electrónica <http://www.nilu.no/>
- ❖ NPS, 1999. National Park Service. Gaseous Pollutant Monitoring. Dirección electrónica <http://www2.nature.nps.gov/ard/gas/index.htm>
- ❖ Ogawa, 1998. NO – NO₂ Simultaneous Sampling Protocol, using Ogawa Sampler. Ogawa & Company, USA, Inc. 1998.
- ❖ OPS, 1978. Organización Panamericana de la Salud. Diseño de Programas de Vigilancia del Aire para Zonas Urbanas e Industriales. Publicación Científica # 371, Washington, E.U.A., 1978.
- ❖ Palmes E. D., Gunnison A. F., DiMattio J. and Tomczyk C. Personal Sampler for Nitrogen Dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 37: 570-577. 1976.
- ❖ ProAire, 1996. Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995 – 2000. Departamento del Distrito Federal. Gobierno del Estado de México. Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. Secretaría de Salud. México, 1996.
- ❖ Quick et al, 1993a. Quick C. R. Jr., F. L. Archuleta, D. E., Hof, J. J. Tiee, R. R. Karl Jr., W. E. Eichinger, D. B. Holtkamp, L. L. Tellier, "Final Report of the Mexico City 1991 Lidar Measurement Campaign," Los Alamos National Laboratory report LA-UR-93-2921. 1993.
- ❖ Quick et al, 1993b. Quick C. R. Jr., R. L. Martinez, J. J. Tiee, W. Buttler, W. E. Eichinger, D. B. Holtkamp, L. L. Tellier, C. Lebeda., "Final Report of the Mexico City 1992 Lidar Measurements Campaign." Los Alamos National Laboratory report LA-UR-93-3657. 1993.
- ❖ RAMA, 1999: Comunicación personal. Bases de datos de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana de Guadalajara. Guadalajara, 1999.
- ❖ Rivera Nava F. y A. Seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, ECO/IMP/GDF, 1997.
- ❖ Ruiz M.E., Gerner K., Barbiaux M., "First Results of the HC-Speciation in Mexico City" en 86th A&WMA Annual Meeting and Exhibition, ed. A&WMA, pág. 1993.
- ❖ Ruiz M. E., Arriaga J. L., y García I., "Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la Ciudad de México Mediante el Uso de Sistemas Ópticos y Métodos Convencionales", *Atmósfera*, 9, pág. 119 - 135, 1996.
- ❖ Ruiz M. E., Ortiz, E., y Hernández F., "Atmospheric Chemistry of the LPG Components", en 5th Chemical Congress of North America, MEXICO, 1997.
- ❖ Ruiz-Suárez J.C., Ruiz -Suárez L. G., Gay C., Castro T., Montero M., Eidels-Dubovoi S. y Muhila A. Photolytic rates for NO₂, O₃ and HCHO in the atmosphere of México City. *Atmospheric Environment*. 27A(3), 427-430. 1993.
- ❖ Saito K. Using a Passive Sampler for Environmental Air Pollution Studies. Nitrogen Oxides and Ozone. Seminario CENICA, 1998.
- ❖ Saldiva P. H., Pope C. A. III, Schwartz J, Dockery D. W., Lichtenfelds A. I., Saige J. M., Barone I., Bohm G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a time series study in Sao Paulo, Brazil. *Arch Environ Health* 1995, 50:159-163.
- ❖ Scheeren B. A., Santis F. de, Allegrini I. and Heeres P. Monitoring SO₂ with Passive Samplers: A Laboratory Evaluation of Na₂CO₃ and Triethanolamine as Absorbing Media. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 56, U.S.A. 1994.

- ❖ SKC, 1993. Comprehensive Catalog and Sampling Guide. SKC West Inc. 1993.
- ❖ Speizer F. E., Ferris B. Jr., Bishop Y. M., Spengler J. Respiratory disease rates and pulmonary function in children associated with NO₂ exposure in active normal children. *Am Rev Resp Dis* 1980; 121:3-10.
- ❖ Statistica for Windows vers. 4.5 a. Copyright Sta. Soft. Inc. 1993.
- ❖ TLVs, 1987. Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1987 – 1988. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati Ohio.
- ❖ Treitman R. D., Ryan P. B., Harlos D. P., Soczek M. L., Yanagisawa Y., Spengler J. D. and Billick I. H. Sampling and Analysis of Nitrogen Dioxide and Repirable Particles in the Indoor Environment. Standard Technical Publication 1052. ASTM (American Society for Testing and Materials). U.S.A., 1990.
- ❖ Ullrich D. Guideline and practical advice for the use of passive sampler to determine ambient air quality. Institute for Water, Soil and Air Hygiene of the Federal Environmental Agency. Berlin, Germany, 1997.
- ❖ UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994. Methodology Review Handbooks. United Nations Environment Program, Nairobi, 1994 :
 - Vol.1.- Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring.
 - Vol.2.- Primary Standard Calibration Methods and Network Intercalibrations for Air Quality Monitoring.
 - Vol.3.- Measurement of Suspended Particulate Matter in Ambient Air.
 - Vol. 4. "Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality". WHO/EOS/94.4, UNEP/GEMS/94.A.5, UNEP Nairobi.
- ❖ VDI 2449, 1995. Verein Deutscher Ingenieure. Prüfkriterien von Messverfahren. Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission). Februar, 1995.
- ❖ Vega R. E., Apam M. D., Carmona M. R., Valencia R. E. y Ruiz F. H. Efectos de los componentes del gas licuado en la acumulación de ozono en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México "Modelos de receptores". Número GCA-96020, Informe técnico final, Junio, 1996.
- ❖ Vega R. E., Mugica A. V., Carmona M. R., Valencia R. E. y Ruiz H. Determinación de la contribución de diferentes fuentes de emisión de hidrocarburos no metánicos en la ZMCM con la aplicación del modelo CMB. Memorias del IV Congreso Interamericano Sobre el Medio Ambiente - CIMA '97, en Caracas, Venezuela. Diciembre de 1997.
- ❖ Vega R. E., Mugica A. V., Carmona M. R. y Valencia R. E. Comparing Contribution Of Different NMHC Sources Using a Receptor Model and Emission Inventory In Mexico City. Memorias del congreso Air Pollution VI, en San Francisco, California. Julio 1999.
- ❖ WHO/EURO, 1987. Air Quality Guidelines for Europe. Copenhagen WHO Regional Publications. 1987. (European Series, No. 23).
- ❖ Yanagisawa Y. and Nishimura H. A Badge Type Personal Sampler for Measurement of Personal Exposure to NO₂ and NO in Ambient Air. Department of Chemical Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan. *Environment International*, U.S.A., Vol. 8. 1982.



