

03095
6



Universidad Nacional Autónoma de México

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Posgrado en Ciencias de la Tierra

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE MUESTREO Y DE
ANÁLISIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN AIRE AMBIENTE:
MATERIA PARTICULADA Y FASE GAS**

T E S I S

que para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA DE LA ATMÓSFERA)

presenta

MARÍA DE LOS ANGELES TERESA LIMÓN SÁNCHEZ

**Tutor: Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez
Co-Tutor: Dr. José Luis Arriaga Colina**

Marzo 2003

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

Esta tesis fue una colaboración del departamento de Físicoquímica de la Atmósfera del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM y del Laboratorio de Química de la Atmósfera del Instituto Mexicano del Petróleo. Bajo la tutoría del Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez (CCA) y el Dr. José Luis Arriaga Colina (IMP).

TESIS CON
FALLA DE COPIADO

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la licencia y la beca para realizar mis estudios doctorales.

A la Fundación Miguel Alemán

Al proyecto R1-500.4-CONACyT

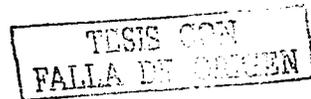
Al proyecto MIT-CAM

Al proyecto D.00888-IMP

A mis tutores y asesores: Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez, Dr. José Luis Arriaga Colina, M. C. Armando Báez Pedrajo, Dr. Darrel Baumgardner, Dr. Rigoberto Longoria Ramírez, Dr. Fernando García García, Dr. Javier Miranda Martín del Campo y Dr. Michael Grutter de la Mora por su tiempo, dedicación y consejos.

Al personal de CCA e IMP por el apoyo recibido.

A las personas que de una u otra forma colaboraron en la realización de este trabajo: M. en C. Sergio Escalona Segura, M. en C. Bertha Eugenia Mar Morales, M. en C. José Manuel Hernández Solís y L. P. Enedina Domínguez Rodríguez.



DEDICATORIAS

A mis padres:

Guillermo Limón Vázquez y María del Carmen Sánchez de Limón porque sin importar las circunstancias, el momento o la distancia siempre han estado conmigo incondicionalmente. Porque son lo mejor que he tenido en mi vida.

A mis hermanos y abuelita:

Martha Alicia

Gustavo

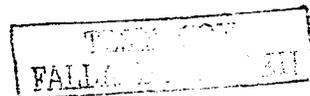
Irma

Guillermo Gerardo

Sra. María del Pilar Ramos González

por el apoyo que me han brindado y por lo que ha sido nuestra familia.

A José Luis porque con su cariño me ha impulsado a hacer mejor las cosas, porque me ha motivado a crecer, pero sobre todo porque ha sido mi gran amor.



A mis sobrinos:

Gustavo Guillermo

Pamela Gerardine

Jorge Octavio

Abril Getsemani

porque algún día los vea así.

A mis compañeros y amigos de CCA e IMP:

con quienes compartí momentos de risa, esfuerzo y trabajo.

TESIS CON
FALLA DE CENSURA

CUENTO

En verdad os digo

Todas las personas interesadas en que el camello pase por el ojo de la aguja deben inscribir su nombre en la lista de patrocinadores del experimento Niklaus.

Desprendido de un grupo de sabios mortíferos, de esos que manipulan el uranio, el cobalto y el hidrógeno, Arpad Niklaus deriva sus investigaciones actuales a un fin caritativo y radicalmente humanitario: la salvación del alma de los ricos.

Propone un plan científico para desintegrar un camello y hacerlo que pase en chorro de electrones por el ojo de una aguja. Un aparato receptor (muy semejante en principio a la pantalla de televisión) organizará los electrones en átomos, los átomos en moléculas y las moléculas en células, reconstruyendo inmediatamente el camello según su esquema primitivo. Niklaus ya logró cambiar de sitio, sin tocarla, una gota de agua pesada. También ha podido evaluar, hasta donde le permite la discreción de la materia, la energía cuántica que dispara una pezuña de camello. Nos parece inútil abrumar aquí al lector con esa cifra astronómica.

La única dificultad sería en que tropieza el profesor Niklaus es la carencia de una planta atómica propia. Tales instalaciones, extensas como ciudades, son increíblemente caras. Pero un comité especial se ocupa ya en solventar el problema económico mediante una colecta universal. Las primeras aportaciones, todavía un poco tímidas, sirven para costear la edición de millares de folletos, bonos y prospectos explicativos, así como para asegurar al profesor Niklaus el



modesto salario que permite proseguir sus cálculos e investigaciones teóricas, en tanto se edifican los inmensos laboratorios.

En la hora presente, el comité solo cuenta con el camello y la aguja. Como las sociedades protectoras de animales aprueban el proyecto, que es inofensivo y hasta saludable para cualquier camello (Niklaus habla de una probable regeneración de todas las células), los parques zoológicos del país han ofrecido una verdadera caravana. Nueva York no ha vacilado en exponer su famosísimo dromedario blanco.

Por lo que toca a la aguja, Arpad Niklaus se muestra muy orgulloso, y la considera piedra angular de la experiencia. No es una aguja cualquiera, sino un maravilloso objeto dado a luz por su laborioso talento. A primera vista podría ser confundida con una aguja común y corriente. La señora Niklaus, dando muestra de fino humor, se complace en zurcir con ella la ropa de su marido. Pero su valor es infinito. Está hecha de un portentoso metal todavía no clasificado, cuyo símbolo químico, apenas insinuado por Niklaus, parece dar a entender que se trata de un cuerpo compuesto exclusivamente de isótopos de níquel. Esta sustancia misteriosa ha dado mucho que pensar a los hombres de ciencia. No ha faltado quien sostenga la hipótesis risible de un osmio sintético o un molibdeno aberrante, o quien se atreva a proclamar públicamente las palabras de un profesor envidioso que aseguró haber reconocido el metal de Niklaus bajo la forma de pequeñísimos grumos cristalinos enquistados en densas masas de siderita. Lo que se sabe a ciencia cierta es que la aguja de Niklaus puede resistir la fricción de un chorro de electrones a velocidad ultracósmica.

En una de esas explicaciones tan gratas a los abstrusos matemáticos, el profesor Niklaus compara el camello en su tránsito con un hilo de araña. Nos dice que si aprovechamos ese hilo para tejer una tela, nos haría falta todo el espacio sideral para extenderla, y que las estrellas visibles e invisibles quedarían ahí prendidas como briznas de rocío. La madeja en cuestión mide millones de años luz, y Niklaus ofrece devanarla en unos tres quintos de segundo.

Como puede verse, el proyecto es del todo viable y hasta diríamos que peca de científico. Cuenta ya con la simpatía y el apoyo moral (todavía no confirmado oficialmente) de la Liga Interplanetaria que preside en Londres el eminente Olaf Stapledon.

En vista de la natural expectación y ansiedad que ha provocado en todas partes la oferta de Niklaus, el comité manifiesta un especial interés llamando la atención a todos los poderosos de la Tierra, a fin de que no se dejen sorprender por los charlatanes que están pasando camellos muertos a través de sutiles orificios. Estos individuos, que no titubean al llamarse hombres de ciencia, son simples estafadores a caza de esperanzados incautos. Proceden de un modo sumamente vulgar, disolviendo el camello en soluciones cada vez más ligeras de ácido sulfúrico. Luego destilan el líquido por el ojo de la aguja, mediante una clepsidra de vapor, y creen haber realizado el milagro. Como puede verse, el experimento es inútil y de nada sirve financiarlo. El camello debe estar vivo antes y después del imposible traslado.

En vez de derretir toneladas de cirios y gastar el dinero en indescifrables obras de caridad, las personas interesadas en la vida eterna que posean un capital estorbooso deben patrocinar la desintegración del camello, que es científica, vistosa y en último término lucrativa. Hablar de generosidad en un caso semejante resulta del todo innecesario. Hay que cerrar los ojos y abrir la bolsa con amplitud, a sabiendas que todos los gastos serán cubiertos a prorrata. El premio será igual para todos los contribuyentes: lo que urge es aproximar lo más que sea posible la fecha de entrega.

El monto del capital necesario no podrá ser conocido hasta el imprevisible final, y el profesor Niklaus, con toda honestidad, se niega a trabajar con un presupuesto que no sea fundamentalmente elástico. Los suscriptores deben cubrir con paciencia y durante años sus cuotas de inversión. Hay necesidad de contratar millares de técnicos, gerentes y obreros. Deben fundarse subcomités regionales y nacionales. Y el estatuto del colegio de sucesores del profesor Niklaus, no tan

RAI

solo debe ser previsto, sino presupuesto en detalle, ya que la tentativa puede extenderse razonablemente durante varias generaciones. A este respecto no está de más señalar la edad propecta del sabio Niklaus.

Con todos los propósitos humanos, el experimento Niklaus ofrece dos probables resultados: el fracaso y el éxito. Además de simplificar el problema de la salvación personal, el éxito de Niklaus convertirá a los empresarios de tan mística experiencia en accionistas de una fabulosa compañía de transportes. Será muy fácil desarrollar la desintegración de los seres humanos de un modo práctico y económico. Los hombres del mañana viajarán a través de largas distancias, en un instante y sin peligro, disueltos en ráfagas electrónicas.

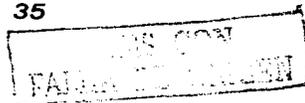
Pero la posibilidad de un fracaso es todavía más halagadora. Si Arpad Niklaus es un fabricante de quimeras y a su muerte le sigue toda una estirpe de impostores, su obra humanitaria no hará sino aumentar en grandeza, como una progresión geométrica, o como el tejido de pollo cultivado por Carrel. Nada impedirá que pase a la historia como el glorioso fundador de la desintegración universal de capitales. Y los ricos, empobrecidos en serie por las agitadoras inversiones, entrarán fácilmente al reino de los cielos por la puerta derecha (el ojo de la aguja), aunque el camello no pase.

Juan José Arreola

TESIS CON
FALLA DE SERVICIO

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN-ABSTRACT	1
I GENERALIDADES	6
I.1 Antecedentes, 8	
I.1.1 Mediciones en fase acuosa, 9	
I.1.2 Mediciones en fase gas, 12	
I.1.3 Mediciones en fase particulada, 13	
I.1.4 Trabajos previos en México, 16	
I.2 Objetivos y metas, 16	
II INTRODUCCIÓN	18
II.1 ¿Qué son los ácidos carboxílicos?, 19	
II.2 Propiedades fisicoquímicas, 19	
II.3 Mecanismos de formación, 22	
II.3.1 Formación natural, 22	
II.3.2 Oxidación de aldehídos, 24	
II.3.3 Oxidación de olefinas, 28	
II.4. Normas y daños a la salud, 32	
II.4.1 Ácido fórmico, 33	
II.4.2 Ácido acético, 35	
II.4.3 Ácido propiónico, 35	
II.5 Técnicas de muestreo e interferencias, 35	



II.5.1 Uso de burbujeadores o lavadores de gases, 37

II.5.2 Uso de cartuchos, 39

II.5.3 Uso de condensadores, 42

II.5.4 Uso de impactores, 44

II.5.5 Uso de despojadores, 44

II.5.6 Uso de filtros, 48

II.6 Técnicas analíticas, 53

II.6.1 Cromatografía de gases, 53

II.6.2 Cromatografía por exclusión de iones, 57

II.6.3 Cromatografía iónica, 58

II.6.4 Cromatografía de líquidos, 61

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

63

III.1 Análisis químico, 64

III.1.1 Condiciones de trabajo, 65

III.1.2 Validación de métodos, 67

III.2 Muestreo, 69

III.2.1 Sistema de muestreo, 69

III.2.2 Características de los sitios de muestreo, 73

III.2.3 Pruebas de eficiencia e identificación de interferencias, 74

III.3 Aplicación de los métodos de muestreo y análisis químico, 77

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

79

IV.1 Análisis químico, 80

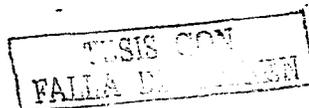
IV.1.1 Método Hamilton, 80

IV.1.2 Método Shodex, 82

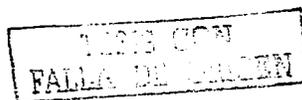
IV.1.3 Método capilar para aniones, 86

IV.1.4 Método capilar para cationes, 89

IV.2 Muestreo, 92

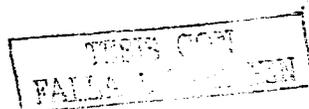


IV.2.1	Influencia de la radiación solar,	92
IV.2.2	Influencia de la duración del periodo de muestreo,	95
IV.2.3	Interferencias debidas a ozono,	96
IV.3	Aplicación de los métodos de muestreo y análisis,	102
IV.3.1	Campañas,	102
IV.3.2	Balance de masas,	116
IV.3.3	Prueba estadística,	121
V	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	125
V.I	Conclusiones,	126
V.II	Trabajo futuro,	130
VI	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	131
	APÉNDICES	151
A	Glosario,	152
B	Conversiones,	156
C	Material y equipo empleado,	157
D	Técnicas de preparación,	158
E	Claves de muestreo,	160
F	Formatos de campo y laboratorio,	161
G	Incertidumbre de las diferentes mediciones,	165
H	Rosas de vientos,	167
I	Prueba estadística usada en el análisis de datos,	169
J	Artículo,	174

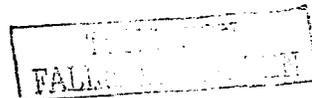


ÍNDICE DE TABLAS

- I.1. Concentración de ácidos carboxílicos en fase acuosa medida alrededor del mundo por diferentes investigadores en $\mu\text{mol/L}$, 10
- I.2. Concentración de ácidos carboxílicos en fase gas medida en diferentes partes del mundo en ppbV, 14
- I.3. Concentración de ácidos mono y dicarboxílicos en aerosoles colectados en diferentes ambientes del mundo en pptV, 15
- II.1. Estructura y nombre de los ácidos carboxílicos, 20
- II.2. Propiedades físicas y químicas, 20
- II.3. Constante de Henry en mol/kg atm y presión de vapor en mmHg a 298.15 K, 23
- II.4. Presión de vapor en función de la temperatura, 23
- II.5. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius ($k=C T^n e^{-D/T}$) para la reacción de aldehídos en fase gas con el radical OH, 26
- II.6. Fracción molar del biradical de Criegee encontrado en diferentes alquenos a temperatura ambiente y 760 mmHg, 31
- II.7. Constantes de velocidad a 298.15 K y parámetros de Arrhenius ($k=Ae^{-B/T}$) para la oxidación de olefinas por ozono en fase gas, 31
- II.8. Rendimiento de ácidos carboxílicos en la ozonólisis de alquenos, 32
- II.9. Normas de exposición laboral de ácidos carboxílicos en Estados Unidos, 33
- II.10. Norma NOM-010-STPS-1999, 33
- II.11. Interferencia de PAN en diferentes sistemas, 40
- II.12. Desviación estándar para el muestreo de Grosjean, 41
- II.13. Coeficientes de difusión en aire, 46
- II.14. Eficiencia de los despojadores anulares, 47

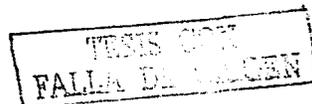


- II.15. Configuración de los portafiltros usados por Grosjean, 50
- II.16. Condiciones de análisis de ácidos carboxílicos por cromatografía de gases, 56
- II.17. Condiciones de análisis por cromatografía por exclusión de iones, 58
- II.18. Condiciones de análisis por cromatografía iónica, 60
- II.19. Condiciones experimentales para el análisis de ácidos carboxílicos por cromatografía de líquidos, 62
- III.1. Condiciones experimentales del método Hamilton, 66
- III.2. Condiciones experimentales del método Shodex, 66
- III.3. Condiciones experimentales del método capilar para aniones, 66
- III.4. Condiciones experimentales del método capilar para cationes, 67
- III.5. Membranas usadas en el muestreo, 72
- III.6. Características de muestreo, 78
- IV.1. Parámetros de linealidad: método Shodex, 85
- IV.2. Parámetros de precisión: método Shodex, 85
- IV.3. Límites de detección y cuantificación: método Shodex, 86
- IV.4. Parámetros de linealidad, método capilar para aniones, 88
- IV.5. Parámetros de precisión: método capilar para aniones, 89
- IV.6. Límite de detección y cuantificación de las diferentes especies, método capilar para aniones en solución acuosa y en aire a 298.15 K y 760 mmHg, 89
- IV.7. Parámetros de linealidad: método capilar para cationes, 91
- IV.8. Parámetros de precisión: método capilar para cationes, 92
- IV.9. Límites del método capilar para cationes en solución acuosa y en aire a 298.15 K y 760 mmHg, 92
- IV.10. Datos de la RAMA para la zona Noreste, 93
- IV.11. Concentración de ozono durante el experimento (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002), 98
- IV.12. Relación partícula/gas de ácidos carboxílicos cuantificados en el AMCM de 2001 a 2002, 110



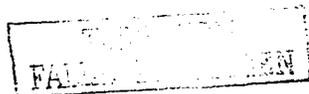
IV.13. Relación estadística de horarios diurno/nocturno de las muestras colectadas en 2001 y 2002, 122

IV.14. Relación estadística de las fases particulada/gas para los muestras colectadas en 2001 y 2002, 124

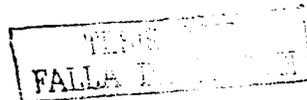


ÍNDICE DE FIGURAS

- III.1. Sistema de despojador anular, 70
- III.2. Tren de muestreo, 71
- III.3. Portafiltras de cuatro etapas, 72
- III.4. Plano del Área Metropolitana de la Ciudad de México, 75
- IV.1. Curva de calibración para HO₂ y HOAc: método Hamilton, 81
- IV.2. Cromatograma de un estándar: método Hamilton, 82
- IV.3. Cromatograma de un estándar: método Shodex, 83
- IV.4. Curva de linealidad: método Shodex, 84
- IV.5. Electroferograma para un estándar: método capilar para aniones, 87
- IV.6. Curva de linealidad: método capilar para aniones, 88
- IV.7. Electroferograma de un estándar: método capilar para cationes, 90
- IV.8. Curva de linealidad: método capilar para cationes, 91
- IV.9. Concentración de HO₂, experimento de influencia de radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 12:00 h y de 12:00 a 16:00 h (del 6 al 12 de noviembre de 2001), 93
- IV.10. Concentración de HOAc, experimento de influencia de radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 12:00 h y de 12:00 a 16:00 h (del 6 al 12 de noviembre de 2001), 94
- IV.11. Concentración de HOPr, experimento de influencia de radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 12:00 h y de 12:00 a 16:00 h (del 6 al 12 de noviembre de 2001), 94
- IV.12. Experimento de influencia la duración del periodo de muestreo: 2 h (del 4 al 12 de octubre de 2002), 97
- IV.13. Experimento de influencia la duración del periodo de muestreo: 4 h (del 4 al 12 de octubre de 2002), 97



- IV.14. Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOFo (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002), 100
- IV.15. Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOAc (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002), 100
- IV.16. Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOPr (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002), 101
- IV.17. Concentración de HOFo diurno de 06:00 a 18:00 h, 104
- IV.18. Concentración de HOFo nocturno de 18:00 a 06:00 h, 104
- IV.19. Concentración de HOAc diurno de 06:00 a 18:00 h, 105
- IV.20. Concentración de HOAc nocturno de 18:00 a 06:00 h, 105
- IV.21. Comparación de HOFo y HOAc en ambientes, lugares y temporadas diferentes en el mundo, 106
- IV.22. Concentración de HOPr diurno de 06:00 a 18:00 h, 108
- IV.23. Concentración de HOPr nocturno de 18:00 a 06:00 h, 108
- IV.24. Concentración del ion cloruro diurno de 06:00 a 18:00 h, 112
- IV.25. Concentración del ion cloruro nocturno de 18:00 a 06:00 h, 112
- IV.26. Concentración del ion sulfato diurno de 06:00 a 18:00 h, 113
- IV.27. Concentración del ion sulfato nocturno de 18:00 a 06:00 h, 113
- IV.28. Concentración del ion nitrato diurno de 06:00 a 18:00 h, 114
- IV.29. Concentración del ion nitrato nocturno de 18:00 a 06:00 h, 114
- IV.30. Concentración del ion amonio/amoniaco diurno de 06:00 a 18:00 h, 115
- IV.31. Concentración del ion amonio/amoniaco nocturno de 18:00 a 06:00 h, 115
- IV.32. Contribución de contaminantes cuantificados para La Merced 2001, 117
- IV.33. Contribución de contaminantes cuantificados para La Merced 2002, 117
- IV.34. Contribución de contaminantes cuantificados para Iztacala 2002, 118
- IV.35. Contribución de contaminantes cuantificados para Ciudad Universitaria 2002, 118
- IV.36. Contribución de los ácidos carboxílicos a la acidez atmosférica del AMCM, 119
- IV.37. Balance de masas del ion amonio para la campaña dos realizada en marzo de 2001, 120
- IV.38. Balance de masas del ion amonio para la campaña tres realizada en el periodo de enero a marzo de 2002, 120



ÍNDICE DE REACCIONES

- II.1. Mecanismos de reacción para la biosíntesis de ácido fórmico y acético, 25
- II.2. Oxidación de aldehídos en fase gas con el radical OH, 26
- II.3. Oxidación de aldehídos con el radical HO₂, 28
- II.4. Ozonólisis de olefinas, 29
- II.5. Reacción de Cannizaro, 40
- IV.1. Oxidación de óxido nítrico, 99
- IV.2. Formación de ácido propiónico a partir de benceno, 109

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN-ABSTRACT

FALL 1964

RESUMEN

Se presenta la implementación de dos métodos de análisis químico para ácidos carboxílicos vía cromatografía de líquidos con detección UV, denominados Hamilton y Shodex, que permiten cuantificar tres ácidos de bajo peso molecular tales como fórmico, acético y propiónico. Los experimentos de validación del método Shodex reflejan una buena linealidad en el intervalo comprendido entre 0.5 a 20 ppmV y límites de detección/cuantificación que hacen posible el análisis de muestras ambientales. El método Shodex es superior al método Hamilton en tiempo y costo de análisis así como en confiabilidad de resultados. Adicionalmente, se implementaron y validaron dos métodos para analizar iones inorgánicos por medio de electroforesis capilar con detección UV, los cuales arrojan buenos resultados. Estos métodos se usaron en el análisis de muestras ambientales colectadas en cuatro sitios del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM).

Por otro lado, se implementó un método de muestreo de ácidos carboxílicos en aire ambiente con ayuda del sistema de despojador anular-URG (SDA), el que además de capturar tres ácidos orgánicos permite colectar cuatro especies inorgánicas, todo esto de manera simultánea y por separado, en las fases particulada (fracción $PM_{2.5}$) y gas. Los experimentos de eficiencia de colecta de ácidos carboxílicos indican que el 100% de la muestra que entra al SDA es retenida en ambas fases, además no se detectaron interferencias positivas o negativas debidas a la duración del muestreo de 12 h o a la fotoxidación de sus precursores con ozono.

Por primera vez en México se midieron ácidos carboxílicos presentes en aire ambiente y, con base en la bibliografía este es el primer informe en el que se cuantifican por separado las fases particulada y gas, lo que permite determinar la distribución de fases de cada especie identificada. Los niveles de concentración de ácido fórmico y acético capturados en cuatro sitios, con diferente uso de suelo en el AMCM, indican que en fase particulada son mayores que lo medido en Los Angeles o São Paulo, mientras que en fase gas están del orden de lo reportado para ambientes urbanos, como: Boston, Tokio o São Paulo.



La cuantificación de amoniaco/ion amonio y los aniones cloruro sulfato y nitrato llevan a la explicación del fenómeno de evaporación de los ácidos orgánicos en el filtro de Teflon, así como realizar el balance de masas y conocer cuando el amoniaco se encuentra en forma de sal orgánica. La contribución de los tres ácidos carboxílicos a la concentración total de los contaminantes analizados está entre 19 y 35% y a la acidez atmosférica está entre 27 y 53%, dependiendo del uso de suelo del sitio seleccionado para el muestreo. Finalmente, la correlación de Mann-Whitney aplicada para relacionar los horarios diurno/nocturno y las fases particulada/gas indica que las poblaciones son diferentes, y refuerza la idea de la importancia de la contribución fotoquímica a la formación de ácidos orgánicos en el AMCM.

TESIS COM
FALLA EN EL LIBRO

ABSTRACT

The implementation of two methods to analyze carboxylic acids by liquid chromatography with UV detection is presented in this thesis, the methods called, Hamilton and Shodex, allowed to detect and quantify three low molecular weight organic acids namely, formic, acetic and propionic. The validation of the Shodex method showed a good linearity, this together with the detection/quantification limits, in the 0.5 to 20 ppmV concentration range, made possible the analysis of environmental samples. The Shodex method resulted to be superior to the Hamilton one, due to shorter analytical time, lower costs and better resolution. In addition to analyze inorganic ions, two more analytical methods were implemented and validated using capillary ion technique with indirect UV detection. These methods were applied to analyze environmental samples, collected in four sites of the Mexico City Metropolitan Area (MCMA).

Annular denuder system (ADS) methodology was set up to collect simultaneously, in separated media, carboxylic acids plus four inorganic species. The collection efficiency for organic acids, present in particulate ($PM_{2.5}$) and gas phases, indicated that 100% of the sample was trapped. The results of the photooxidation experiments, conducted to detect positive and negative artifacts were negligible during 12 hours of sampling periods.

For the first time ambiental carboxylic acids were measured in Mexico and according to the bibliography this is the first report in which particulate and gas phases were analyzed separately in order to determine the phase distribution to each identified specie.

The concentrations levels of formic and acetic acids found, in four sites of different characteristics of land use within the MCMA, indicate that in particulate phase they are higher than that measured by other authors in Los Angeles or São Paulo. On the other hand, the gas phase concentrations are as high as in urban atmospheres, similar to those reported to Boston, Tokyo or São Paulo.

The inorganic species ammonia, chlorite, sulfate and nitrate quantification leads to explain the evaporative phenomenon of the carboxylic acids in the Teflon filter. And the mass balance can predict when the ammonia is in the form of organic salt. The carboxylic acids contribution to the total concentration of the analyzed

FAO

pollutants is between 19 and 35%, and to the atmospheric acidity it is between 27 and 53%, according to the local emissions of the selected sampling sites. Finally, the statistical Mann-Whitney correlation applied to relate daytime to nighttime samples as well as particulate to gas phases indicates that the populations are different, therefore strengthen the knowledge about the role of the photochemical contribution to the production of carboxylic acids in the urban atmosphere of the MCMA.

TESIS CON
FALLA DE CUBRIR

CAPÍTULO I **GENERALIDADES**

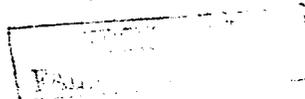


I GENERALIDADES

En los últimos años ha habido un creciente interés en identificar y cuantificar ácidos carboxílicos como constituyentes químicos de la troposfera. Varios artículos señalan que estas especies contribuyen a la precipitación ácida junto con los ácidos minerales fuertes. Los investigadores aceptan que ácidos orgánicos, particularmente fórmico y acético, pueden contribuir entre el 16 y 35% a la acidez libre en Estados Unidos. Además, se han detectado en regiones remotas alrededor del mundo, estimándose una contribución de hasta 65% a la acidez en algunas áreas como Australia (Ver Apéndice A).

Se han identificado ácidos orgánicos tanto en fase gas como en aerosoles marinos y urbanos, así como en niebla, nieve y lluvia, encontrándose que las posibles fuentes de estas especies incluyen: la emisión directa de actividades antropogénicas y biogénicas y la oxidación fotoquímica de sus precursores, tanto en fase gas como en acuosa. Asimismo, se ha postulado que las fuentes directas de ácidos carboxílicos son: escapes vehiculares, uso de combustibles para calentamiento doméstico e industrial, vegetación y emisiones oceánicas.

Las reacciones de olefinas con ozono son una importante fuente de ácidos orgánicos en fase gas, así como la oxidación de hidrocarburos no metánicos. En fase acuosa se ha observado que la ruta de oxidación de aldehidos para dar ácidos carboxílicos, que al evaporarse contribuyen a la presencia de ácidos orgánicos en fase gas. La descomposición fotoquímica del isopreno puede ser una importante fuente de ácido



fórmico, metacrílico y pirúvico en áreas remotas. Las emisiones biogénicas (directas y secundarias) de la vegetación son fuentes importantes de ácido fórmico y acético, particularmente en época de crecimiento de plantas.

Debido a la baja reactividad de los ácidos carboxílicos en fase gas, éstos son removidos lentamente de la atmósfera por reacciones fotoquímicas, provocando que sus únicos sumideros sean deposición seca y húmeda o ventilación hacia la troposfera.

Actualmente, la presencia de ácidos orgánicos en la atmósfera y su química ameritan una investigación detallada. La medición de ácidos carboxílicos en diferentes ambientes urbanos y rurales es necesaria para entender los ciclos de especies orgánicas presentes en la troposfera y para la predicción de mecanismos de oxidación fotoquímica de metano e hidrocarburos no metánicos.

I.1 Antecedentes

Se sabe que ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como fórmico y acético, se han encontrado en diferentes fases en la atmósfera, tales como: acuosa, gas y particulada. Estas especies se han detectado en niebla (Winiwarter, 1988; Post, 1991; Facchini, 1992), en nubes (Weathers, 1988; Murder, 1989; Lacaux, 1992a), en agua de lluvia (Lunde, 1977; Keene, 1983, 1984; Dayan, 1985; Linkens, 1987; Andreae, 1987, 1988; Sanhueza, 1989; Guillet, 1990; Servant, 1991; Durana, 1992; Kumar, 1993), en hielo y nieve (Legrand, 1988; Pierson, 1990; Maupetit, 1994; Legrand 1995), en fase gas (Dawson, 1980b; Farmer, 1982; Guiang, 1984; Andreae, 1987, 1988; Talbot, 1988, 1990, 1992; Puxbaum, 1988; Hartmann, 1989, 1991; Grosjean, 1989, 1992; Khwaja, 1995) y en materia particulada (Ketserodis, 1976; Cronn, 1977; Hanst, 1982; Ferek, 1983; Van Vaeck, 1985; Talbot, 1986; Andreae,



1987, 1988; Li, 1989; Sempéré, 1994). Estos trabajos abarcan una amplia gama de ambientes, como: marina, continental, urbana, rural y atmósferas remotas.

Debido a su bajo peso molecular y a su alta polaridad, los ácidos carboxílicos son solubles en agua lo que induce a pensar que estas especies, junto con los carbonilos son los mayores constituyentes del carbón orgánico total presente en niebla, gotas de agua y en precipitaciones en general (Chebbi,1996). Los ácidos orgánicos se consideran importantes en las transformaciones atmosféricas (Chameides, 1983; Jacob, 1986b, 1988; Exner, 1994). Y se ha establecido que estas especies contribuyen a la acidez de precipitaciones. Keene (1984) estimó, calculando la pérdida de acidez de muestras de lluvia, que los ácidos carboxílicos particularmente: fórmico y acético puede contribuir entre 16 y 35% de la acidez libre de la precipitación en Estados Unidos de América. Aunque la contribución de estos ácidos a la acidez libre en algunas áreas remotas puede ser mayor al 65% (Galloway, 1982a).

1.1.1 Mediciones en fase acuosa

En la fase acuosa de la troposfera se ha identificado la abundante presencia de ácidos carboxílicos, principalmente en agua de lluvia, nubes, niebla, nieve y en hielo polar. Un gran número de estos compuestos ha sido medido en agua de lluvia en áreas urbanas, rurales y forestales. Los reportes incluyen ácidos mono y dicarboxílicos desde uno hasta treinta átomos de carbono en su estructura carbonada (C₁-C₃₀), (Lunde, 1977; Kawamura, 1983; Galloway, 1982b; Keene, 1983, 1984; Guiang, 1984; Chapman, 1986; Andreae, 1990; Sempéré 1994). Los ácidos orgánicos son principalmente cuantificados en su forma anionica como: carboxilatos, su concentración es del orden de 0.1 µmol/L para propionato, glicolato, lactato, oxalato, malonato y piruvato, en muestras de lluvia de diferentes áreas del mundo



(Norton, 1983; Guiang, 1984; Chapman, 1986; Andreae, 1987, 1988, 1990; Schaefer, 1989; Servant, 1991; Sempéré, 1994).

Sin embargo, las especies más abundantes detectadas en fase acuosa, en particular en áreas remotas son el ácido fórmico y acético. En donde estos compuestos son los únicos ácidos encontrados. La Tabla I.1 sintetiza algunos valores representativos de publicaciones sobre mediciones de ácido fórmico y acético realizadas en fase acuosa en muestras de lluvia, nieve, nubes y niebla en diversas partes del mundo.

Tabla I.1 Concentración de ácidos carboxílicos en fase acuosa medida alrededor del mundo por diferentes investigadores en $\mu\text{mol/L}$

Muestra	Localización	Periodo	HOFo*	HOAc*	Referencia
América					
Lluvia	Virginia, EE.UU. (rural)	Abr-Oct 1983	1-54 (12)	1-25 (4)	Keene (1984)
	Virginia, EE.UU. (rural)	no-crecimiento 1985-1986	(2)	(2)	Talbot (1988)
	Florida, EE.UU. (rural)	Jun-Ago 1986	3-61 (18.2)	0.1-2 (0.3)	Andreae (1987)
	California, EE.UU. (urbana)		0.2-16	0.5-14	Kawamura (1996)
	Tennessee, EE.UU. (rural)	Abr 1986-Mar 1987	0.1-5 (1)	(4)	Schaefer (1989)
	Venezuela (sabana)	Nov 1983-May 1988	7-9	4-10	Sanhueza (1989)
	Amazonas, Brasil (forestal)	Temporada de lluvias 1987	(5)	4.6-22.3 (11.4)	Andreae (1990)
	Amazonas, Brasil (forestal)	Temporada de estiaje 1985	1-40 (18)	(3)	Andreae (1988)
África					
	Congo (forestal, tropical)	Nov 1986-Sep 1987	(7)	1-6 (3)	Lacaux (1982a)
	Congo (forestal, tropical)	Temporada de lluvias 1987	0.5-35 (10)	0-2 (0.5)	Servant (1991)

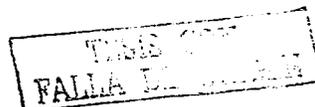


Tabla I.1 Concentración de ácidos carboxílicos en fase acuosa medida alrededor del mundo por diferentes investigadores en $\mu\text{mol/L}$ (Cont.)