Anexos



Anexo 1 Metodologías de muestreo pasivo para diferentes especies gaseosas contaminantes.

CONTAMINANTE	METODOLOGÍA	ANÁLISIS	COMENTARIOS	LÍMITES DE DETECCIÓN
NO ₂	Método de Tubo de Palmes. Método de Yanagisawa y Nishimura.* Método modificado de Amaya-Sugiura* Método de Cadoff y Hodgeson.* Método de Lewis y Mulik.* Método de Ferm.* Método Ogawa.	Espectrofotometría Espectrofotometría Espectrofotometría Espectrofotometría Cromatografía de iones Espectrofotometría Espectrofotometría	La cromatografía de iones es costosa, también mide sulfatos.	200 ppb h* 66 ppb h* 34 ppb h* 10 ppb h* 25 ppb h* 15 ppb h*
NO	Método de Yanagisawa y Nishimura, usando como oxidante a CrO ₃ . Método Ogawa.	Espectrofotometría Espectrofotometría	Agente oxidante tóxico e inestable.	66 ppb h*
CO	Método que utiliza una Zeolita sólida (TENAX), como adsorbente.*	Desorción térmica, cromatografía de gases con detector de ionización de flama, después de la conversión a metano.	Está metodología no presenta efectos por factores ambientales como velocidad del viento, temperatura y humedad relativa.	30 a 1600 ppm h

* Para mayor información sobre estas metodologías habrá que consultar las referencias bibliográficas: Berglund et al, 1992, Lee et al, 1993a y b, Morioka et al, 1986, Palmes et al, 1978, Yanagisawa and Nishimura, 1982, o el volumen 4 de UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994.

* Límite de detección inferior en partes por billón hora.

CUADRO ANEXO 1 (CONTINUACIÓN)

CONTAMINANTE	METODOLOGÍA	ANÁLISIS	COMENTARIOS	LÍMITES DE DETECCIÓN
O ₃	Método desarrollado por Monn y Hangartner.	Espectrofotometría	La reacción es sensible a la luz.	400 ppb h ^a
	Método de Grosjean y Hisham basado en el colorante carmin Indigo. *	Reflectancia	Se pueden realizar en el sitio, mediciones directas.	
	Método basado en la oxidación de nitritos a nitratos, Método de Ogawa. *	Cromatografía de iones	Mediciones realizadas con este método han sido comparadas con las llevadas a cabo con monitores automáticos.	
	Método de oxidación de Yoduro de potasio. *	Espectrofotometría	No le afectan los cambios de humedad y temperatura.	

* Para mayor información sobre estas metodologías habrá que consultar las referencias bibliográficas: Harvard School of Public Health, 1992, o el volumen 4 de UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994.
^a Límite de detección inferior en partes por billón hora.

CUADRO ANEXO 1 (CONTINUACIÓN)

CONTAMINANTE	METODOLOGÍA	ANÁLISIS	COMENTARIOS
SO ₂	Método colorimétrico de West-Gaeke o de Tetracloromercurato.	Espectrofotometría (Pararosanilina)	Inestabilidad de la muestra y problemas con su disposición.
	Método de Hangartner, utilizando tubos de difusión de Palmes, con una mezcla de trietanolamina/glicol como reactivo.*	Espectrofotometría (Pararosanilina)	No se obtiene concordancia adecuada con otros métodos de medición.
	Método de Hargreaves y Atkins, utilizando tubos de Palmes e Hidróxido de Potasio y glicerol como reactivos.*	Espectrofotometría	Técnica de análisis sensible al pH, por lo que se recomienda cromatografía de iones.
	Método de Fern, utilizando un filtro impregnado con carbonato de sodio y glicerina como reactivos.*	Cromatografía de iones	Metodología comúnmente usada en ciudades urbanas y estudios de fondo en Suecia.
	Método que utiliza como reactivos a TEA (Trietanolamina) y carbonato de sodio.*	Método de Thorin después de intercambio iónico	
NMVOC.**	Método de adsorción utilizando Tenax como adsorbente.*	Desorción térmica GC-ECD, GC-PID.***	El adsorbente Tenax es muy inestable. Las metodologías aquí mencionadas son las que utilizan los adsorbentes más comúnmente usados, sin embargo, la selección del adsorbente más apropiado dependerá de la especie o rango de especies que se quieran muestrear.
	Método de adsorción utilizando Porapak como adsorbente.*	Desorción térmica GC-FID.***	
	Método de adsorción utilizando carbón como adsorbente (3M).*	Desorción con solvente GC-FID, ECD.***	

* Para mayor información sobre estas metodologías habrá que consultar las referencias bibliográficas: Scheeren et al, 1994, o el volumen 4 de UNEP/WHO, GEMS/AIR, 1994.

** NMVOC: Compuestos orgánicos volátiles no-metano

*** GC: Cromatografía de gases. ECD: Detección de captura de electrones. PID: Detector de Fotoionización. FID: Detector de ionización de Flama.

Anexo 2 Protocolo y recomendaciones para muestreo de NO-NO₂ utilizando el muestreador pasivo Ogawa (Ogawa, 1998).

<p>PREPARACIÓN</p>	<p>Los filtros de fibra de vidrio ya preparados de Ogawa y Co., pueden venir ya montados en el muestreador o en paquetes dentro de viales de vidrio, fechados con el día en que fueron recubiertos. Se recomienda:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ almacenarlos dentro de su vial a temperatura de 25°C. ➤ abrirlos solamente en medio ambiente libre de NOx o en la "caja de guantes". ➤ para el aseguramiento de la calidad un conjunto de blancos⁸ de cada paquete deberá analizarse, previo al muestreo. ➤ filtros no expuestos deberán transportarse de noche. ➤ deberá protegerse los filtros de contacto directo con gotas de agua y de exposición directa al sol. ➤ los filtros envejecen por lo que deben de utilizarse y analizarse preferentemente dentro de las 4 semanas subsiguientes a su recubrimiento. Refrigerados duran hasta 90 días, pero ya expuestos se recomienda que sean analizados en menos de 14 días. ➤ todas las partes del muestreador deberán estar lavadas con agua ultrapurificada y secas antes de ensamblarlas. ➤ se etiquetarán tanto el clip de cada muestreador como los viales de campo.
<p>ENSAMBLE</p>	<p>La maniobra consiste en introducir en el cilindro del muestreador a cada lado una malla de acero inoxidable, un filtro, otra malla y una tapa de difusión, ver figura 4.6 del capítulo 4 de esta tesis:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ todas las partes del muestreador y los instrumentos de ensamble deberán estar en la caja de guantes. ➤ todas las maniobras de ensamble se llevarán a cabo en la misma o en un cuarto libre de NOx. ➤ hay que asegurarse, durante la colocación de las mallas y filtros que estos no se doblen ni dañen y que queden perfectamente planos. ➤ ensamblado el cuerpo, se le coloca su clip y se guarda en una bolsa y esta a su vez se introduce en una botella de almacenaje o vial color ámbar, etiquetada de igual manera que el clip. ➤ en caso de que el muestreador sea transportado por vía aérea, deberá asegurarse la tapa del vial con cinta adhesiva.
<p>COLOCACIÓN</p>	<p>Puede colocarse en interiores o exteriores y para muestreos de calidad del aire o de exposición personal:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ el sitio se seleccionará cuidando que la cara del muestreador tenga un flujo de aire sin restricciones. ➤ no deberá colocarse cerca de fuentes de óxidos de nitrógeno. ➤ para muestreos de exposición, deberá colocarse cerca de la zona de inhalación: preferentemente en la orilla del cuello de la camisa. ➤ se recomienda una cubierta contra lluvia para evitar efectos por condiciones climáticas. ➤ mantenga las muestras secas durante la exposición. ➤ deberá anotarse, antes de sacar de la botella y colocar el muestreador, el lugar de muestreo, condiciones climáticas, fecha y hora. ➤ de igual manera al finalizar el muestreo se guardará el muestreador en su bolsa y después en su botella y se anotará, fecha, hora, y comentarios respecto al clima, apariencia del muestreador, etc.. ➤ se debe colocar a un mínimo de 1 a 1.5 m del piso y a 30 cm de cualquier superficie vertical.

⁸ Blanco: Muestra que carece del compuesto de interés y se utiliza como referencia en análisis ambientales.

<p>DESENSAMBLAJE Y CONSERVACIÓN DE LA MUESTRA</p>	<p>Consiste en sacar las bolsas de las botellas de almacenamiento y colocarlas dentro de la "caja de guantes". En esta se sacarán los muestreadores de las bolsas y se desarmarán paso a paso, siguiendo el proceso inverso del ensamble, sacando los filtros y colocando cada filtro de cada muestreador en un vial:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ todas las partes del muestreador y los instrumentos de desensamble deberán estar en la caja de guantes. ➤ todas las maniobras de desensamble se llevarán a cabo en la misma. ➤ remover la etiqueta del clip, ya que se le separó del cuerpo del muestreador y colocar etiquetas iguales a cada vial donde se colocarán los filtros, usando viales separados para NO₂ y NOx, ➤ no tocar la superficie plana de la tapa de difusión al quitarla, ➤ para sacar los filtros y las mallas ladee el cuerpo del muestreador de manera que estos resbalen al exterior, impidiendo que caigan fuera del mismo. Saque primero el filtro de un lado y luego el del otro, ➤ coloque el filtro en un vial que contiene 8 ml de agua. En caso de que el filtro no entre fácilmente dóblelo utilizando un par de pinzas previamente lavadas, muévalo ocasionalmente durante 30 min. ➤ guarde los viales, (cada uno contienen los pares de mallas y filtro de cada lado del muestreador) en la obscuridad a 4°C hasta su análisis, ➤ en el caso de que se manden a analizar al extranjero, se deberán colocar los muestreadores sin desensamblar, cada uno en su vial sellado con cinta para que no se bote la tapa, en bolsa de plástico y después en cajas aisladas que minimicen los cambios de temperatura y que contengan en el fondo una cama de carbón activado, el cual deberá estar aislado de los viales.
<p>BLANCOS</p>	<p>En cada paquete de filtros existe conversión de nitrito a nitrato sin que se haya expuesto. Debido a esto las muestras de campo necesitan ser corregidas por medio de un blanco. Esta conversión depende del manejo y envejecimiento del filtro, por lo cual si el paquete se divide para ser usado en diferentes tiempos de muestreo o de análisis; los blancos deberán dividirse para cada subgrupo:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ se recomienda un mínimo de 5% de blancos de campo y ➤ hasta 10% de blancos para obtener promedio de correcciones por blanco para los análisis de cromatografía de iones (Ulrich, 1997).
<p>ANÁLISIS</p>	<p>Tanto las mallas como los filtros de celulosa se colocan en viales de vidrio que contengan 8 ml de agua. Cada filtro con sus respectivas mallas en un vial. Ahí permanecen 30 minutos durante los cuales se les agita ocasionalmente. Después de este tiempo se refrigeran a 2-6°C adicionándoles Sulfanilamida y NEDA para que se desarrolle el color, se agita rápidamente y se mantienen refrigerados por otros 30 min. A continuación se estabilizan a temperatura ambiente por 20 min. y se determina la cantidad de color producido por la reacción por medio del espectrofotómetro a una longitud de onda de 545 nm.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Se recomienda que se manden los filtros a analizar a un laboratorio especializado.