Muestra	Localización	Periodo	HOFo*	HOAc*	Referencia
		Europa			
	Amsterdam (Océano Índico)	May 1980-Dic 1982	3-12 (3)	(0.8)	Galloway (1984)
	España (rural)	Jul 1989-Oct 1990	(6)	(3)	Durana (1992)
		América			
Gotas de Agua	EE.UU. (rural, costa)	May 1984-Nov 1985	6-25	4-10	Weathers (1988)
	California, EE.UU. (urbana)	Dic 1983-Ene 1984	(20, 60)	(10, 30)	Munder (1989)
		Europa			
Niebla	Italia (rural)	Nov 1985-Nov 1986	11-170	10-296	Winiwarter (1988)
	Pay Dôme Francia (forestal)	Dic 1997	2.4	2.7	Voisin (2000)
		África			
	Congo (forestal, tropical)	Nov 1986-Sep 1987	(57)	(19)	Lacaux (1992b)
		Australia			
	Australia (rural)	Ene-Abr 1989	(2, 3)	(8, 15)	Post (1991)
		América			
Nieve	California, EE.UU. (semirural)	Dic 1986, Ene-Feb 1987	1-5	0-13	Gunz (1990)
	Groelandia central (Este Antártica)	1991	(0.1)	(0.1)	Legrand (1995)
	Groelandia central (Este Antártica)	2001	6	8	Dibb (2002)
	Alaska	Jun 1997	10.2	4.6	Goode (2000)
		Europa			
	Francia (glacial Alpino)	Invierno 1990-1991	(0.3)	(0.4)	Maupetit (1994)
	Francia (glacial Alpino)	Primavera 1990-1991	(0.9)	(0.8)	Maupetit (1994)
	Pay Dôme Francia (forestal)	Dic 1997	0.64	1.2	Voisin (2000)

* Las concentraciones presentadas son: mínimo-máximo y entre paréntesis el promedio aritmético

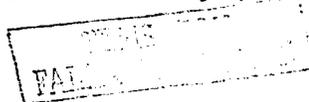


I.1.2 Mediciones en fase gas

En fase gas algunos ácidos carboxílicos han sido detectados especialmente en atmósfera urbana.

Kawamura (1985) reportó concentraciones de ácidos carboxílicos de C₁-C₁₀ en Los Angeles, del orden de partes por billón en volumen (ppbV). El investigador destaca que las especies dominantes son ácido fórmico y acético seguidos por propiónico (del orden de 0.1 ppbV). En la región central de Japón, Satsumabayashi (1989) midió concentraciones atmosféricas de ácidos orgánicos en un ambiente rural afectado por la contaminación de Tokio. Satsumabayashi reporta concentraciones de ácido acético, propiónico y n-butírico iguales a 4-8, 0.3-0.7 y 0.1-0.3 ppbV, respectivamente. El ácido pirúvico (HOPy) ha sido detectado en la troposfera de un ambiente tropical como lo es El Amazonas (Andreae, 1987), en áreas templadas de mediana altitud de Estados Unidos (Talbot, 1990), en atmósfera marina en el oeste de Atlantic (Andreae, 1987) y en las altas llanuras de Canadá (Klemm, 1994). Las concentraciones reportadas, para estas especies, van de 10 a 100 pptV.

Los HOFo y HOAc son más abundantes en la troposfera y su concentración ha sido medida por diferentes ambientalistas. La Tabla I.2 resume el amplio intervalo de concentración del HOFo y HOAc desde 0.05 hasta 16 ppbV reportados en diversos ambientes. Las concentraciones para estas especies en fase gas son hasta dos ordenes de magnitud menores en área marina que en urbana o regiones afectadas por sitios contaminados. Varios estudios (Talbot, 1988; Puxbaum, 1988; Grosjean, 1989; Hartmann, 1991; Helas, 1992; Khawaja, 1995), presentan variaciones diurnas de ácidos carboxílicos, observando una concentración mayor durante el día (en especial al mediodía) que durante la noche. En El Amazonas Andreae (1988) y Talbot (1990) observaron una gran variación estacional de ácido acético y fórmico que llega a ser de hasta cuatro veces menor en temporada de estiaje que durante la



temporada de lluvias. Similar variación se da en época de crecimiento de plantas y de no-crecimiento observada por Talbot (1988) en un sitio templado de mediana altitud.

I.1.3 Mediciones en fase particulada

Tomando en cuenta que la presión de vapor de los ácidos carboxílicos es mayor en un factor de 10^2 a 10^4 a la de los ácidos dicarboxílicos correspondientes, se comprende porque la concentración de los diácidos predomina en fase particulada.

Kawamura (1985) presenta la concentración de ácidos dicarboxílicos (C_2-C_{10}) en aerosoles de una atmósfera urbana en Los Angeles, menciona que la especie predominante es ácido oxálico seguido por los ácidos succínico, malónico, maléico, adíptico y ftálico. Para una masa de aire rural en regiones afectadas por contaminación urbana de Tokio, Satsumabayashi (1989, 1990) reporta las concentraciones de ácidos dicarboxílicos (C_2-C_{10}) en aerosoles. En su artículo Satsumabayashi indica que los ácidos succínico, malónico y ftálico son los más abundantes en Tokio. Estudios más recientes sobre la distribución de los ácidos oxálico, malónico y succínico mencionan que estas especies representan el 70% del total de ácidos dicarboxílicos encontrados en Tokio. La Tabla I.3 sintetiza la concentración de ácidos mono y dicarboxílicos presentes en muestras de aerosoles colectadas en diferentes ambientes.

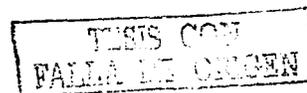


Tabla I.2 Concentración de ácidos carboxílicos en fase gas medida en diferentes partes del mundo en ppbV

Localización	Periodo	HOFo*	HOAc*	Referencia
América				
Océano Pacífico	May-Jun 1987	0.1-1.7	0.1-2	Arlender (1990)
Hawái	May 1988	(0.5) (0.3)	(0.4) (0.3)	Norton (1992)
Región Artica alta	Verano	(0.2)	0.2	Talbot (1992)
Amazonas, Brasil (forestal tropical)	Temporada de lluvias 1987	0.1-1 (0.4)	0.1-2 (0.3)	Talbot (1992)
Amazonas, Brasil (forestal tropical)	Temporada de estiaje 1985	1-3 (1.6)	1-3 (2)	Andreae (1988)
Canadá (forestal coníferas)	Verano 1990	0.2-5 (1)	0.2-4 (0.8)	Klemm (1994)
Suroeste de EE.UU. (urbana)	1979-1981	(3)	(4)	Dawson (1988)
Virginia, EE.UU.	No-crecimiento 1985-1986	(2)	(1)	Talbot (1988)
Los Angeles, EE.UU. (urbana)	Crecimiento 1985-1986	0.1-3	0.3-4	Kawamura (1986a)
Boston, EE.UU. (urbana)	Jun-Ago 1990	2-15	0.8-5	Lawrence (1994)
Suroeste, EE.UU. (forestal-urbano)	Jul-Ago 1990	1-40	0.5-13	Harrington (1993)
Los Angeles (urbana)	Otoño 1984	0.37-1.05	0.6-1.36	Kawamura (2000)
AMCM, México	Mar 2000	0.6-4.0	0.1-0.7	Limón-Sánchez (2002)
AMCM, México	Mar 2001 y 2002	0.6-11.6	0.2-20.6	Limón-Sánchez (2003)
Europa				
Norte de Italia (rural)	Sep 1988	0.1-4	0.1-4	Winwarter (1988)
Oeste de Alemania (rural)	Jul-Ago 1988	0.1-3 (0.7)	0.1-2 (1)	Hartmann (1989)
Océano Atlántico	Oct-Nov 1996	0.291	0.448	Baboukas (2000)
Australia				
Austria (semirural)	Jul-Sep 1986	0.5-4 (1)	0.4-1	Puxbaum (1988)
Austria (rural)	Feb, Jul-Sep 1987	0.3-1 (1)	0.3-0.4	Puxbaum (1988)
Asia				
Japón (urbana)	Ago 1990	3-13 (7)	2-7 (4)	Schultz (1992)
Océano Indico	May-Jun 1987	0.03-1	0.05-1	Arlender (1990)

* Concentración mínima-máxima y entre paréntesis el promedio aritmético

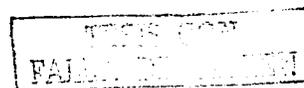


Tabla I.3 Concentración de ácidos mono y dicarboxílicos en aerosoles colectados en diferentes ambientes del mundo en pptV

Localización	Periodo	HOFo	HOAc	HOOx*	HOMa*	Referencia
América						
Amazonas, Brasil (forestal, tropical)	Estiaje 1985	25	20			Andreae (1988)
Virginia, EE.UU. (semirural)	1985-1986	15	9			Talbot (1988)
Florida, EE.UU. (semirural)	Jun-Ago 1986	20				Andreae (1987)
Virginia, EE.UU. (semirural)	Jun-Ago 1986	25				Andreae (1987)
Atlantic, EE.UU. (marina)	Abr-May 1986	35				Andreae (1987)
Alaska	Mar1986	-110	-270			Li (1989)
Philadelphia	Verano 1992	7	3			Lawrence (1996)
Troposfera del SubArtico	Verano			8, 5		Talbot (1992)
Los Angeles, EE.UU. (urbana)	May, Oct 1994			50-190	5-35	Kawamura (1997)
Philadelphia	Verano 1992					Lawrence (1996)
Troposfera del alto Artico	Verano			5, 4		Talbot (1992)
Canadá	1987-1988			0-17	0-4	Kawamura (1985)
AMCM, México	Mar 2000	2.6-10.7	0.2-2.7			Limón-Sánchez (2002)
AMCM, México	Mar 2001 y 2002	0.2-10.7	0.2-9.6			Limón-Sánchez (2003)
Asia						
Tokio, Japón (urbana)	1988-1989			-67	-12	Kawamura (1993)
Takasaki, Japón (suburbana)	Jul 1986			-1	-3	Sutsumabayashi (1990)
Tokio, Japón (urbana)	Feb 1992			-145	-25	Sempéré (1994)
Tokio, Japón (urbana)	Jul 1992			-380	-80	Sempéré (1994)
Europa						
Copenhagen (urbana)	Invierno 1994	400-1000	700-1700			Granby (1997a)
Copenhagen (agrícola)	1993-1995	0.1-1	0.2-1			Granby (1997b)
Barbados, Alemania	Jun 1984	~25	~16			Talbot (1986)
Océano Atlántico	Oct-Nov 1996	0.069	0.0327			Baboukas (2000)

* HOOx (ácido oxálico), HOMa (ácido malónico)



1.1.4 Trabajos previos en México

A pesar de que en México se cuenta con la red automática de monitoreo atmosférico (RAMA), hasta la fecha esta tesis es el primer trabajo realizado para medir ácidos carboxílicos presentes en la atmósfera.

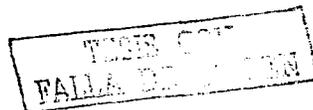
Existen grupos que han reportado la presencia de otros compuestos orgánicos como: compuestos orgánicos volátiles (COV's), aldehídos (RCHO), compuestos policíclicos aromáticos (PAH, por sus siglas en inglés), peroxiacetilnitrato (PAN); e inorgánicos como los iones: cloruro, sulfato, nitrato y amonio en fase gas, particulada o acuosa. Sin embargo, a pesar del interés en estudiar la lluvia ácida y los mecanismos de reacción que ocurren en la troposfera, no hay testimonio de estas especies orgánicas.

1.2 Objetivos y metas

Los objetivos de la presente tesis son implementar un método de análisis químico que permita cuantificar ácidos carboxílicos de bajo peso molecular en niveles de concentración comparables a los existentes en la atmósfera del Área Metropolitana de la Ciudad de México así como contar con un método de muestreo de estos ácidos que sea versátil y confiable en la colecta de éstas en fase gas y materia particulada fracción $PM_{2.5}$.

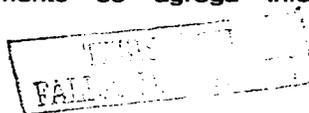
Y las metas son las siguientes:

- * Validar los métodos de muestreo y análisis



- * **Cuantificar ácidos carboxílicos de bajo peso molecular en cuatro sitios representativos del Área Metropolitana de la Ciudad de México**
- * **Determinar la distribución de las fases particulada y gas**
- * **Establecer el balance de masas de los iones**
- * **Calcular la contribución a la acidez atmosférica**
- * **Analizar las mediciones con métodos estadísticos**

La presente tesis consta de seis capítulos. En el Capítulo I se describen los estudios realizados por otros investigadores sobre la medición de ácidos carboxílicos en las diferentes fases: acuosa, gas y particulada, con el fin de realizar una comparación con lo obtenido en mediciones en la Ciudad de México y se presentan los objetivos y metas del trabajo. En el Capítulo II se da una introducción sobre la importancia de estudiar los ácidos orgánicos que incluye definición, propiedades fisicoquímicas, mecanismos de formación, normas y daños a la salud, técnicas de muestreo e interferencias y técnicas analíticas. En el Capítulo III se explican los métodos analíticos y de muestreo implementados para ácidos carboxílicos, para los iones sulfato, cloruro, nitrato y para la base amoníaco, así como la descripción de los sitios escogidos para el muestreo ambiental. En el Capítulo IV se detallan y discuten los resultados sobre validación de las técnicas analíticas, las pruebas de eficiencia del muestreo y su aplicación en aire ambiente, en tres periodos y cuatro sitios del Área Metropolitana de la Ciudad de México; el balance de masas de los iones, la contribución de los ácidos carboxílicos a la acidez atmosférica y el análisis estadístico de las mediciones. En el Capítulo V se plantean las conclusiones del trabajo y se dan algunas recomendaciones para el trabajo futuro. En el capítulo VI se listan las referencias y bibliografía. Y finalmente se agrega información complementaria del trabajo en los apéndices.



CAPÍTULO II

INTRODUCCIÓN



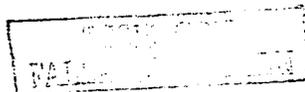
II INTRODUCCIÓN

II.1 ¿Qué son los ácidos carboxílicos?

Un ácido carboxílico es un compuesto orgánico que contiene en su estructura un grupo carboxilo [-CO₂H] (Fessenden, 1983). Los nombres de estas especies de acuerdo con la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), se obtienen sustituyendo la *o* final del alcano por la terminación *oico*, se antepone la palabra *ácido* y el carbono que contiene el grupo carboxílico recibe el número 1, (Solomons, 1990). Muchos ácidos orgánicos tienen nombres comunes, derivados de nombres latinos o griegos, con el que se designa una de sus fuentes naturales, por ejemplo: ácido fórmico viene del vocablo latín *formica* que significa hormiga. En la Tabla II.1 se presenta la estructura, los nombres según la IUPAC y los nombres comunes de ácidos carboxílicos que contienen hasta cinco átomos de carbono en su estructura.

II.2 Propiedades fisicoquímicas

Los ácidos carboxílicos son sustancias polares, por lo que sus moléculas forman puentes de hidrógeno fuertes con agua y entre sí. Como consecuencia, sus puntos de ebullición son elevados y los de menor peso molecular son apreciablemente solubles en agua (Nesmeyanov, 1981). Los primeros cuatro ácidos orgánicos son



miscibles en agua en todas proporciones; sin embargo, la solubilidad se reduce al aumentar la longitud de la cadena de carbono. Las propiedades físicas de los primeros cinco ácidos carboxílicos se presentan en la Tabla II.2.

Tabla II.1 Estructura y nombre de los ácidos carboxílicos*

Estructura	Siglas	Nombre IUPAQ	Nombre común	Ocurrencia y derivación del nombre
HCO ₂ H	HOFo	ácido metanóico	ácido fórmico	hormigas (latín, <i>formica</i>)
CH ₃ CO ₂ H	HOAc	ácido etanóico	ácido acético	vinagre (latín, <i>acetum</i>)
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	HOPr	ácido propanóico	ácido propiónico	leche, mantequilla (griego, <i>protos</i> =primero y <i>pion</i> =grasa)
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	HOBu	ácido butanóico	ácido butírico	mantequilla (griego, <i>butyrum</i>)
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	HOVa	ácido pentanóico	ácido valérico	raíz de valeriana (latín, <i>valere</i>)

* Solomons (1990)

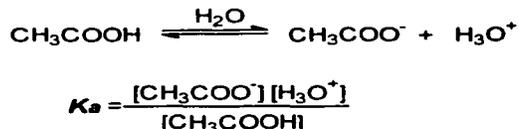
Tabla II.2 Propiedades físicas y químicas

Nombre común	Peso molecular	T _{fus} K	T _{eb} K	Densidad g/mL	Solubilidad a 298.15 K g/100 g H ₂ O	K _a * a 298.15 K
ácido fórmico	46.03	264.55	373.15	1.220	∞	1.77x10 ⁻⁴
ácido acético	60.05	285.15	391.15	1.059	∞	1.76x10 ⁻⁵
ácido propiónico	74.08	249.15	414.15	0.993	∞	1.34x10 ⁻⁵
ácido butírico	88.11	262.15	463.15	0.964	∞	1.54x10 ⁻⁵
ácido valérico	102.13	253.15	458.15	0.939	4.97	1.54x10 ⁻⁵

* Potapov (1983)



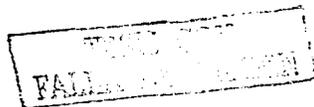
En otro orden de ideas, una reacción química tiene una *constante de equilibrio* k , que refleja qué tan complejo es el proceso. Según Fessenden (1983), en el caso de la ionización de un ácido en agua, tal constante de equilibrio se *llama constante de acidez o de disociación* K_a . Por ejemplo, la reacción de disociación del ácido acético se muestra a continuación:



donde: $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es la concentración molar del ion hidronio, $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ es la concentración molar del ion acetato y $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ es la concentración molar de ácido acético. Cuanto más ionizado está un ácido, mayor es su valor de K_a , puesto que el numerador es mayor, por lo tanto a un ácido más fuerte le corresponde un valor de K_a mayor.