Anexo 3 Coeficientes de conversión para diferentes temperaturas y humedades relativas. muestreador Ogawa de NO - NO₂ (Ogawa, 1998)

TEMPERATURA (°c)	HUMEDAD (%)	COEFICIENTES DE CONVERSIÓN	
		α NO	α NO ₂
1	60	58	76
2	60	58	74
3	60	58	73
4	60	58	72
5	60	58	71
6	60	58	70
7	60	58	69
8	60	58	68
9	60	58	67
10	60	58	66
11	60	58	66
12	60	58	65
13	60	58	64
14	60	58	63
15	70	60	60
16	70	60	59
17	70	60	58
18	70	60	58
19	70	60	57
20	70	60	56
21	70	60	56
22	70	60	55
23	70	60	55
24	70	60	54
25	80	63	51
26	80	63	51
27	80	63	50
28	80	63	50
29	80	63	49
30	80	63	49
31	80	63	48
32	80	63	48
33	80	63	48
34	80	63	47
35	80	63	47

Anexo 4 Cálculos para determinar la precisión

Coefficiente de correlación: duplicados de NOx y NO₂
 Concentraciones en ppb corregidas por blancos (1.51 y 0.31), humedad y temperatura

Tipo de Muestreo	Fecha	NOx	Dup.	NO ₂	Dup.	NO ₂	Dup.
FIJO	01/22/98	117.88	98.91	51.41	52.81	51.41	52.81
FIJO	01/25/98	95.32	93.46	39.56	45.33	39.56	45.33
FIJO	01/27/98	91.53	96.60	46.75	41.71	46.75	41.71
FIJO	01/29/98	59.69	58.23	23.02	23.47	23.02	23.47
PERSONAL	01/27/98	89.83	83.71	30.25	37.13	30.25	37.13
AUTOBUSES	01/21/98	524.09	518.23	114.17	116.96	114.17	116.96
AUTOBUSES	01/25/98	376.27	319.99	95.21	82.87	95.21	82.87
AUTOBUSES	01/28/98	369.93	326.84	77.25	76.84	77.25	76.84
AUTOBUSES	01/30/98	300.48	283.91	81.10	36.63		

Coefficiente de Correlación

0.99

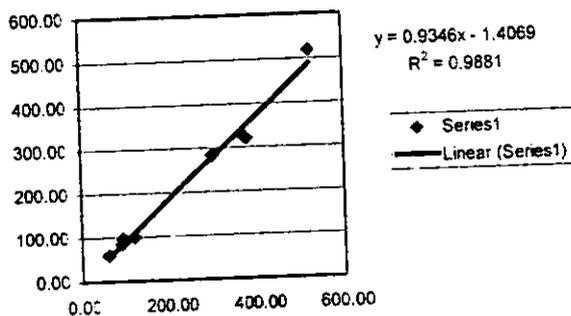
0.86

Eliminando la última pareja de datos de los NO₂ el coeficiente de correlación sería:

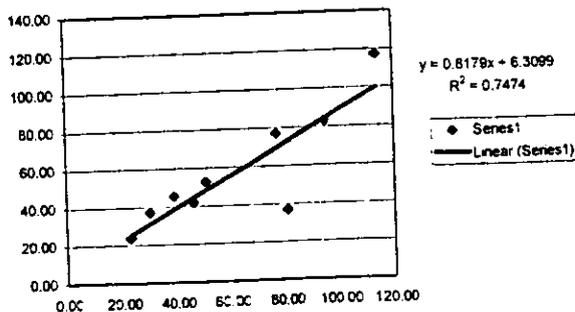
0.98

Lineas de regresión y ecuaciones de predicción de mínimos cuadrados

Datos de NOx y sus duplicados



Datos de NO₂ y sus duplicados



Método de mínimos cuadrados
 Cálculos adicionales para comprobar que existe una correlación lineal entre los datos de los NOx y sus duplicados.

Prueba de hipótesis sobre la pendiente de la recta de regresión										
NOx - duplicados										
Ho: $\beta_1 \text{ est} = 1$										
$\beta_1 \text{ est} =$	0.9345785		$\beta_0 \text{ est} =$	-1.408921416						
$\beta_1 \text{ est} =$	0.9345785									
	X	Y	Yest	XY	X ²	Y-Yest	(Y-Yest) ²	(X-Xp)	(Y-Yp)	(X-Xp)(Y-Yp)
	117.88	98.01	108.76	11660.31	13896.44	-9.85	97.02	-107.12	-109.96	11779.11
	95.32	93.46	87.88	8908.40	9085.80	5.78	33.43	-129.68	-115.42	14967.78
	91.53	96.60	84.13	8841.33	8377.33	12.46	155.36	-133.48	-112.28	14986.45
	59.69	58.23	54.38	3475.55	3562.60	3.85	14.85	-165.32	-150.65	24904.27
	89.83	83.71	82.55	7519.80	8070.03	1.16	1.34	-135.17	-125.17	16918.88
	524.09	518.23	488.40	271601.63	274673.00	29.83	890.04	299.09	309.36	92525.18
	376.27	319.99	350.24	120400.33	141577.02	-30.28	915.55	151.26	111.11	16806.99
	369.93	326.84	344.32	120910.05	136849.46	-17.48	305.52	144.93	117.97	17096.97
	300.48	283.91	279.42	85311.97	90290.93	4.50	20.21	75.48	75.04	5664.03
	2025.03	1879.88	1879.88	638629.37	686382.60	SSE =	2433.316		SSxy =	215649.67
promedio	225.00	208.88	208.88			SSE =	2433.316131			
desvest	160.12	150.55				s ² = SSE/(n-2)	347.6165902			
desvest corr	169.83	159.68				s =	18.64447881			
varianza	26638.4	22663.9				s (beta est) =	0.038813584			
varianza corr	28843.2	25496.9				t =	-1.685531088	Ho, beta est = 1,		
n	9	9				0.025 =	2.368	si cumple		
grados libert	8	8								
SS	230745.38	203974.86								

Método de mínimos cuadrados
Cálculos adicionales para comprobar que existe una correlación lineal entre los datos de los NO₂ y sus duplicados.

Prueba de hipótesis sobre la pendiente de la recta de regresión NO ₂ - duplicados										
H ₀ : $\beta_1 \text{ est} = 1$										
$\beta_1 \text{ est} = 0.81786$										
$\beta_0 \text{ est} = 6.3099348$										
	X	Y	Yest	XY	X ²	Y-Yest	(Y-Yest) ²	(X-Xp)	(Y-Yp)	(X-Xp)(Y-Yp)
	51.41	52.81	48.36	2714.96	2642.88	4.46	19.86	-10.67	-4.27	45.59
	39.56	45.33	38.66	1793.19	1564.64	6.67	44.52	-22.52	-11.75	264.65
	46.75	41.71	44.54	1949.86	2185.56	-2.84	8.04	-15.33	-15.37	235.70
	23.07	23.47	25.14	540.35	529.96	-1.67	2.77	-39.06	-33.61	1312.81
	30.25	37.13	31.05	1123.03	915.06	6.07	36.90	-31.83	-19.96	835.28
	114.17	116.96	99.89	13353.39	13035.45	17.27	298.28	52.09	59.87	3119.03
	95.21	82.87	84.18	7889.30	9064.30	-1.31	1.72	33.13	25.78	854.07
	77.25	76.84	69.49	5936.53	5968.20	7.35	54.05	15.17	19.76	299.86
	81.10	36.63	72.64	2970.69	6577.96	-36.01	1297.00	19.02	-20.45	-389.14
	558.72	513.74	513.74	38271.30	42484.01	SSE=	1763.147		SSxy=	6377.83
promedio	62.08	57.08	57.08				1763.147			
desvest	29.44	27.85			$s^2 = SSE/(n-2)$	$s^2 =$	251.87815			
desvest corr	31.22	29.54				$s =$	15.870669			
varianza	866.5	776.5				$s \beta_1 \text{ est} =$	0.1797203			
varianza corr	974.8	872.4				$t =$	-1.013488	H ₀ : $\beta_1 \text{ corr}$		
						$t_{0.025} =$	2.365	si cumple		
n	9	9								
grados libert	8	8								
SS	7798.23	6979.29								

Cálculo de variabilidad (Procedimiento ECSI): duplicados de NO_x y NO₂
 Concentraciones en ppb corregidas por blancos (1.51 y 0.31), humedad y temperatura

$$V_s = 2(100 \frac{s}{m})$$

en donde:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (d_i)^2}{2n}$$

Tipo de Muestreo	Fecha	NO _x	Dup.	Diferencias	Cuadrados	NO ₂	Dup.	Diferencias	Cuadrados
FIJO	01/22/98	117.88	98.91	18.97	359.83	51.41	52.81	-1.40	1.97
FIJO	01/25/98	95.32	93.46	1.86	3.46	39.56	45.33	-5.78	33.38
FIJO	01/27/98	91.53	96.60	-5.07	25.70	46.75	41.71	5.04	25.42
FIJO	01/29/98	59.69	58.23	1.46	2.13	23.02	23.47	-0.45	0.20
PERSONAL	01/27/98	89.83	83.71	6.12	37.52	30.25	37.13	-6.88	47.27
AUTOBUSES	01/21/98	524.09	518.23	5.86	34.34	114.17	116.96	-2.78	7.75
AUTOBUSES	01/25/98	376.27	319.99	56.28	3167.55	95.21	82.87	12.34	152.32
AUTOBUSES	01/28/98	369.93	326.84	43.09	1856.53	77.25	76.84	0.41	0.17
AUTOBUSES	01/30/98	300.48	283.91	16.57	274.56	81.10	36.63	44.48	1978.18
Coeficiente de Correlación				0.99	5761.61		0.86		2246.65
					320.09				124.81
					17.89				11.17
s					216.94	62.08	57.08		59.58
Promedio de concentración				225.00	208.88				57.50
<u>Variabilidad del sistema Procedimiento ECSI</u>					16.49				

Eliminando a la última pareja de autobuses de NO₂, la variabilidad del sistema baja a:

NO ₂	Dup.	Diferencias	Cuadrados
51.41	52.81	-1.40	1.97
39.56	45.33	-5.78	33.38
46.75	41.71	5.04	25.42
23.02	23.47	-0.45	0.20
30.25	37.13	-6.88	47.27
114.17	116.96	-2.78	7.75
95.21	82.87	12.34	152.32
77.25	76.84	0.41	0.17

Coeficiente de Correlación 0.98 268.47

14.92

3.86

s 59.67

Promedio de concentración 59.70 59.64

Variabilidad del sistema Procedimiento ECSI 12.94

Cálculo de reproductibilidad (Procedimiento VDI 2449, 1995): duplicados de NOx y NO₂
 Concentraciones en ppb corregidas por blancos (1.51 y 0.31), humedad y temperatura.

$$d_i = x_i - y_i$$

el valor medio de d :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$

y la desviación estándar:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

El estadístico de prueba t_d , que se compararía con el valor crítico t_{α} , estaría dado entonces por

$$t_d = \frac{\bar{d}}{s_d} \cdot \sqrt{n}$$

Tipo de Muestreo	Fecha	NOx	Dup.	Diferencias d _i	comprobar	NO2	Dup.	Diferencias d _i
FIJO	01/22/98	117.88	98.91	18.97	8.0776191	51.41	52.81	-1.40
FIJO	01/25/98	95.32	93.46	1.86	203.51436	39.56	45.33	-5.78
FIJO	01/27/98	91.53	96.60	-5.07	449.28743	46.75	41.71	5.04
FIJO	01/29/98	59.69	58.23	1.46	215.16852	23.02	23.47	-0.45
PERSONAL	01/27/95	89.83	83.71	6.12	100.03914	30.25	37.13	-6.88
AUTOBUSES	01/21/98	524.09	518.232	5.86	105.40324	114.17	116.96	-2.78
AUTOBUSES	01/25/98	376.27	319.986	55.28	1612.3465	95.21	82.87	12.34
AUTOBUSES	01/28/98	369.93	326.844	43.09	726.8672	77.25	76.84	0.41
AUTOBUSES	01/30/98	300.48	283.915	16.57	0.1960812	81.10	36.63	44.48
Comprobación				16.13	20.678794			5.00
Promedio (d)				16.13	3420.9001			15.90
sd				20.68	20.678794			0.94
td				2.34				1.86
t _{t=0.1, 0.95}				1.86				1.86
t _{t=0.1, 0.99}				2.896				

$t_{t=0.1, 0.95} > t_d$ en el caso de los NO₂ por lo que no se pueden establecer diferencias para las bases de NO₂.