La propiedad más notable de los ácidos carboxílicos es su acidez, ya que son las especies con mayor fuerza ácida entre los compuestos orgánicos. Sin embargo, comparándolos con ácidos minerales, como ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO_3), que presentan un $\text{p}K_a \sim 1$ o $K_a \sim 10^{-1}$, los ácidos carboxílicos se consideran débiles por tener un $\text{p}K_a \sim 5$ o $K_a \sim 10^{-5}$. Esta propiedad indica que los ácidos orgánicos reaccionan fácilmente con bases fuertes para formar sales básicas. En la Tabla II.2 se presentan las constantes de acidez de algunos ácidos carboxílicos.

La ley de Henry dice:



la concentración de cada componente disuelto es proporcional a su propia presión parcial y no a la presión total del gas

esta ley es aplicable tanto para componentes individuales de una mezcla gaseosa como para gases puros. La solubilidad de los gases se puede expresar como una función del coeficiente de la ley de Henry a cierta temperatura y presión. Es importante señalar que la ley de Henry se aplica solamente a soluciones diluidas.

En el equilibrio entre fases gas y acuosa una especie **A** se representa por la ecuación:



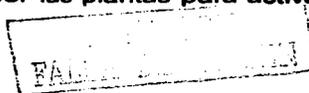
$$[A(aq)] = H'_A p_A$$

donde H'_A es el coeficiente de la ley de Henry, p_A es la presión parcial de **A** en la fase gas y $[A(aq)]$ es la concentración de **A** en la fase acuosa en mol/L. Por definición, un gas soluble tiene una H'_A grande. La constante de Henry calculada por varios investigadores y la presión de vapor para ácidos orgánicos de bajo peso molecular se enlistan en las tablas II.3 y II.4.

II.3 Mecanismos de formación

II.2.1 Formación natural

En el artículo de Kesselmeire (1999) acerca de la biosíntesis del ácidos carboxílicos se menciona que el ácido fórmico es empleado por las plantas para activar el ácido



tetrahidrofólico que lleva a numerosos caminos metabólicos, llamados *metabolismo C₁*.

Tabla II.3 Constante de Henry en mol/kg atm y presión de vapor en mmHg a 298.15 K

Ácido	Khan (1995)	Johnson (1996)	Keene (1995)	Staudinger (1996)	Hine (1975)	Brimblecombe (1995)	P _{vap}
	H' _A						
fórmico	5500	8900	5200	5300	—	5530	40
acético	5500	4100	5200	5400	3300	5502	11
propiónico	5700	—	—	—	2200	5713	5
butírico	4770	—	—	—	1900	4727	1
valérico	2200	—	—	2200	—	12147	—

Tabla II.4 Presión de vapor en función de la temperatura

P _{vap} [*] mmHg	Temperatura K			
	HO _{Fo}	HO _{Ac}	HO _{Pr}	HO _{Bu}
1	253.0	255.8	277.6	298.5
5	268.0	279.3	301.0	322.8
10	275.1	290.5	312.7	334.5
20	283.3	302.9	325.0	347.0
40	297.0	316.0	338.8	361.0
60	305.4	324.7	347.1	372.5
100	316.8	336.0	358.8	381.0
200	334.4	353.0	375.5	398.5
400	353.3	372.0	395.0	417.5
760	373.6	391.1	414.1	436.5

* Perry (1982), Ver Apéndice B

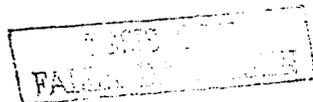


El metabolismo incluye la transferencia de grupos metilo e hidroximetilo, que es una importante ruta de biosíntesis de purinas, pirimidinas, alcaloides y aminoácidos. Adicionalmente, el HOFO se puede formar durante la síntesis de eteno y hormonas de plantas, así como en la oxidación de metanol derivado de la dimetil peptina durante el periodo de crecimiento y expansión de las plantas y en la fotorespiración (Fall, 1996).

El HOAc se encuentra principalmente en forma de acetil coenzima A (acetil Co-A) y en esta forma juega un rol importante en procesos anabólicos y catabólicos. El acetil Co-A es un producto de descomposición de carbohidratos y grasas. La formación del ácido acético es una rama en el ciclo del ácido cítrico, el cual es central en procesos celulares y de producción de energía. Las unidades de acetato se utilizan en la síntesis de ácidos grasos, carotenoides y terpenos, y las plantas lo utilizan cuando está presente en su metabolismo de acuerdo al reporte de Harwood (1988). Estudios realizados en tejidos y cultivo celular de plantas muestran que es posible transferir carbono de ácido acético a lípidos y otros ácidos orgánicos (Igamberdiev, 1991). Sin embargo, no se conoce la relación química que existe entre los procesos metabólicos y las emisiones de ácidos carboxílicos en plantas, aunque se sabe que las especies que se forman predominantemente en la vegetación son fórmico y acético. El esquema mostrado en la Reacción II.1 representa la biosíntesis de estos ácidos a partir del metabolismo de algunas plantas.

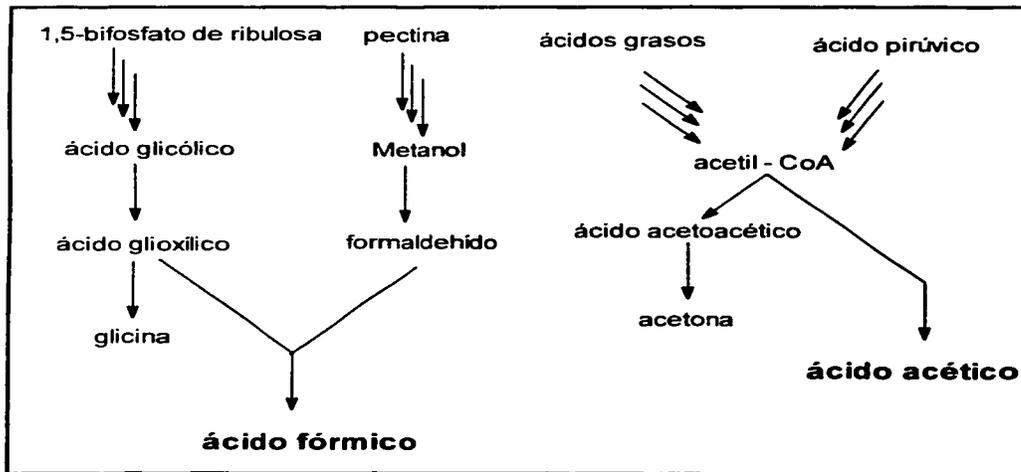
II.3.2 Oxidación de aldehídos

Atkinson (1990) reportó que los aldehídos alifáticos se forman como intermediarios estables de la degradación fotoquímica de una gran variedad de compuestos orgánicos. En la atmósfera estos carbonilos pueden fotolizarse reaccionando con los radicales OH y HO₂, entre otros.

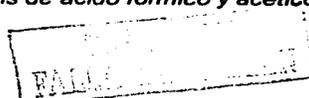


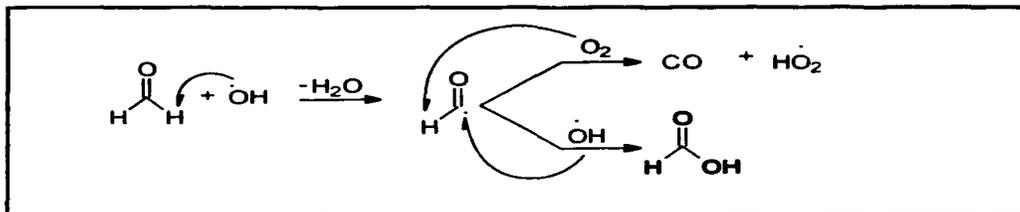
a) Reacción de aldehídos con el radical OH en fase gas

La cinética y mecanismo de los aldehídos con el radical OH es vía la abstracción del radical H el cual se adiciona al radical OH formando agua y un radical HCO. Este último reacciona con oxígeno, para dar HO₂ y CO, o con otro OH para formar un ácido carboxílico, como se esquematiza en la Reacción II.2. Se ha observado que en condiciones de T=278 K y P=760 mmHg la reacción de abstracción del átomo de hidrógeno por el oxígeno se da con un rendimiento del 40%; y la reacción con otro radical OH se da con un rendimiento del 60%.



Reacción II.1 Mecanismo de reacción para la biosíntesis de ácido fórmico y acético





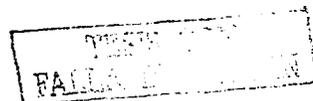
Reacción II.2 Oxidación de aldehídos en fase gas con el radical OH

Los parámetros cinéticos reportados por Atkinson (1990) para la reacción de aldehídos en fase gas con el radical OH se presentan en la Tabla II.5. Cabe señalar que k representa la velocidad de reacción en $\text{cm}^3/\text{molécula}\cdot\text{s}$, T es la temperatura en K, C y n son constantes de reacción y D representa la relación entre la energía de activación y R es la constante de los gases (8.3145 J/K mol).

Tabla II.5 Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius ($k=C T^n e^{-D/T}$) para la reacción de aldehídos en fase gas con el radical OH*

Aldehído	$10^7 \times k$ $\text{cm}^3/\text{molécula}\cdot\text{s}$	C $\text{cm}^3/\text{K}^n \text{molécula}\cdot\text{s}$	n	D K
formaldehído	9.77	1.25×10^{-17}	2	-648
acetaldehído	15.80	5.55×10^{-12}	0	-311
propanalaldehído	19.60	—	—	—
butiralaldehído	23.50	5.26×10^{-12}	0	-446
pentanalaldehído	26.30	6.61×10^{-12}	0	-411

* Datos tomados de Atkinson (1990)



b) Reacción de aldehídos con el radical OH en gotas de agua

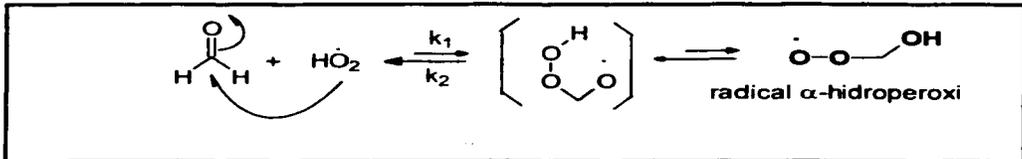
El segundo origen de los ácidos carboxílicos en fase gas es por evaporación de estas especies presentes en solución acuosa (Grosjean, 1989). Jacob (1986a) describió la oxidación de formaldehído a ácido fórmico en solución acuosa, concretamente en gotas de lluvia. Reporta que la transferencia de masa hacia la fase gas depende de las interacciones ácido/base en solución acuosa e indica que la acidez de las gotas de la neblina se incrementa por la participación de un ácido orgánico en la fase líquida. Cuando el pH de la gota de agua es menor que el pK_a del ácido de interés, la transferencia se favorece, por ejemplo si la acidez de gotas de agua es $pH < 4.7$, ésta puede ser fuente de ácido acético en fase gas o bien si el $pH < 3.7$ se transfiere fácilmente ácido fórmico de la fase acuosa a la fase gas (Graedel, 1981).

A su vez, los ácidos carboxílicos formados por la oxidación de aldehídos en fase acuosa se consumen rápidamente por la reacción con OH. Grosjean (1989) menciona que, en realidad la reacción de aldehídos y ácidos orgánicos presentes en la fase acuosa son competitivas, como el caso del formaldehído y ácido fórmico que se consumen a velocidades comparables, por lo que se considera que las gotas de agua no son fuente de los ácidos carboxílicos para la fase gas.

c) Reacción de aldehídos en fase gas con el radical HO₂

El tercer caso de la oxidación de aldehídos, es su reacción con el radical HO₂ en fase acuosa. Inicialmente, el mecanismo involucra la adición de HO₂ al carbono del carbonilo, seguida de la isomerización rápida del intermediario vía un estado de transición de cinco miembros y formando el radical α -hidroperoxi mostrado en la Reacción II.3.





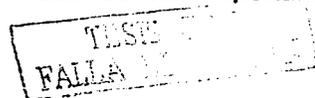
Reacción II.3 Oxidación de aldehidos con el radical HO₂

Atkinson (1990) en su informe aclara que esta reacción se da exclusivamente con el formaldehído sin dar explicaciones, mientras que Grosjean (1978) reporta que la constante de velocidad de la oxidación de formaldehído de este paso de reacción es de $k_1=7 \times 10^{-14}$ cm³/molécula-s. Por otro lado, el peroxiradical tiene alta probabilidad de descomponerse a reactivos (HCHO + HO₂), presumiblemente vía el mismo intermediario debido a que éste es muy estable por formar un ciclo de cinco miembros. Atkinson (1990), menciona que la velocidad de formación del peroxiradical es $k_1=7.9 \times 10^{-14}$ cm³/molécula-s a 298 K y la reacción inversa, es decir, la descomposición del radical es $k_2=150$ s⁻¹.

Tomando en cuenta la rapidez con la que los productos regresan a reactivos, Atkinson considera que, en general, la reacción del aldehído con el radical HO₂ es de menor importancia en condiciones atmosféricas ya que sólo da un 2% de rendimiento hacia productos.

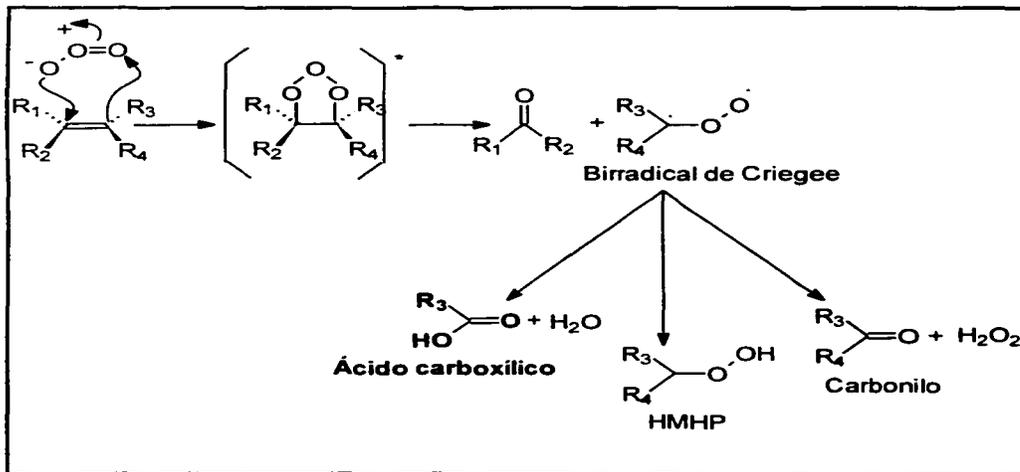
II.3.3 Oxidación de olefinas

Se ha encontrado que los hidrocarburos se transforman en la atmósfera por su reacción con otros gases traza. Una de las transformaciones más importantes en el



caso de los alquenos es su oxidación con ozono. A esta reacción se le conoce como ozonólisis de olefinas.

En 1975, Grosjean estimó que la ozonólisis de alquenos de origen biogénico y antropogénico es la reacción más importante para la formación de ácidos orgánicos en aire continental. La reacción inicia cuando el ozono se adiciona electrofílicamente al doble enlace del alqueno, formando un intermediario cíclico de cinco miembros llamado *ozónido inicial*. El ozónido inicial se rearregla para dar lugar a la formación de un carbonilo estable y un segundo ozónido, llamado *birradical de Criegee*. La Reacción II.4 muestra la reacción de ozonólisis de olefinas.



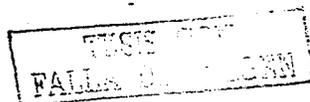
Reacción II.4 Ozonólisis de olefinas

TRABAJO DE GRUPO
FALLA DE VIGILANCIA

Los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cualquier radical alquilo, alilo, vinilo o hidrógeno. El birradical de Criegee está excitado y se puede descomponer en radicales y productos estables; o bien, puede perder energía y estabilizarse por colisión, formando un birradical más estable que tenga el suficiente tiempo de vida para participar en reacciones con otros gases traza de la troposfera. (Horie, 1991; Calvert, 1983). La estabilización del birradical de Criegee con gases traza se da por medio de la reacción bimolecular con H_2O , NO , SO_2 , CO y carbonilos (Hatakeyama, 1987). En condiciones atmosféricas la reacción más importante del birradical de Criegee es con agua para dar lugar a la formación de ácidos carboxílicos, hidroximetilhidroperóxido (HMHP) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como en el caso en que los radicales R son hidrógeno.