$t_{t=0.1, 0.99} > t_d > t_{t=0.1, 0.95}$ en el caso de los NOx por lo que hay diferencias probables

Anexo 5 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas)

Coefficiente de correlación, pruebas F y t.

Concentraciones en ppb corregidas por blancos (1.51 y 0.31), humedad y temperatura y con limpieza de datos (se eliminaron los datos RAMA con 14 horas, correspondientes a los números de identificación: 6, 14, 22, 30 y 38).

Número de identificación	NOx RAMA (ppb)	NOx fijo (ppb)
1	88.5	64.40
2	115.3	104.06
3	127.1	70.83
4	113.5	118.78
5	123.5	116.41
7	63.5	59.69
8	58.4	81.24
9	55.7	121.32
10	114.1	184.17
11	75.6	95.32
12	129.5	212.64
13	152	237.49
15	107.3	106.26
16	111	108.63
17	62	82.08
18	87.8	92.92
19	59.4	77.01
20	71.8	59.63
21	129.8	91.53
23	47.2	44.12
24	42.1	64.36
25	111.5	119.11
26	187.4	143.11
27	98.3	67.81
28	178.8	154.58
29	172.4	119.59
31	97.4	104.03
32	97.6	85.89
33	99.5	116.88
34	99.6	117.86
35	81.2	79.75
36	135.2	127.64
37	144.3	119.24
39	66	38.28
40	65.5	44.15
	101.99	103.74

NO ₂ RAMA (ppb)	NO ₂ fijo (ppb)
61.2	35.75
65.4	38.95
61.6	29.55
58.1	53.50
58.1	45.38
41.1	23.02
38.9	20.89
35.8	41.88
39.3	55.25
41.7	39.56
49.3	56.39
48.6	65.60
58.2	38.42
68.3	46.38
42	37.78
47.9	34.19
39.7	25.03
41.4	35.28
66.4	46.75
30.7	23.11
30	22.75
46.8	45.45
53.5	46.59
49.7	40.69
56	47.64
61	46.44
49.4	37.47
47	39.61
53.1	43.73
58	51.41
47.4	38.89
51.5	43.79
75.9	57.76
38.4	1.77
43.3	21.74
50.13	39.38

Coefficiente de correlación: 0.66

Prueba F: $s_1^2 = 37.364673$, $s_2^2 = 1396.1188$, $s_1^2 = 44.199016$, $s_2^2 = 1953.553$, $F_p = 1.3992742$, $F_{p, crítica} = 1.69$

F crítica > Fp para ambos casos por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las varianzas.

Prueba t: Sin 40.924759 , Z1-Z2 1.74 , tp 4.1833 , 4.1833 , 1674.8359 , 11.876559 , 141.05266 , 10.75

t crítica, $t_{crítica} = 1.67$, t crítica > tp para el caso de los NOx por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las medias de bases de datos RAMA y las del muestreo pasivo de NOx.

t crítica, $t_{crítica} = 9.232$, tp > t crítica, $t_{crítica} = 9.232$ por lo que entre las bases de datos de NO₂ de la Rama y los muestreadores pasivos, existen marcadas diferencias.

Anexo 6 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas Paramétricas con bloqueo).

Pruebas F y t con bloqueo por estación.

Promedios por bloques de cada estación, con limpieza de datos; eliminando los datos que corresponden a 14 horas.

Estación	NOx RAMA (ppb)	NOx fijos (ppb)	NO ₂ RAMA (ppb)	NO ₂ fijos (ppb)
AGUILAS	98.54	87.91	54.91	35.29
CENTRO	106.45	152.26	48.74	49.07
OBLATOS	71.44	73.09	42.59	32.13
TLAQUEPAQUE	134.77	113.45	51.91	43.41
VALLARTA	98.75	91.98	52.51	37.01

Promedio: 101.95 103.74 50.13 39.38

Coefficiente de correlación: 0.56

Prueba F: 22.63868055 30.72768 4.759154 6.8011361

S_{1,2} 512.5098571 944.1901 22.64955 46.255452

S² 1.842287 2.0422238

F de prueba = Fp =

n₁ = n₂ = 5 5.39 5.39

F_{crítica} = F_{7, 4, 0.95} =

F_{crítica} > F de prueba para ambos casos por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las varianzas.

Prueba t:

n₁ = n₂ = 5 728.35 34.452502

S_m 26.98796 5.8696253

Z₁-Z₂ 1.74 10.75

1.581139

t de prueba = tp = 0.102151 2.896337

t_{crítica} = t_{7, 0.95} = 1.86 1.86

t_{crítica} > t de prueba para el caso de los NOx por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las medias de bases de datos RAMA y las del muestreo pasivo de NOx.

t_{7, 0.999} = 2.896

t_{7, 0.999} = 4.501

t_{crítica}, 0.999 > t de prueba para los NO₂ > t_{crítica}, 0.999 por lo tanto existen diferencias significativas entre las bases de datos de NO₂ RAMA y NO₂ fijos.

El método alemán VDI 2449 permite la combinación de los datos de ambas bases siempre y cuando en ambas pruebas F y t no se tengan diferencias significativas, por lo tanto basándonos en ese criterio las bases de datos de muestreo de NOx, que provienen tanto del monitoreo RAMA como del muestreo pasivo, se podrán combinar como si fueran de la misma población.

Pruebas F y t con bloqueo por día.
 Promedios por bloques de cada día; eliminando los datos del día 28 por pérdida de datos RAMA.

Fecha de inicio	NOx RAMA (ppb)	NOx fijos (ppb)	NO ₂ RAMA (ppb)	NO ₂ fijos (ppb)
21/01/98	83.44	100.76	47.78	40.52
22/01/98	120.84	128.43	52.82	45.68
25/01/98	88.32	78.14	48.02	34.74
26/01/98	125.76	134.65	51.26	47.32
27/01/98	144.4	136.85	62.00	52.39
29/01/98	76.28	70.48	43.56	24.76
30/01/98	74.92	76.85	45.50	30.27

Promedio: 101.99 103.74 50.13 39.38
 Coeficiente de correlación: 0.94 0.89

Prueba F:
 $S_{1,2}$ 27.81996816 29.311 6.1099 9.9287
 S^2 773.9506286 859.15 37.331 98.579
 F de prueba = $F_p =$ 31.01 2.6407

$n_1 = n_2 = 7$
 $t_{crítica} = F_{r=0.5; 0.95} =$ 4.28 4.28

F crítica. 0.95 > F de prueba para ambos casos por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre sus varianzas.

Prueba t:
 $n_1 = n_2 = 7$ 816.55 67.955
 S_m 28.575 8.2435
 $Z_1 - Z_2$ 1.74 10.75
 1.8708
 t de prueba = $t_p =$ 0.142 2.4401

$t_{crítica} = t_{r=n_1+n_2-2=12, 0.95} =$ 1.782 1.782

t crítica. 0.95 > t de prueba para el caso de los NOx por lo tanto no se pueden establecer diferencias entre las medias de bases de datos RAMA y las del muestreo pasivo de NOx.

$t_{crítica} = t_{r=n_1+n_2-2=12, 0.99} =$ 2.681

t crítica. 0.99 > t de prueba para los NO₂ > t crítica. 0.95, por lo tanto existen probables diferencias entre las bases de datos de NO₂RAMA y NO₂fijos.

El método alemán VDI 2449 permite la combinación de los datos de ambas bases siempre y cuando en ambas pruebas F y t no se tengan diferencias significativas, por lo tanto basándonos en ese criterio ambas bases se podrán combinar como si fueran de la misma población, tanto en el caso de los NOx como en el caso de los NO₂.

Anexo 7 Cálculos para determinar la exactitud (Pruebas No Paramétricas).

Pruebas de Friedman para las bases de datos de los NOx:

PRUEBA DE FRIEDMAN CON BLOQUEO POR ESTACIÓN
 Promedios por bloques de cada estación con limpieza de datos.
 Eliminando los datos que tenían 14 horas por pérdida de datos RAMA

k=2
 n=5
 nk=10
 f=grados de libertad = k - 1 = 1

Ho = las dos muestras pertenecen a la misma población
 H₁ = las muestras pertenecen a diferentes poblaciones

Estación	NOx RAMA (ppb)	Rango	NOx fijos (ppb)	Rango
AGUILAS	98.54	2	87.91	1
CENTRO	106.46	1	152.26	2
OBLATOS	71.44	1	73.09	2
TLAQUEPAQUE	134.77	2	113.45	1
VALLARTA	98.76	2	91.98	1

Suma de "Rangos" (R _j)	8	7
R _j ²	64	49
12SumR _j ² /nk(k+1)		45.2
3n(k+1)		45
Fr = [12SumR _j ² /nk(k+1)] - 3n(k+1)		0.2
χ ² , 0.95, con 1 grado de libertad =		3.84

Fr < χ², 0.95 por lo tanto se acepta la Ho

PRUEBA DE FRIEDMAN CON BLOQUEO POR DÍA
 Promedios por bloques de cada día con limpieza de datos.
 Eliminando los datos del día 28 por pérdida de datos RAMA

k=2
 n=7
 nk=14
 f=grados de libertad = k - 1 = 1

Ho = las dos muestras pertenecen a la misma población
 H₁ = las muestras pertenecen a diferentes poblaciones

Fecha de inicio	NOx RAMA (ppb)	Rango	NOx fijos (ppb)	Rango
21/01/98	83.44	1	100.76	2
22/01/98	120.84	1	128.43	2
25/01/98	88.32	2	78.14	1
26/01/98	125.76	1	134.65	2
27/01/98	144.4	2	136.85	1
29/01/98	76.28	2	70.48	1
30/01/98	74.92	1	76.85	2

Suma de "Rangos" (R _j)	10	11
R _j ²	100	121
12SumR _j ² /nk(k+1)		63.14
3n(k+1)		63.1429
Fr = [12SumR _j ² /nk(k+1)] - 3n(k+1)		0.14288
χ ² , 0.95, con 1 grado de libertad =		3.84

Fr < χ², 0.95 por lo tanto se acepta la Ho

Pruebas de Friedman para las bases de datos de los NO₂:

PRUEBA DE FRIEDMAN CON BLOQUEO POR ESTACIÓN

Promedios por bloques de cada estación con limpieza de datos.
Eliminando los datos que tenían 14 horas por pérdida de datos RAMA

$k=2$

$n=5$

$nk=10$

$f = \text{grados de libertad} = k - 1 = 1$

H_0 = las dos muestras pertenecen a la misma población

H_1 = las muestras pertenecen a diferentes poblaciones

Estación	NO ₂ RAMA (ppb)	Rango	NO ₂ fijos (ppb)	Rango
AGUILAS	54.91	2	35.29	1
CENTRO	48.74	1	49.07	2
OBLATOS	42.59	2	32.13	1
TLAQUEPAQUE	51.91	2	43.41	1
VALLARTA	52.51	2	37.01	1