Atkinson (1990) reportó el resultado del estudio de la ozonólisis de diferentes olefinas. En su artículo presenta la fracción molar χ encontrada del birradical para cuatro especies que son: eteno, propeno, *trans*-2-buteno y 2-metilpropeno. Los valores se presentan en la Tabla II.6.

Neeb (1997) investigó la relevancia de la presencia de agua en la ozonólisis de olefinas terminales de hasta cuatro átomos de carbono, determinando el rendimiento individual de cada producto. De sus observaciones, concluye que el rendimiento del ácido fórmico se incrementa hasta 10.2 veces en presencia de vapor de agua en relación con la reacción en ausencia de agua, y que esta especie se forma principalmente a partir de la descomposición de un producto primario (como lo es el HMHP) y no por la reacción directa del birradical de Criegee con agua. Atkinson (1990) calculó los parámetros cinéticos para la oxidación de olefinas en fase gas. Los valores de las constantes de velocidad y los parámetros de Arrhenius se muestran en la Tabla II.7.



Por otro lado, Zhang (1994) estudió la formación de ácidos carboxílicos a partir de hidrocarburos insaturados (como estireno, limoneno y 4-vinilciclohexeno) y ozono en un amplio intervalo de concentración inicial de alqueno y ozono. Los rendimientos de su experimento se reportan en la Tabla II.8. La cinética de la reacción de ozonólisis de alquenos, menciona el autor, refleja una reacción de segundo orden con valores de $7.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{molécula-s}$ a 297.4 K para estireno, $3.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{molécula-s}$ a 297.3 K para limoneno y $2.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{molécula-s}$ a 296.7 K para 4-vinilciclohexeno.

Tabla II.6 Fracción molar del birradical de Criegee encontrado en diferentes alquenos a temperatura ambiente y 760 mmHg

Alqueno	χ
eteno	0.390
propeno	0.254
trans-2-buteno	0.254
2-metil propeno	0.185

Tabla II.7 Constantes de velocidad a 298.15 K y parámetros de Arrhenius ($k=Ae^{-B/T}$) para la oxidación de olefinas por ozono en fase gas

Alqueno	$10^{16} \times k$ $\text{cm}^3/\text{molécula-s}$	$10^{15} \times A$ $\text{cm}^3/\text{molécula-s}$	B K
eteno	1.7	12.0	2630.0
propeno	11.3	13.2	2105.0
1-buteno	11.0	3.5	1713.0
cis-2-buteno	130.0	3.5	983.0
trans-2-buteno	200.0	9.1	1136.0
1-penteno	10.7	—	—



Tabla II.8 Rendimiento de ácidos carboxílicos en la ozonólisis de alquenos

Alqueno	Concentración inicial µg/m ³		Rendimiento %	
	alqueno	ozono	HOFo	HOAc
estireno	301-4230	125-355	9.4-25.1	11-42
limoneno	266-770	53.2-298	31.6-68	8.3-38.5
4-vinilciclohexeno	310-1694	177-293	6.7-18.3	15.3-45

II.4 Normas y daños a la salud

En general, la US-EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, por sus siglas en inglés) en su lista de contaminantes peligrosos no incluye a los ácidos orgánicos (EPA, 2002; Falen, 1974).

Sin embargo, la OSHA (Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos, por sus siglas en inglés) ha establecido información pertinente para trabajadores que están en contacto con algunos ácidos carboxílicos como fórmico, acético, propiónico y valérico. Asimismo, la OSHA publicó los niveles de exposición permitidos (PEL) a un tiempo promedio (TWA); y la NIOSH (Instituto Nacional para Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos, por sus siglas en inglés) publicó el límite de exposición recomendado (REL) y ACGIH (Conferencia Gubernamental Americana para la Higiene Industrial) así como el valor umbral límite (TLV) mostrados en la Tabla II.9.

En México, las normas para ambiente laboral han sido establecidas por la Secretaría del Trabajo y Previsión Social. La norma NOM-010-STPS-1999 establece los límites LMTP-PPT y LMPE-CT (límite de exposición promedio ponderado en tiempo para



una jornada de 8 h/día, 5 días/semana y límite máximo permisible a corto tiempo durante 15 min, respectivamente) reportadas en la Tabla II.10. Todas estas normas se basan en el riesgo a afectaciones como irritación severa en ojos, membranas mucosas, tracto respiratorio superior y piel.

Tabla II.9 Normas de exposición laboral de ácidos carboxílicos en Estados Unidos

Ácido	OSHA		NIOSH		ACGIH	
	PEL	TWA	REL	TWA	TLV	TWA
fórmico	5 ppmV	8 h/día	5 ppmV	10 h	5 ppmV	8 h/día
	9 mg/m ³		9 mg/m ³		9 mg/m ³	40 h/semana
acético	10 ppmV	8 h/día	10 ppmV	10 h	10 ppmV	8 h/día
	25 mg/m ³		25 mg/m ³		25 mg/m ³	40 h/semana
propiónico	10 ppmV	8 h/día	10 ppmV	10 h	10 ppmV	8 h/día
	30 mg/m ³		30 mg/m ³		30 mg/m ³	40 h/semana

Tabla II.10 Norma NOM-010-STPS-1999

Ácido	LMPT-PPT		LMPE-CT	
	ppmV	mg/m ³	ppmV	mg/m ³
fórmico	5	9	---	---
acético	10	25	15	37
propiónico	---	---	---	---

II.4.1 Ácido fórmico

Se han reportado experimentos que tienen por objetivo conocer el efecto sobre animales y humanos de algunos ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Estos estudios indican que el ácido fórmico es un compuesto irritante severo de ojos, piel y

FALLA

membranas mucosas. La dosis oral en la que el 50% de animales de laboratorio mueren es LD(50) 1100 mg/kg en ratas y 700 mg/kg en ratones.

Por otro lado, 610 mg producen llagas e irritación de la piel de conejos. Asimismo, 122 mg causan severos daños en ojos. Una solución al 10% de ácido fórmico aplicada en los ojos de conejos causa inmediata opacidad en córnea la cual se aclara en 5 días, y el ácido puro ocasiona opacidad en el cristalino, inflamación en el iris y daños a la cámara anterior del ojo. La misma prueba de ácido fórmico en monos causa la misma atrofia y ceguera que el metanol. Una dosis intravenosa de esta especie de 0.46 a 1.25 g/kg en conejos causa depresión del sistema nervioso central, vasoconstricción y diuresis; y 4 mg/kg en conejos provoca convulsiones y la muerte y en perros hay síntomas de metemoglobinuria.

Estudios sobre exposición crónica al ácido fórmico muestran que ratas jóvenes al ingerir entre 0.5 y 1% por 6 semanas reducen la velocidad con la que ganan peso y el tamaño de sus órganos crece. Además este ácido monocarboxílico que es mutagénico en algunas especies de bacterias y en la celda embrionaria de drosófila (OSHA, 2002a).

En cuanto al efecto en humanos, se sabe que el ácido fórmico es un irritante peligroso en piel, ojos y membranas mucosas y muy tóxico en riñón. Los trabajadores expuestos a este ácido en plantas textiles presentan náuseas en una concentración promedio de 15 ppmV. Concentraciones atmosféricas menores a 32 mg/L pueden ser corrosivas; sin embargo, una solución acuosa al 10% no lo es. Una exposición aguda al HOFo es corrosiva en piel, ojos y membranas mucosas de boca, garganta y esófago, puede estar asociada con colapso cardiovascular, así como daños en el isquión, hígado y riñón; hinchazón en la aerovía y dolor al respirar. La ingestión de ácido fórmico causa ulceración del tracto gastrointestinal con la consecuente perforación y peritonitis. La posterior cicatrización produce obstrucción

TESIS
FALLA EL CUBO

que requiere de intervención quirúrgica. La absorción crónica de HOFo puede causar daño al riñón en forma de albuminuria y hematuria, OSHA (2002a).

En resumen, superar los niveles de exposición de ácido fórmico reportados ocasiona diversos síntomas como: irritación en ojos, lagrimación, descarga nasal, irritación de garganta, tos, disnea, náuseas, quema de piel y dermatitis. En general, ataca el sistema respiratorio, piel, riñones, hígado y ojos, OSHA (2002b).

II.4.2 Ácido acético

Superar los niveles de exposición reportados para ácido acético ocasiona diversos síntomas, como conjuntivitis, lagrimación, irritación en nariz y garganta, edema faringeal, bronquitis crónica, quemaduras en ojos y piel; sensibilidad en piel, erosión dental, piel negra e hiperqueratosis. Es común ver el ataque al sistema respiratorio, piel, ojos y dientes (OSHA, 2002c).

II.4.3 Ácido propiónico

El reporte OSHA (2002d) no menciona efectos a la salud.

II.5 Técnicas de muestreo e interferencias

El rol de los ácidos carboxílicos como constituyentes de la troposfera ha sido objeto de un creciente interés en las últimas dos décadas. Asimismo, especies de bajo peso



molecular como los ácidos fórmico y acético se han encontrado en diversos sitios, tanto en fase acuosa y gas como en materia particulada. Estos aspectos han provocado que diversos investigadores desarrollen variadas técnicas de muestreo de ácidos orgánicos con el fin de obtener la máxima eficiencia. Las técnicas de colecta se remontan al uso de trampas alcalinas para formar los carboxilatos alcalinos correspondientes, entre las que destacan burbujeadores o lavadores de gases, cartuchos, condensadores, despojadores y filtros.

Estos métodos permiten atrapar de manera eficiente ácidos orgánicos en fase gas, particulada o en ambas. Sin embargo, no se puede olvidar las serias interferencias relacionadas con el muestreo que se presentan en estos sistemas, las cuales pueden ser tanto positivas como negativas. Entre las interferencias positivas para ácidos carboxílicos tenemos:

- * hidrólisis de peroxiacetil nitrato (PAN)
- * autoxidación de aldehídos
- * hidrólisis de ésteres y
- * disociación de sales de amonio

y como interferencias negativas, se conocen:

- * volatilización de la muestra en el sistema de muestreo
- * degradación bacteriana y
- * difusión pasiva

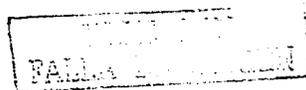
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.5.1 Uso de burbujeadores o lavadores de gases

En general, la colecta con burbujeadores o lavadores de gases se basa en la absorción de gases en una solución absorbente como autores diversos han publicado.

Kawamura (1985) reporta que el primer muestreo de ácidos orgánicos atmosféricos fue realizado en Los Angeles en 1955 por Mader. El autor explica que Mader empleó la técnica de burbujeo en una solución de NaOH, purificando las muestras por cromatografía de columna con gel de sílice y encontró ácido fórmico en concentraciones menores a 0.4 ppmV. Kawamura menciona que los niveles reportados son altos comparados con otros estudios y que esto se debe a que la técnica usada por Mader no es un método selectivo, ya que no puede discriminar entre ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos.

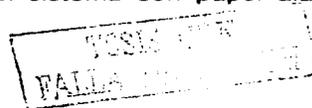
En 1985 Coffey utiliza un sistema de burbujeo de gases, en el que hace pasar un gas a través de un líquido absorbente, el cual permite que el analito que se desea estudiar se acumule. Coffey realizó el muestreo utilizando un concentrador de 20 cm de largo a un flujo de 8 Lpm. El gas se transporta hasta un reservorio que contiene una solución acuosa. En este reservorio, el analito disuelto se atomiza por impactación, formando gotas pequeñas con aire. La solución se aspira a un flujo de 2 mL/min y la muestra se extrae con 3 mL de agua formándose una nube. La nube resultante se mueve ascendentemente a través de una cámara de reacción hasta el burbujeador, el cual tiene una membrana hidrofóbica de Teflon (Zefluor) de 47 mm de diámetro y 2 μ m de diámetro de poro. El autor observa que la interacción entre la membrana y los gases atmosféricos es mínima. Posteriormente, con la ayuda de una bomba peristáltica se remueve la solución del reservorio. El filtro de Teflon elimina eficientemente las partículas presentes en el flujo, permitiendo cuantificar el analito contenido en la fase gas.



Otros investigadores, como Talbot (1988), Hartmann (1989, 1991); Schultz (1992) han empleado el burbujeador de Coffey para coleccionar ácidos carboxílicos. Algunos de ellos han hecho modificaciones que les permiten mejorar eficiencias o reducir interferencias. Por ejemplo, Talbot (1988) modifica el sistema al usar una solución acuosa con $\text{pH}=6$ y un flujo de 7 Lpm. Este cambio le permite monitorear el pH durante el experimento y así determinar el momento de finalizar el mismo. Talbot decidió que al observar una disminución de 0.3 unidades de pH el muestreo debe terminar. Con esta modificación alcanza, para un estudio realizado en Virginia, una eficiencia de $97.9 \pm 1.4\%$ para HO_2 y $94.5 \pm 1.3\%$ para HOAc . El autor cuantificó algunas interferencias negativas durante el muestreo, relacionadas con la descomposición de los ácidos en fase acuosa de hasta el 5%. Asimismo, observa interferencias positivas relacionadas con la presencia de SO_2 .

Hartmann (1989) reporta el muestreo de ácidos orgánicos en un campo Navajo en Chieftain. Instaló su equipo en un avión, el cual recorre el área a una altura de 0.15-3 km sobre el nivel del piso y colecciona la muestra durante un periodo de 20-30 min, a un flujo de 5-6 Lpm. Hartmann (1991) emplea el burbujeador de Coffey (1985) con prefiltro de Teflon de 2 μm de diámetro de poro a 7 Lpm durante 30-40 min, mientras que Schultz (1992) y Helas (1992) prueban una variación al trabajar a un flujo de 4.5-10 Lpm durante un periodo de 20-30 min y consiguen una eficiencia de más del 98% para HO_2 y mayor a 96% para HOAc .

Por otro lado, en 1995 Khwaja utiliza un tubo de polietileno a la salida de la bomba de vacío con un prefiltro de Teflon, en periodos de 60 min. a un flujo de 9 Lpm y reporta que tomando en cuenta la baja concentración de HO_2 y HOAc en la muestra, el sistema no presenta interferencias significativas de aerosoles a la fase gas, lo que contradice lo antes reportado por Andreae (1988). Khwaja utiliza una solución de NaOH en concentración de 10^{-5} M para coleccionar y previene la fotooxidación durante el muestreo protegiendo el sistema con papel aluminio y la



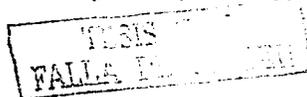
actividad bacteriana agregando 0.4% de CHCl_3 . Acopla dos sistemas de burbujeo y cuantifica una eficiencia mayor al 95%.

II.5.2 Uso de cartuchos

La técnica de muestreo usando cartuchos se basa en la adsorción de gases en un adsorbato que es un sólido poroso como: vidrio esmerilado, C_{18} , alúmina o Tenax.

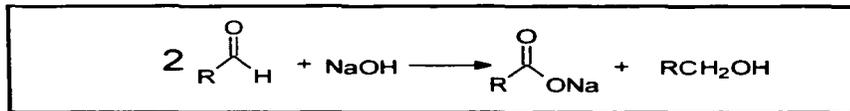
Satsumabayashi (1989, 1995) realizó su muestreo con cartuchos para ácidos orgánicos. Utilizó tubos de 180 mm de largo y 5 mm de diámetro interno, empacados con esferas de vidrio esmerilado de 18 a 28 mallas e impregnadas con hidróxido de estroncio al 1%, emplea un flujo de 2 mL/min y en periodos de 3 h. Con este sistema, Satsumabayashi logra identificar HOAc, HOPr y HOBu; así como ácido capríónico y valérico en la atmósfera de Japón. Considera que la eficiencia es de 84%, y que las interferencias presentes están relacionadas con la oxidación de aldehídos durante el muestreo. Sin embargo, al analizar estas interferencias, concluye que se pueden considerar insignificantes.

Por otro lado, Grosjean (1990a) comparó el uso de cartuchos Sep-Pak C_{18} y alúmina impregnados con KOH a un flujo de 2 Lpm y filtros de fibra de vidrio de 25 mm impregnados de KOH a 4 Lpm. En ambos casos coloca una membrana de Teflon de 1.2 μm de diámetro de poro como prefiltro y colecta por un tiempo de 4, 6, 7 y 8 h. Grosjean determinó la eficiencia montando un sistema paralelo, en el caso de los cartuchos observa una eficiencia de $92\pm 10\%$ para HOFo y $90\pm 10\%$ para HOAc en un grupo de dieciocho muestras; y para filtros $89\pm 7\%$ para HOFo y $90\pm 6\%$ para HOAc. Menciona que las interferencias por aldehídos son posibles, pero que para el caso de formaldehído y acetaldehído éstas no deben ser mayores a 3% por lo que no son estadísticamente detectables. Para comprobar su hipótesis, el autor realizó



experimentos en los que inyecta 3 ppmV de acetaldehído y benzaldehído, 500 ppbV de NO₂ y 140 ppbV de ozono, sin observar la conversión hacia el ácido correspondiente, contrario a lo reportado anteriormente por Irgum (1985). Grosjean explica que estos resultados no concordantes se deben a que una concentración de formaldehído 0.05 M es estable en una solución de NaOH 5 N y que en trampas alcalinas no se favorece la desprotonación del aldehído atmosférico vía la reacción de Cannizaro. La reacción de Cannizaro en condiciones de laboratorio se presenta en la Reacción II.5.

Adicionalmente, en el caso de interferencias por la hidrólisis de peroxiacetilnitrato (PAN), su importancia depende del sistema y del álcali usado. La transformación del PAN a acetato es posible al momento de la elusión acuosa o el análisis. La Tabla II.11 indica la cantidad de acetato formada a partir de PAN en la trampa alcalina.



Reacción II.5 Reacción de Cannizaro

Tabla II.11 Interferencia de PAN en diferentes sistemas

Medio	Impregnación	Acetato %
filtros	KOH o Na ₂ CO ₃	11.2
cartuchos C ₁₈	KOH	100
cartuchos C ₁₈	Na ₂ CO ₃	16-27

* Fuente: Grosjean (1990b)



Grosjean (1991) realizó un muestreo en Los Angeles, California con cartuchos de C₁₈ impregnados con KOH. Inicialmente, lava los cartuchos con 2 mL de metanol y 2 mL de agua y los impregna con una solución de KOH y metanol. Secando al vacío y los protege con papel aluminio antes y después de usarlos. El experimento lo realizó a un flujo de 2 mL/min. Por otro lado, empleó filtros de fibra de vidrio impregnados con KOH a un flujo de 4 mL/min y extraídos con agua. Publicó la desviación estándar de ambos métodos como se muestra en la Tabla II.12.

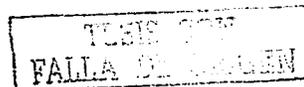
Harrington (1993) utilizó cartuchos de alúmina Sep Pak, impregnados con una solución alcalina haciendo referencia a Grosjean (1990b, 1991), protege los cartuchos con tapas de Teflon y los transporta en refrigeración antes y después del muestreo. Guarda los cartuchos dentro de bolsas de plástico, las cuales contienen un filtro de fibra de vidrio impregnado de la solución alcalina, para evitar la difusión pasiva y protegerlos de cualquier tipo de contaminación. Trabaja a un flujo de 1 mL/min durante 10 y 12 h y eluye con 3 mL de agua. Por otro lado, Zhang (1994) a partir de cámaras de esmog colecta ácidos orgánicos con cartuchos de C₁₈ Sep-Pak impregnados con KOH. en periodos de 4 a 6 h y un flujo de 1 a 1.8 Lpm. Eluye lentamente las muestras con agua y observa una eficiencia mayor del 92%.

Tabla II.12 Desviación estándar para el muestreo de Grosjean

Método	HOFe %	HOAc %	n
cartuchos	0.92±0.1	0.9±0.1	18*
filtros	0.89±0.07	0.9±0.06	18**

* Grosjean(1991)

** Grosjean (1988)



II.5.3 Uso de condensadores

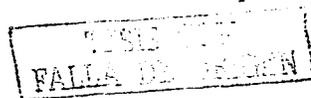
En el muestreo con condensadores se utiliza una trampa criogénica que permite coleccionar selectivamente gases atmosféricos solubles en agua. Dawson (1980a, 1988), Farmer (1982), Andreae (1987, 1988) y Hofmann (1997) usan esta técnica para atrapar gases traza. Farmer y Andreae detectan ácido fórmico y acético en Tucson, Arizona y en algunas áreas remotas de Estados Unidos. Dawson (1988) resalta que los gases altamente solubles en agua o los que se hacen solubles por reacciones como oxidación y disociación se coleccionan eficientemente. Sin embargo, se debe tener cuidado cuando las especies coleccionadas tienen fuentes o sumideros acuosos. Menciona que es necesario analizar las muestras antes de 24 h, ya que después de este periodo cambian su composición química.

Teóricamente, la concentración de un gas A en aire (r_{Ax} , kg/m³) y en una película condensada (r_{vw} , kg/m³) pueden relacionarse con la velocidad relativa de la colecta del gas y del vapor de agua y la concentración de las especies en fase gas en el condensado (C_A), con las ecuaciones:

$$r_{Ax} = C_A \frac{D_V B_A}{D_A B_V} \left\{ r_{Vx} - r_{vw} + \frac{1}{H_A} \right\}$$

$$H_A = \frac{C_A}{r_{Aw}}$$

donde: D_V y D_A son los coeficientes de difusión del gas A en vapor de agua y en aire, respectivamente, R_{Vx} es la concentración del gas A en agua, r_{vw} es la concentración del gas A en la superficie, r_{Aw} es la concentración del gas A en la película condensada, B_V es el espesor de la capa de agua, B_A es el espesor de la capa del gas A y H_A es la constante de Henry.

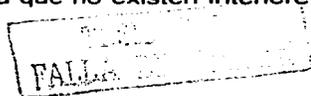


Dependiendo de la naturaleza de los gases el término $1/H_A$ se puede considerar despreciable o importante.

- * Para gases muy solubles en agua el término $1/H_A$ es despreciable y la solubilidad no es necesario conocerla.
- * Para gases poco solubles en agua la concentración se determina por medio de H_A la cual es independiente de la velocidad de colecta.
- * Para gases de solubilidad intermedia los términos entre llaves se hacen uno.

En el caso de ácidos carboxílicos la colecta y la solubilidad efectiva dependen del pH y son función de la temperatura (Davison, 1986). Por ejemplo, a $\text{pH}=5.2$ HOFO es muy soluble y para HOAc es 20% y a un $\text{pH}=5.6$ es 15%.

Arlender (1990) muestreó ácidos orgánicos por el método de condensación, publicado previamente por Farmer (1982) y Dawson (1984, 1988). La técnica consiste en enfriar una superficie, limpia y pulida por debajo del punto de rocío y como resultado se obtiene una película de agua en la superficie. El proceso es controlado y selectivo para gases, lo que hace que no sea posible capturar partículas. La alta solubilidad de los gases permite coleccionar con gran eficiencia mientras la película no se satura. El sistema de Arlender fue montado en la cabina de un crucero, a 3 m de la cubierta delantera, enfría las placas a una temperatura aproximada de 5°C por debajo del punto de rocío y coloca la placa dentro de un bote de polietileno de alta densidad. El estudio dura 40-120 min e inmediatamente después adiciona CHCl_3 para evitar el crecimiento bacteriano. Indica que obtiene una buena eficiencia sin presentar valores, pero subraya que no tiene evidencias de que el método sea superior a otros. Asimismo, manifiesta que no existen interferencias y



que pudo analizar confiablemente HOFO y HOAc. Willey (1993) utilizó el método de condensación en un tubo Kimax de 30 cm de largo y 3.5 cm de diámetro interno. El tiempo de colecta finaliza cuando se completan 3 mL de condensado a una temperatura ambiente de 26-35 °C y humedad relativa mayor a 41%.

II.5.4 Uso de impactores

Ludwig (1988) muestrea materia particulada utilizando impactores cascada de baja presión, los cuales le permiten separar aerosoles de acuerdo a su diámetro aerodinámico en los siguientes intervalos: 0.15-0.45, 0.45-1.35, 1.35-4.05, 4.05-12.2 y >12.2 μm . a un flujo de 26 m^3/h , durante 4 y 48 h. Alcanza una eficiencia de solo 24 a 40%. En este sistema de impactores de cinco estados logra identificar ácidos tanto monocarboxílicos como dicarboxílicos.

II.5.5 Uso de despojadores

El uso de despojadores es otra técnica de colecta por absorción de gases la cual se considera fácil, confiable y versátil. Sin embargo, es poco accesible en el sentido económico.

Paxbaum (1988) y Winiwarter (1988) colectan HOFO y HOAc con despojadores anulares impregnados con KOH y NaOH, a un flujo de 9 Lpm, durante 3 y 4 h. Observaron que el NaOH retiene eficientemente HOFO, pero no HOAc y que el KOH absorbe ambas especies, de manera cuantitativa como lo consigue Rosenberg (1988). Winiwarter (1988) realiza su estudio con despojadores de difusión como el descrito por Paxbaum (1988). Utiliza despojadores de 30 cm de largo impregnados con hidróxido de sodio, 10 Lpm durante 3 h, obteniendo una eficiencia de 95%



acorde con lo publicado por Rosenberg (1988). Recalca que en el despojador no hay interferencias de formaldehído, demostrando su hipótesis al inyectar $2 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ de esta especie al sistema de muestreo e indican que la concentración con la que prueba la eficiencia es varias veces superior a la presente en aire ambiente.

El sistema de Lawrence (1994) consta de dos bombas de vacío que proveen el flujo de aire previamente purificado con trampas de alúmina impregnada con permanganato de potasio, fibra de lana impregnada con ácido cítrico, carbón activado, sílica gel y un filtro. Posteriormente, el aire pasa por una cámara con humedad, temperatura y concentración de ácidos orgánicos controlados, para finalmente llegar a una serie de dos despojadores impregnados con KOH o Na_2CO_3 al 1% en agua y metanol 1:1. Al terminar el muestreo, extrae los despojadores con 10 mL de agua y agrega 20 μL de CHCl_3 . Determina la eficiencia en función de la humedad relativa, temperatura, flujo, periodo, tipo de impregnación y concentración de los ácidos. Los despojadores empleados son de 242 mm de largo y 22 mm de diámetro con tubos concéntricos con 1 mm de separación, según lo reportado por Possanzini (1983). Calcula la eficiencia teórica de los despojadores tomando como base las ecuaciones:

$$E = \frac{C}{C_0}$$

$$\frac{C}{C_0} = 0.819 \exp(-22.53 \Delta_a)$$

definiendo Δ_a :

$$\Delta_a = \frac{\pi DL}{4F} \cdot \frac{d_2 + d_1}{d_2 - d_1}$$

haciendo las sustituciones correspondientes tenemos:



$$E = 1 - 0.819 \exp \left[-\frac{\pi DL}{4F} \cdot \frac{d_2 + d_1}{d_2 - d_1} \right]$$

donde: E es la eficiencia de la colecta (adimensional). C y C_o son las concentraciones de salida y entrada, respectivamente. D es el coeficiente de difusión del gas colectado en aire (cm²/s), L es la longitud del despojador (cm), F es el flujo de aire (cm³/s) y d₁ y d₂ son el diámetro interno y externo, respectivamente del despojador (cm). Los coeficientes de difusión de algunos ácidos se presentan en la Tabla II.13. La eficiencia de la colecta de Lawrence (1994) resultó ser independiente de la humedad relativa y de la base de impregnación. Los resultados se dan en la Tabla II.14 donde se puede apreciar que la eficiencia teórica es comparable con la eficiencia experimental, tanto para ácido fórmico como para acético al emplearse despojadores impregnados con carbonato de sodio o en hidróxido de potasio.

Tabla II.13 Coeficientes de difusión en aire

Acido	Coefficiente cm ² /s*
fórmico	0.159
acético	0.133
propiónico	0.099
butírico	0.081
valérico	0.067

* Perry (1982)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla II.14 Eficiencia de los despojadores anulares

Flujo Lpm	Humedad relativa %	E_{teo} %	E_{exper} %	Capacidad del despojador mg
Impregnación de KOH para HOFo				
10	10	99.97	99.8	5.08
10	50	99.97	99.6	6.55
10	80	99.97	99.8	6.96
15	10	99.61	99.9	---
15	50	99.61	99.8	---
15	80	99.61	99.6	---
Impregnación de KOH para HOAc				
10	10	99.88	97.6	1.36
10	50	99.88	99.0	2.45
10	80	99.88	97.0	3.96
15	10	99.93	98.7	---
15	50	99.93	98.8	---
15	80	99.93	99.5	---
Impregnación de Na₂CO₃ para HOFo				
10	10	99.97	99.4	4.63
10	50	99.97	97.4	7.47
10	80	99.97	98.8	7.50
15	10	99.61	99.9	---
15	50	99.61	98.7	---
15	80	99.61	99.3	---
Impregnación de Na₂CO₃ para HOAc				
10	10	99.88	99.1	0.59
10	50	99.88	99.1	1.97
10	80	99.88	99.2	3.27
15	10	99.93	96.9	---
15	50	99.93	96.1	---
15	80	99.93	98.5	---

Las interferencias detectadas durante el muestreo fueron por la presencia de acetaldehído (1.1%) y formaldehído (2.5%) cuyos valores son independientes de las condiciones antes mencionadas. De la misma manera Lawrence manifiesta que las muestras son estables durante cuatro meses, cuando se mantienen a 4 °C y se les agrega CHCl₃ como biocida. Menciona que el uso de despojadores anulares es conveniente, confiable, versátil y apropiado para capturar ácidos orgánicos presentes en la atmósfera en fase gas o vapor (Durham, 1978; Norton, 1985; Keene, 1986). Por

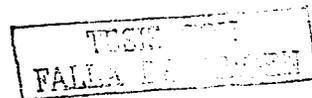


otro lado, Reiss (1995) reporta una eficiencia del 98.5% para el mismo sistema de despojadores de Lawrence (1994).

II.5.6 Uso de filtros

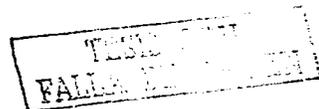
Los filtros pueden remover partículas suspendidas (aerosoles) vía diferentes mecanismos como: difusión, intersección directa y colecta inercial.

- * *Difusión.*- Cuando el aire pasa a través del filtro las partículas se difunden de áreas de alta concentración en el flujo de aire, a áreas cercanas del material filtrante donde la concentración es cercana a cero. La cantidad de muestra obtenida por difusión depende del flujo, la concentración de partículas en el aire, el grosor del filtro, el tamaño de partícula, el tamaño de poro y la distancia interfibra.
- * *Intersección directa.*- Cuando las partículas son acarreadas por el aire y éste pasa a través de los poros del filtro sin tocar las fibras o material filtrante, las partículas son colectadas por intersección directa. El tamaño de poro pequeño y el de partículas grande favorecen este tipo de colecta.
- * *Colecta inercial.*- Esta técnica se basa en la inercia de las partículas cuando entran en contacto con una superficie. Si se emplea un flujo alto se puede realizar la colecta de partículas pequeñas y grandes vía este mecanismo.



Barkenbus (1983) indica que no es posible lograr una colecta del 100% en filtros, debido a que grandes cantidades de las partículas pequeñas pasan por el filtro sin ser retenidas. En general, partículas muy pequeñas requieren de un tamaño de poro muy pequeño lo que aumentaría la presión de cruce del filtro.

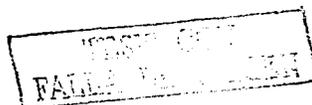
Kawamura (1985) utiliza filtros para el muestreo de emisiones vehiculares y aire ambiente. Las membranas que utiliza son Nuclepore[®] de 47 mm impregnados con KOH, en un sistema de una y tres etapas, a un flujo de 10 Lpm en periodos de 4 y 24 h para aire ambiente. Por otro lado, usa filtros de cuarzo impregnados para emisiones vehiculares, durante 30 min a 10 Lpm. Resalta la importancia de purificar el álcali a 500 °C durante 4 h para eliminar posibles contaminantes orgánicos presentes como blanco de lote. Extrae con agua y agrega cloroformo para evitar la descomposición por bacterias. Explica que es de gran importancia el proteger las muestras con papel aluminio para evitar la posible fotoxidación y calcula una eficiencia de su sistema de tres etapas obteniendo un valor de 99.9%, mientras que en el de una etapa solo logra retener entre 91 y 98%. Andreae (1988) ocupa un paquete portafiltros de dos etapas de cara abierta con filtros de Nuclepore[®] y Zefluor de 90 mm de diámetro y 8 y 1 µm de diámetro de poro, los cuales extrae con agua. En colectas realizadas a 1.5 y 28 m de altura presenta una eficiencia de colecta mayor al 90%. Andreae (1987) emplea un portafiltros de polietileno de tres etapas de 90 mm de diámetro en el cual separa partículas gruesas (>2.5 µm) en la primera, finas (>1 µm) en la segunda y (<1 µm) en la tercera etapa. Empaca el portafiltros con membranas de diferente naturaleza: Nuclepore[®] con poro de 8 µm (primera etapa), Teflon de 1 µm (segunda etapa) y celulosa impregnado con KOH/glicerol (tercera etapa). Extrae los filtros con 10 mL de agua, sin olvidar humedecer previamente el de Teflon con metanol y adicionarles cloroformo. De esta manera obtiene una eficiencia mayor al 95%.



En otro estudio, Grosjean (1978) realiza una prueba con un equipo de alto volumen (HiVol) y filtro de fibra de vidrio tipo AE, durante 24 h a un flujo de 40 pies³/min. Extrae con 200 mL de una solución ternaria de benceno-cloruro de metileno-metanol en una relación 1:1:1. Forma el éster correspondiente y seca el extracto. Adiciona agua llevándola a un pH=1 con ácido clorhídrico y extrae con cloruro de metileno a reflujó durante 24 h. Seca la fracción orgánica en malla molecular de 4 Å y lo transforma al éster con diazometano en éter, pero Grosjean no menciona la eficiencia de su complicado sistema. Grosjean (1988) utiliza un sistema dual de filtros de cara abierta a un flujo de 16 a 19 Lpm por un periodo de 4-6 h, prueba cuatro diferentes configuraciones para ácidos carboxílicos como se indica en la Tabla II.15. Los filtros impregnados con KOH los extrae con 10 mL de carbonato de sodio 2.4×10^{-3} M y los de Nylon con borato de sodio 5×10^{-3} M. Estima una eficiencia del sistema de HOAc de $90.1 \pm 6.4\%$ y $89.4 \pm 6.6\%$ para HOFO en filtros impregnados y mayor a 77.8% para ácido oxálico en filtros de Nylon.