Suma de "Rangos" (R _j)	9	6
R _j ²	81	36
12SumR _j ² /nk(k+1)		46.8
3n(k+1)		45
Fr = [12SumR _j ² /nk(k+1)] - 3n(k+1)		<u>1.8</u>
χ^2 , 0.95, con 1 grado de libertad =		<u>3.84</u>

$Fr < \chi^2$, 0.95 por lo tanto se acepta la Ho

PRUEBA DE FRIEDMAN CON BLOQUEO POR DÍA

Promedios por bloques de cada día con limpieza de datos.
Eliminando los datos del día 28 por pérdida de datos RAMA

$k=2$

$n=7$

$nk=14$

$f = \text{grados de libertad} = k - 1 = 1$

H_0 = las dos muestras pertenecen a la misma población

H_1 = las muestras pertenecen a diferentes poblaciones

Fecha de inicio	NO ₂ RAMA (ppb)	Rango	NO ₂ fijos (ppb)	Rango
21/01/98	47.78	2	40.52	1
22/01/98	52.82	2	45.68	1
25/01/98	48.02	2	34.74	1
26/01/98	51.26	2	47.32	1
27/01/98	62.00	2	52.39	1
29/01/98	43.56	2	24.76	1
30/01/98	45.50	2	30.27	1

Suma de "Rangos" (R _j)	14	7
R _j ²	196	49
12SumR _j ² /nk(k+1)		70
3n(k+1)		63
Fr = [12SumR _j ² /nk(k+1)] - 3n(k+1)		<u>7</u>
χ^2 , 0.95, con 1 grado de libertad =		<u>3.84</u>
χ^2 , 0.975, con 1 grado de libertad =		<u>5.02</u>
$Fr > \chi^2$, 0.975 por lo tanto se rechaza la Ho		

Pruebas de Wilcoxon para las bases de datos de los NOx:

PRUEBA DE WILCOXON CON BLOQUEO POR ESTACIÓN
 Promedios por bloques de cada estación con limpieza de datos.
 Eliminando los datos que tenían 14 horas por pérdida de datos RAMA.

k=2

n=5

H₀ = las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas

H₁ = una de las distribuciones de probabilidad de las muestras está desplazada a la derecha o a la izquierda de la otra

Estación	NOx RAMA (ppb)	NOx fijos (ppb)	Diferencia	Rango
AGUILAS	98.54	87.91	10.63	3
CENTRO	106.46	152.26	-45.80	5
OBLATOS	71.44	73.09	-1.65	4
TLAQUEPÁQUE	134.77	113.45	21.33	4
VALLARTA	98.76	91.98	6.78	2
				9

Suma de Rangos positivos = T+

Suma de Rangos negativos = T-

Para n=5, T_{crítica} = 1

Región de rechazo T- ó T+ < T_{crítica}

Por lo tanto no se puede rechazar la H₀

PRUEBA DE WILCOXON CON BLOQUEO POR DÍA
 Promedios por bloques de cada día con limpieza de datos.
 Eliminando los datos del día 28 por pérdida de datos RAMA

k=2

n=7

H₀ = las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas

H₁ = una de las distribuciones de probabilidad de las muestras está desplazada a la derecha o a la izquierda de la otra

Fecha de inicio	NOx RAMA (ppb)	NOx fijos (ppb)	Diferencia	Rango
21/01/98	83.44	100.76	-17.32	7
22/01/98	120.84	128.43	-7.59	4
25/01/98	88.32	78.14	10.18	6
26/01/98	125.76	134.65	-8.89	5
27/01/98	144.4	136.85	7.55	3
29/01/98	76.28	70.48	5.80	2
30/01/98	74.92	76.85	-1.93	7

Suma de Rangos positivos = T+

Suma de Rangos negativos = T-

Para n=7, T_{crítica} = 4

Región de rechazo T- ó T+ < T_{crítica}

Por lo tanto no se puede rechazar la H₀

Pruebas de Wilcoxon para las bases de datos de los NO₂:

PRUEBA DE WILCOXON CON BLOQUEO POR ESTACIÓN

Promedios por bloques de cada estación con limpieza de datos.
Eliminando los datos que tenían 14 horas por pérdida de datos RAMA.

k=2

n=5

H₀ = las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas

H₁ = una de las distribuciones de probabilidad de las muestras está desplazada a la derecha o a la izquierda de la otra

Estación	NO ₂ RAMA (ppb)	NO ₂ fijos (ppb)	Diferencia	Rango
AGUILAS	54.91	35.29	19.62	5
CENTRO	48.74	49.07	-0.32	1
OBLATOS	42.59	32.13	10.46	3
TLAQUEPAQUE	51.91	43.41	8.50	2
VALLARTA	52.51	37.01	15.50	4

Suma de Rangos positivos = T+

Suma de Rangos negativos = T-

14
1

Para n=5, T_{crítica} = 1

Región de rechazo T- ó T+ < T_{crítica}

T- es igual a T crítica por lo tanto se rechaza la H₀

PRUEBA DE WILCOXON CON BLOQUEO POR DÍA

Promedios por bloques de cada día con limpieza de datos.
Eliminando los datos del día 28 por pérdida de datos RAMA

k=2

n=7

H₀ = las distribuciones de probabilidad de las dos muestras son idénticas

H₁ = una de las distribuciones de probabilidad de las muestras está desplazada a la derecha o a la izquierda de la otra

Fecha de inicio	NO ₂ RAMA (ppb)	NO ₂ fijos (ppb)	Diferencia	Rango
21/01/98	47.78	40.52	7.26	3
22/01/98	52.82	45.68	7.14	2
25/01/98	48.02	34.74	13.28	5
26/01/98	51.26	47.32	3.94	1
27/01/98	62.00	52.39	9.61	4
29/01/98	43.56	24.76	18.80	7
30/01/98	45.50	30.27	15.23	6

Suma de Rangos positivos = T+

Suma de Rangos negativos = T-

Para n=7, T_{crítica} = 4

Región de rechazo T- ó T+ < T_{crítica}

T- es menor que T crítica por lo tanto se rechaza la H₀

28
0