Tabla II.15 Configuración de los portafiltros usados por Grosjean

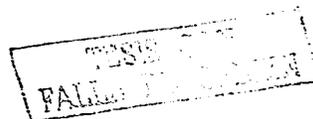
Sistema dual	Analito encontrado
Nylon-Nylon	Etapa 1: Nitrato inorgánico total Etapa 2: Oxalato total
Teflon-Nylon	Etapa 1: Bajo contenido de nitrato Etapa 2: Alto contenido de nitrato y ácido oxálico en fase gas
KOH-KOH	Etapa 1: Formiato y acetato total Etapa 2: No detecta nada
Teflon-KOH	Etapa 1: Bajo contenido de nitrato Etapa 2: HOFO y HOAc en fase gas



Grosjean en 1989 colecta muestras de aire ambiente en Los Angeles en portafiltros de cara abierta de dos etapas. Usa filtros de 47 mm de diámetro de Teflon de 1 y 2 μm de diámetro de poro y de fibra de vidrio tipo AE impregnado de KOH, durante 4 y 8 h, extrae con agua y los guarda en refrigeración en viales color ámbar. El autor presenta evidencias de la rápida neutralización de los filtros impregnados con KOH por la presencia de CO_2 formando carbonatos. Sin embargo, asevera que esto no interfiere en el muestreo de ácidos carboxílicos, pero que existen otras interferencias como las de aldehídos y PAN, las cuales califica como insignificantes.

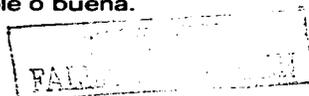
Kawamura (1993) prueba filtros de cuarzo para coleccionar ácido oxálico, succínico y adípico en aerosoles urbanos en Tokio y Rogge (1993a) identifica en este tipo de filtros más de ochenta compuestos orgánicos como: n-alcanos, ácidos n-carboxílicos, ácidos n-insaturados, ácidos dicarboxílicos, ácidos diterpenoides y compuestos policíclicos aromáticos. Observa que todos estos compuestos contienen más de nueve átomos de carbono en su estructura y están presentes en la atmósfera urbana del sur de Los Angeles. Sempéré (1994) reporta el uso de filtros de cuarzo subrayando la importancia de eliminar la presencia de especies orgánicas en el sistema de muestreo y evitan la interferencia por medio del tratamiento térmico a 500 °C.

Granby (1997a) basándose en el método de Grosjean (1990a) usó un portafiltros de dos etapas con filtro de Teflon de 1 μm de diámetro de poro y 47 mm de diámetro y uno de celulosa impregnado con carbonato de potasio. Realiza su colecta a 40 Lpm durante 12 h y de las pruebas de recobro concluye que las especies cuantificadas no se degradan durante el muestreo al lograr valores de $105\pm 3\%$ para 1.6 ppbV de HOFO y $98\pm 4\%$ para 0.6ppbV de HOAc. Extrae las muestras con 30 mL de agua y reporta interferencias de PAN en el filtro de Teflon del 10% y en el de celulosa del 9%.



Nolte (1997) utiliza portafiltros de dos etapas con filtros de Teflon y cuarzo a un flujo de 4 y 9 Lpm durante 24 h y los extrae con 10 mL de agua. Explica las observaciones de Keene (1989) y Grosjean (1990b) acerca de que las trampas alcalinas están sujetas a interferencias positivas por parte de aldehídos pues Keene las cuantifica y Grosjean no. Menciona que Grosjean usa un prefiltro de Teflon en el cual se puede dar la absorción del HOFO en fase gas debido a las partículas presentes. Asimismo, contradice a Grosjean cuando asevera que el 11-17% de acetato presente en trampas alcalinas se puede deber a la presencia de PAN ya que él no observa esto, asegurando que todo el acetato medido proviene del ácido acético. Finalmente, reporta que el 6% de HOFO y el 12% de acetato se pierden en el sistema por arrastre de aire. Nolte (1999) estudia ácidos monocarboxílicos de C₁-C₁₀ en fase gas presente en el ambiente de Los Angeles durante un episodio de smog fotoquímico, con un muestreador de alto volumen con un filtro de cuarzo, seguido por uno de poliuretano (PUF), en periodos de 2 y 3 h; y un muestreador de bajo volumen con filtros de 47 mm de cuarzo impregnado y un prefiltro de Teflon de 2 µm de diámetro de poro a un flujo de 10 Lpm. Logra coleccionar en el HiVol moléculas de alto peso molecular y en el LowVol las de bajo peso molecular. Limbeck (1999) usa filtros de cuarzo como lo reportó Kawamura (1996a) y muestrea hasta 7 m³ de aire. Realiza tres tipos de extracción a cada filtro: éter etílico, metanol al 3% en agua y agua al 100%. Observa la presencia de ácidos orgánicos en la fracción acuosa.

Como se puede observar en todas las técnicas publicadas para ácidos carboxílicos, el sistema de colecta se basa en el uso de trampas a un pH básico, ya sea con una base débil (carbonato de sodio) o una base fuerte (hidróxido de sodio o potasio). Seguida de la extracción acuosa y el mantenimiento de la muestra alejada de la luz solar, en refrigeración y con cloroformo para prevenir el crecimiento bacteriano. Es decir, el manejo cuidadoso de las muestras y de los parámetros de colecta son los puntos medulares para obtener una eficiencia aceptable o buena.



II.6 Técnicas analíticas

En las transformaciones químicas presentes en la atmósfera se les atribuye a los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular una potencial importancia (Keene, 1989), en consecuencia se ha publicado una variedad de técnicas de análisis de estas especies. Sin embargo, cada autor reporta el uso de métodos, marcas y condiciones diferentes con las cuales realizan el análisis químico tanto cualitativo como cuantitativo de los contaminantes colectados a partir de aire ambiente y escapes vehiculares. En general, se emplean cuatro técnicas cromatográficas que permiten separar y analizar los ácidos orgánicos presentes de aire ambiente, en interiores, en fuentes o en ambiente laboral: cromatografía de gases, cromatografía de exclusión de iones, cromatografía iónica y cromatografía de líquidos. Estas técnicas acopladas a detectores de ionización de flama, espectrometría de masas, espectroscopia ultravioleta e infrarroja o conductividad permiten conocer la concentración de ácidos carboxílicos y otras especies en la atmósfera.

II.6.1 Cromatografía de gases

En cromatografía de gases los equipos más usados son los de marca Hewlett Packard con inyector de división de flujo (split/splitless), con columnas capilares de hasta 30 m de largo y acoplados a detectores de espectrometría de masas y de ionización de flama.

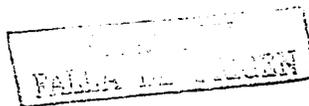
Kawamura (1985) antes de analizar las muestras de los ácidos orgánicos colectados a partir de escapes vehiculares de motores a base de aceite los esterifica. Forma los



derivados p-bromofenacil éster y consigue cuantificar una serie de ácidos alifáticos comprendida entre C₁-C₇ y del ácido benzoico. Kawamura (1984) compara el tiempo de retención de los componentes de las muestras con estándares y comprueba la estructura de estas especies por medio de espectrometría de masas. Sin embargo, en el caso de ácidos de C₈-C₁₀ solo logra identificarlos tentativamente, por medio del patrón de fragmentación y el fragmento característico [M-213] para la serie de p-bromofenacil éster del ácido correspondiente. La desviación estándar relativa igual a ±9% indica que el método es reproducible. Kawamura (1993) esterifica sus muestras de ácidos orgánicos, pero en esta ocasión experimenta con la formación del dibutiléster de los ácidos dicarboxílicos presentes en aerosoles urbanos de Tokio. Asimismo, cuantifica el recobro de la muestra que para el ácido oxálico es de 71% y para los ácidos succínico y adípico de 90%. Identifica diácidos C₂-C₁₀ observando que el más abundante es el ácido oxálico seguido por los ácidos malónico y succínico.

Rogge (1993a) analiza la fracción fina de partículas colectadas en cuatro sitios de la atmósfera urbana de Los Angeles. Identifica ácidos dicarboxílicos de alto peso molecular C₆-C₃₀ y los analiza por cromatografía de gases, identificándolos por comparación con el tiempo de retención de estándares y su patrón de fragmentación en masas. De la misma manera Rogge (1993b) estudia emisiones de escapes vehiculares de automóviles a base de gasolina con y sin catalizador y vehículos pesados a base de Diesel y clasifica los espectros obtenidos en cuatro:

- * *Positivo.*- Cuando el espectro de la muestra y el de la biblioteca del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST, por sus siglas en inglés) son idénticos y el tiempo de retención de la muestra y su estándar son iguales.



- * *Probable.*- Cuando el espectro de la muestra y el de la biblioteca NIST son idénticos pero no se dispuso del estándar para comparar el tiempo de retención.
- * *Posible.*- Cuando el espectro de la muestra y el de la biblioteca NIST son parecidos ya que la muestra presenta iones de otros compuestos minoritarios que coeluyen.
- * *Tentativo.*- Cuando el espectro de la muestra presenta fragmentos de masa de compuestos que coeluyen con el analito de interés, en una concentración importante.

Kawamura (1996b) y Nolte (1999) también esterifican los ácidos antes de su análisis, pero Kawamura forma dibutil ésteres de una serie homóloga de ácidos α, ω -dicarboxílicos entre C_2 - C_{11} que colecta en la Antártica y Nolte forma bromofenil ésteres de ácidos orgánicos de C_2 - C_{10} de la atmósfera de Los Angeles. A diferencia de los autores antes mencionados Sutsumabayashi (1995) analiza directamente ácidos de bajo peso molecular separándolos con una columna empacada de 1.5 m. El autor no presenta las bondades de su método pero resalta la presencia de ácido acético, propiónico, n-butírico y valérico en la atmósfera de Los Angeles. La Tabla II.16 resume las condiciones de trabajo por cromatografía de gases enumerados anteriormente.

En ninguno de los artículos que se presentan en esta revisión y que hablan del uso de cromatografía de gases se discuten las características de cada método, así como tampoco las eficiencias o problemas de análisis.



Tabla II.16 Condiciones de análisis de ácidos carboxílicos por cromatografía de gases

Equipo	Columna	Rampa de calentamiento	Detector	Referencia
Hewlett Packard 5840	Silica fundida DB5 30 m x 0.25 mm d.i.	40 °C por 6 min. 160 °C a 30 °C/min 295 °C a 8 °C/min	FID	Kawamura (1985)
Hewlett Packard 8590	Silica fundida HP-5 25 m x 0.32 mm d.i. x 0.52 µm	---	FID	Kawamura (1993)
Varian 4600	Silica fundida OV-1701 30 m x 0.32 mm d.i. x 0.52 µm	---	masas	Rogge (1993a)
Hewlett Packard 8590	Silica fundida HP-5 25 m x 0.52 mm d.i. x 0.52 µm	---	FID y masas	Kawamura (1996b)
---	Empacada con FFP/H ₃ PO ₄ Carbopack de 60-80 mallas 1.5 m x 3 mm d.i.	110-240 °C a 8 °C/min	FID	Satsumabayashi (1995)
Hewlett Packard 5890	DB-5MS 30 m x 0.28 mm d.i. x 0.25 µm	40 °C por 6 min 160 °C a 30 °C/min 290 °C a 8 °C/min	masas	Nolte (1999)

TESIS CON
FALLA DE ...

II.6.2 Cromatografía por exclusión de iones

Keene (1983) emplea la técnica de cromatografía por exclusión de iones con detector de conductividad para el análisis de ácidos carboxílicos presentes en agua de lluvia en áreas remotas. Los ácidos cuantificados por Keene son fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico, cítrico, láctico y glicólico. Menciona que el orden de elusión es citrato<formiato<acetato, para lo cual destaca que se requiere inyectar 500 μL del analito, pues estas especies se encuentran en muy baja concentración y es necesario incrementar la respuesta de la señal. Utiliza un supresor de columna que reduce la simetría del pico cromatográfico de 50 mm a 25 mm y postsupresor de columna que provoca ruido en el cromatograma y aumento de la velocidad de elusión. Pero su método es reproducible solo cuando se elimina el postsupresor de columna.

Willey (1993) analiza por este método muestras de condensados colectados en ambiente continental y marino encontrando ácido fórmico y acético. Obtiene un límite de detección de 0.2 μM para cada ácido al inyectar 250 μL de muestra y logra una incertidumbre de 2.5 y 4.2% para ácido fórmico y acético, respectivamente. Schultz (1992) identifica ácido fórmico y acético a partir de extractos atmosféricos de Japón por medio de cromatografía por exclusión de iones. Da curvas de calibración con una correlación de uno para ácido fórmico y 0.999 para ácido acético.

En general, cuando los autores reportan el análisis por cromatografía por exclusión de iones acoplan al equipo un detector de conductividad. Por otro lado, se puede observar que esta técnica no requiere derivatizar los ácidos orgánicos a ésteres para su análisis. Las condiciones de análisis usando cromatografía por exclusión de iones se expresan en la Tabla II.17.



Tabla II.17 Condiciones de análisis por cromatografía por exclusión de iones

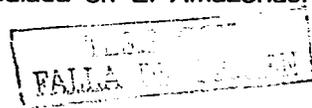
Equipo	Columna	Eluyente	Detector	Límite de detección	Referencia
Dionex	ICE*	HCl 0.96 mM	conductividad	HOFo 0.2 µM HOAc 0.2 µM	Keene (1983)
Wescan ICM	ICE*	---	conductividad	HOFo 0.05 ppbV HOAc 0.3 ppbV	Puxbaum (1988)
Dionex	ICE	HCl 0.96 mM	conductividad	HOFo 0.2 µM HOAc 0.2 µM	Willey (1993)
Yokogawa Electric Works IC500P	HPIC-AS1	H ₂ SO ₄ 0.05 mM	conductividad	HOFo 0.47 ppbV HOAc 0.11 ppbV	Schultz (1992)
HPICE	ICE*-AS5	NaOH 3 y 20 mM	conductividad	HOFo 0.07 ppbV HOAc 0.19 ppbV	Khwaja (1995)

*ICE: columna de exclusión de iones, por sus siglas en inglés

II.6.3 Cromatografía iónica

Para analizar ácidos carboxílicos presentes en aire ya sea en fase gas, particulada o en precipitaciones la técnica más usada es cromatografía iónica acoplada a un detector ultravioleta o de conductividad y como disolución eluyente borato o bicarbonato de sodio.

Andreae (1987, 1988) emplea la técnica de cromatografía iónica para el análisis de los ácidos fórmico, acético y pirúvico presentes en fase gas en el oeste de Estados Unidos y, para fórmico y acético en fase particulada en El Amazonas. Muestra



tiempos de retención de aproximadamente 3.8 min para acetato, 4.5 min para formiato y 5.2 min para piruvato. Por otro lado, Talbot (1988) analiza de una manera eficiente formiato, aunque resalta que el acetato junto con el lactato no se resuelven adecuadamente. Sus muestras fueron colectadas en atmósfera del Este de Virginia logrando una incertidumbre de 3.1% para formiato y 3.3% para acetato y un límite de detección de 0.027 y 0.059 μM para los mismos iones, respectivamente.

Dawson (1988) al analizar por esta técnica observa que durante su investigación el ácido fórmico presenta un pico bien definido, mientras que el ácido acético se ve influenciado por otros compuestos con un pK_a similar ($\text{pK}_a=1.76 \times 10^{-5}$) y que usualmente están en concentraciones menores a él. Hartmann (1989) cuantifica HOAc y HOFo los cuales logra separar perfectamente en un tiempo de 20 min, usando borato de sodio como eluyente cuando supone la presencia de ácidos minerales en la muestra. El límite de detección que muestra Hartmann es de 0.02 ppbV para ambas especies. Arlender (1990) menciona que los ácidos colectados en fase gas y aerosoles en el Hemisferio Norte es posible analizarlas con una precisión de análisis de 1 a 4% para formiato, manteniendo la variación de temperatura de ± 0.1 °C en seis inyecciones de la misma muestra. Helas (1992) además de los iones típicos (formiato, acetato y piruvato, los tres con límite de detección de 10 ppbV), logra cuantificar por medio de la técnica de cromatografía iónica ácido metilsulfónico en concentraciones traza. Mientras que Kumar (1996) trabaja con una precisión de 0.41% para HOAc y 0.34% para HOFo y un límite de detección de 0.14 y 0.43 ppbV para formiato y acetato, respectivamente. Finalmente, Granby (1997b) colecta sus muestras en Copenhague y las analiza por cromatografía iónica. Realiza pruebas de recobro observando $105 \pm 3\%$ para 1.6 ppbV de HOFo y $98 \pm 4\%$ para 0.6 ppbV de HOAc; es decir, que estas especies no se degradan durante el análisis. Los límites de detección que describe son 0.1 ppbV para ambas especies y desviación estándar de 6% para HOFo y 7% para HOAc.

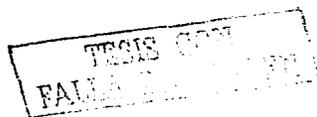


II INTRODUCCIÓN

En general, al usar cromatografía iónica los autores analizan sales de sodio o potasio en solución acuosa como eluyente y recomiendan adicionar, tanto a muestras como a estándares, cierta cantidad de cloroformo para prevenir el crecimiento bacteriano en las muestras. Las diversas condiciones de análisis por cromatografía iónica para ácidos carboxílicos se presentan en la Tabla II.18. Se puede observar que casi una constante en el uso de esta técnica es utilizar equipos Dionex.

Tabla II.18 Condiciones de análisis por cromatografía iónica

Equipo	Columna	Eluyente	Límite de detección	Referencia
Dionex QIC	4SA o AS4A	NaHCO ₃ 0.5 mM	---	Talbot (1988)
Dionex	HPI-AS4	NaHCO ₃ 0.45 mM Na ₂ B ₄ O ₇ 0.125 mM	---	Andreae (1988)
Dionex	---	Na ₂ B ₄ O ₇	HOFO 0.1 ppbV HOAc 0.1 ppbV	Dawson (1988)
Dionex	HPIC-AS4	Na ₂ B ₄ O ₇	HOFO 2.5 pM HOAc 3 pM	Hartmann (1989)
Dionex	HPIC-AS4A	Na ₂ B ₄ O ₇	---	Arlender (1990)
Dionex	---	H ₂ SO ₄ 0.5-5 mmol	---	Grosjean (1990a)
Dionex 4500i	HPICE-AS1	C ₆ H ₅ SO ₂ OH/octano/ isopropanol	---	Lawrence (1996)
Dionex 2000i/SP	AS4A	Na ₂ B ₄ O ₇ 0.12 ó 1.25 mM	HOFO 0.14 ppbV HOAc 0.43 ppbV	Kumar (1996)



II.6.4 Cromatografía de líquidos

La cromatografía de líquidos es una técnica para el análisis de ácidos carboxílicos frecuentemente empleada.

Ludwig (1988) identificó ácidos por medio de la comparación del tiempo de retención con estándares. Los límites de detección son 2.7×10^{-4} , 3.6×10^{-4} , 4×10^{-4} y 5.7×10^{-4} mol/L para fórmico, acético, propiónico y butírico, respectivamente. Asimismo, presenta un alto límite de detección para especies de cadena alifática. Menciona en su artículo que la sensibilidad del detector UV es altamente dependiente de la estructura del ácido.

Por otro lado, Grosjean (1991) incluye en el análisis de blancos de laboratorio correspondiente al 10% de las muestras totales y, en inyecciones múltiples observa una desviación estándar del 10% y una precisión promedio de 4.1% para ácido fórmico. Harrington en 1993 cambia la técnica de análisis reportada en 1991 por Grosjean y calibran el equipo diariamente con estándares frescos de formiato y acetato de sodio. Los límites de detección que reporta son 0.05 y 0.07 ppbV para formiato y acetato, respectivamente y la desviación estándar calculada a partir de inyecciones múltiples fue de 1.2-17.4% para formiato y 1.7-6.0% para acetato. La Tabla II.19 corresponde a los datos de las condiciones experimentales del análisis por cromatografía de líquidos.

TRABAJO CON
FALLA DE CALIBRACIÓN

Tabla II.19 Condiciones experimentales para el análisis de ácidos carboxílicos por cromatografía de líquidos

Equipo	Columna	Eluyente	Detector	Precisión	Referencia
Gilson Abimed	ORH-801	H ₂ SO ₄ pH=2.1	UV a 210 nm	---	Ludwig (1988)
---	Hamilton PRP-X300	H ₂ SO ₄ 0.5 mM	UV a 210 nm	1.7-7.3%	Grosjean (1991)
---	Hamilton PRP-X100 4.11x250 mm	KHFt 1 mM (pH=4.5) y MeCN 5%	UV a 280 nm	---	Harrington (1993)
Waters	Nova-Pak C ₁₈ 3.9x150 mm	Gradiente móvil H ₂ O- MeCN-THF	UV a 360 nm	---	Reiss (1995)

TESIS CON
FALLA DE CENSO

CAPÍTULO III
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

TESIS COT
FALLA DE

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo consistió en implementar y validar métodos de muestreo y análisis de ácidos carboxílicos presentes en fase gas y materia particulada. Su eficiencia fue probada para identificar compuestos traza en el aire ambiente de varios sitios del Área Metropolitana de la Ciudad de México.

III.1 Análisis químico

El análisis químico de esta tesis involucra el desarrollo de cuatro métodos: dos vía cromatografía de líquidos de alta presión con detección indirecta y directa por espectroscopia ultravioleta para ácidos carboxílicos, denominados Hamilton y Shodex, y que utilizan un cromatógrafo Waters 600-MS con detector de arreglo de diodos Waters 996. Y dos vía electroforesis capilar con detección indirecta también por espectroscopia ultravioleta, uno para analizar los iones: cloruro, sulfato y nitrato, y otro para el ion amonio; denominados método capilar para aniones y método capilar para cationes, respectivamente. Se emplea un equipo CIA (Analizador Ionico Capilar, por sus siglas en inglés) Waters con detector por espectroscopia ultravioleta.

FALLA EN EL SISTEMA

III.1.1 Condiciones de trabajo

a) Método Hamilton

El método Hamilton para el análisis de ácidos carboxílicos utiliza una columna Hamilton PRP-X100 de 250x4.1 mm, empacada con partículas de 10 μm de diámetro de copolímero de divinilbenceno y poliestireno de trimetil amonio. La cual constituye una columna de intercambio iónico propia para aniones orgánicos e inorgánicos, en concentración de 100 ppbV a 1000 ppmV; comúnmente usada para ácidos débiles o fuertes, con capacidad de 0.2 mEq/g y estable a $\text{pH}=1-13$, flujo menor a 8 mL/min y presión de 5000 psi. Las condiciones de trabajo con este método se presentan en la Tabla III.1.

b) Método Shodex

Para el segundo método de análisis de ácidos carboxílicos se utiliza una columna Shodex KC-811 de 300x8 mm, empacada con partículas de sulfonato-estireno-divinilbenceno, de 8 μm de diámetro monodispersas en gel. La cual combina cuatro fenómenos: exclusión de iones, exclusión de tamaño, partición y adsorción/desorción en fase reversa. Esta columna es propia para aniones orgánicos y estable a $\text{pH}=1-3$, flujo menor a 6 mL/min y temperatura menor a 85 °C. El método permite analizar tres especies: ácido fórmico, acético y propiónico. Las condiciones de trabajo se expresan en la Tabla III.2.

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla III.1 Condiciones experimentales del método Hamilton

Parámetro	Característica
Eluyente	bifalato de potasio (KHOPh) pH=4.5 y acetonitrilo en relación 80:20
Inyección	100 µL
Flujo	1.5 mL/min
Presión	3000 psi
Temperatura	25°C
Tiempo de retención	HOAc=4.7 min y HOFo=7.2 min
Detección indirecta	espectroscopia ultravioleta indirecta a 252 nm

Tabla III.2 Condiciones experimentales del método Shodex

Parámetro	Característica
Eluyente	ácido fosfórico al 0.1%
Inyección	100 µL
Flujo	1.0 mL/min
Presión	1500 psi
Temperatura	30°C
Tiempo de retención	HOFo=9.6 min, HOAc=10.2 min y HOPr=12.0 min
Detección indirecta	espectroscopia ultravioleta a 210 nm

Tabla III.3 Condiciones experimentales del método capilar para aniones

Parámetro	Característica
Electrolito	electrolito de alta movilidad Waters 49685
Inyección	hidrostática durante 30 s
Fuente de poder	negativa
Tensión	15 kV
Temperatura	25 °C
Detección indirecta	espectroscopia ultravioleta con lámpara de Hg a 254 nm
Tiempo de retención	Cl ⁻ =3.228 min, SO ₄ ²⁻ =3.454 min y NO ₃ ⁻ =3.537 min

TRABAJOS
 DE
 FALTA DE
 DATOS

d) Método capilar para cationes

Para el análisis de amoniaco se utiliza un método que permite identificar cationes en solución acuosa, especialmente el catión amonio via electroforesis capilar. El equipo empleado es el mismo que para el método capilar para aniones. Con las condiciones que se indican en la Tabla III.4.

Tabla III.4 Condiciones experimentales del método capilar para cationes

Parámetro	Característica
Electrolito	electrolito de baja movilidad Waters 49686
Inyección	hidrostática durante 30 s
Fuente de poder	positiva
Tensión	20 kV
Temperatura	25 °C
Detección indirecta	espectroscopia ultravioleta con lámpara de Zn a 214 nm
Tiempo de retención	$t_{NH_4^+}=3.4$ min

III.1.2 Validación de métodos

La metodología de validación empleada es la propuesta por Agilent Technologies-Hewlett Packard (2000).

a) Linealidad.- La linealidad se determina construyendo una curva de calibración (concentración vs. respuesta) de once diluciones entre 0.5 y 20 ppmV (para los ácidos y aniones) y de doce diluciones entre 0.5 y 80 ppmV (para los cationes)



preparadas a partir de una solución patrón de 1000 ppmV de la mezcla de las especies de interés:

- * ácido fórmico, acético y propiónico para el método Shodex
- * cloruro, sulfato y nitrato de sodio para el método capilar para aniones y
- ..
- * cloruro de amonio, potasio, sodio y calcio para el método capilar para cationes

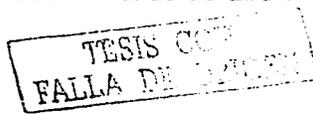
y haciendo un análisis por duplicado para cada dilución. Todos los reactivos empleados son marca Aldrich Chemical Co., Inc., pureza 99+%.

b) Precisión (repetibilidad y reproducibilidad).- La *repetibilidad* se establece mediante el análisis por sextuplicado de una solución estándar de las especies de interés a 10 ppmV y la *reproducibilidad* se determina mediante el análisis por triplicado de una muestra homogénea del producto final, valorada por dos analistas (M. en C. Sergio Escalona Segura y Quím. Ma. Teresa Limón Sánchez) y en dos días diferentes, siendo un total de doce análisis.

c) Límite de detección.- Se establece corriendo un blanco reactivo, midiendo el nivel del ruido y sumándole dos veces la desviación estándar de la señal del blanco.

d) Límite de cuantificación.- Se determina corriendo un blanco reactivo, midiendo el nivel del ruido y sumándole diez veces la desviación estándar de la señal del blanco.

e) Estabilidad de muestra.- Se establece por comparación de los resultados de los análisis iniciales de tres muestras con los obtenidos después de permanecer, de las mismas muestras, por un periodo de tiempo establecido bajo diferentes condiciones experimentales. Para esta tesis se seleccionan dos muestras de aire ambiente, una



FALTA
PAGINA
69|

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

anulares impregnados con una base débil que sirve para coleccionar gases ácidos de mediana y alta fuerza y un despojador impregnado con un ácido débil que sirve para coleccionar gases básicos de mediana y alta fuerza. Finalmente, la muestra despojada de los gases ácidos y básicos llega a un portafiltros que contiene una serie de cuatro membranas porosas de diferente naturaleza, donde se retienen las partículas presentes en la corriente. El volumen total de aire se determina con un gasómetro y el flujo de trabajo se ajusta por medio de una curva de calibración obtenida a partir de un estándar primario tipo DryCal DC-1 marca BIOS International Corporation.

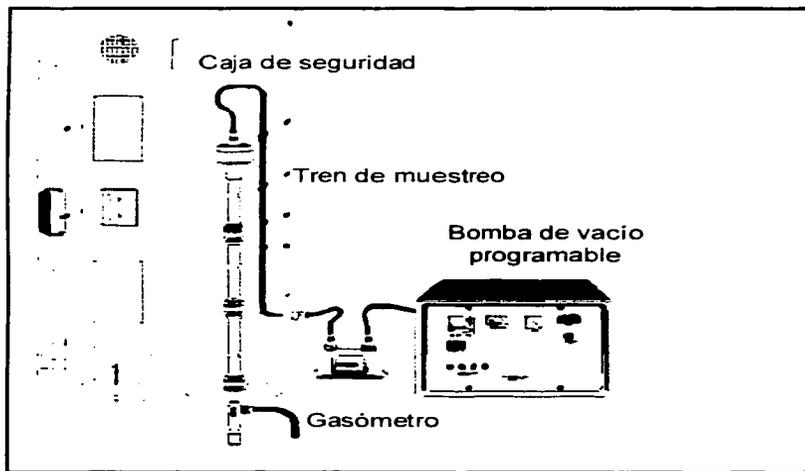


Figura III.1 Sistema de despojador anular

TESIS CON
FALLA EN EL ANÁLISIS

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo experimental de la presente tesis se utiliza el tren de muestreo reportado en la Figura III.2. y el portafiltras de la Figura III.3. Las características de cada membrana y los sustratos empleados para impregnar los despojadores anulares y filtros se presentan en la Tabla III.5. Todos los filtros empleados son marca Gelman Science y tienen un diámetro de 47 mm. Las técnicas de preparación de un tren de muestreo se muestran en el Apéndice D.

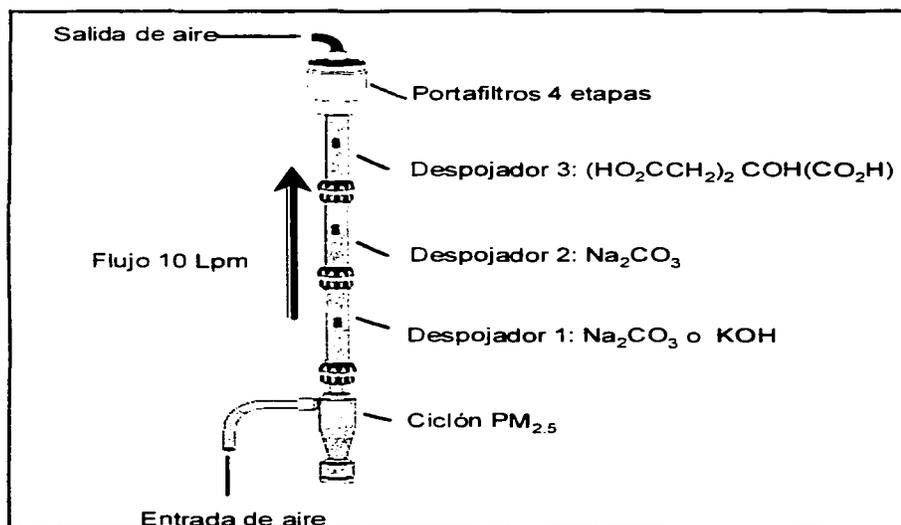


Figura III.2 Tren de muestreo

TESIS COMPLETA
FALLA DE ENTREGA

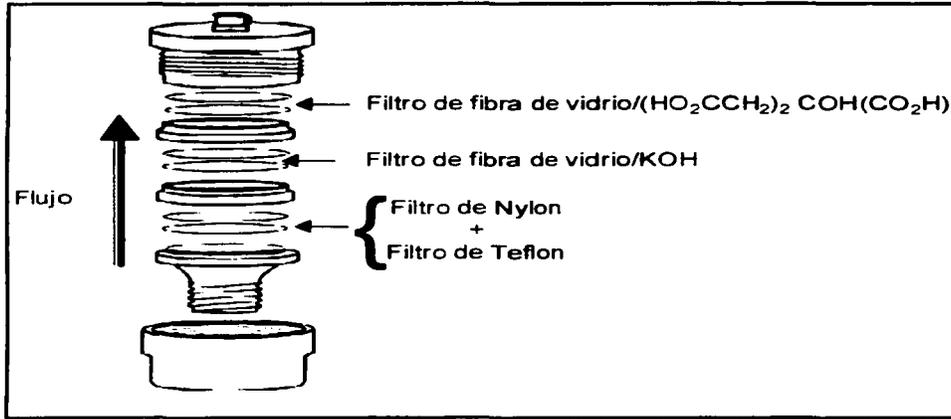


Figura III.3 Portafiltros de cuatro etapas

Tabla III.5 Membranas usadas en el muestreo

Filtro	Diámetro de poro μm	Aplicaciones
Teflon	2	sirve como prefiltro para partículas elementales
Nylon	1	su carácter básico permite coleccionar ácidos fuertes como: clorhídrico, sulfúrico y nítrico
Fibra de vidrio Tipo A/E	1	impregnado con hidróxido de potasio permite coleccionar ácidos débiles como: ácidos carboxílicos impregnado con ácido cítrico permite coleccionar bases de mediana fuerza como: amoniaco

TESIS
FALLA DE

III.2.2 Características de los sitios de muestreo

Se seleccionaron cinco sitios de muestreo de acuerdo a sus características o facilidad de realización de una campaña o prueba.

- * **Estación de la RAMA La Merced (MER).**- Ubicada en el centro de la Ciudad de México en Avenida Congreso de la Unión 148 y Prolongación de los Carretones. Col. Merced Balbuena. Delegación Cuauhtémoc.

Sitio con uso de suelo mixto: habitacional y comercial. Con influencia de contaminación vehicular (transporte ligero y pesado), comercial (restaurantes) e industrial (debida a los vientos predominantes NNE y NNW). Distancia a partir de MER 0 km.

- * **Centro de Ciencias de la Atmósfera (CU).**- Ubicado al sureste de la Ciudad de México. Circuito Exterior Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán.

Sitio con uso de suelo habitacional con influencia vehicular y natural (vegetación propia del campus universitario). Distancia aproximada a partir de MER 14.1 km.

- * **Monasterio del Desierto de los Leones (LEO).**- Ubicado al suroeste de la Ciudad de México en el Parque Nacional del Desierto de los Leones. Delegación Cuajimalpa.

Sitio rural con influencia natural y de quema de leña. Distancia aproximada a partir de MER 23.9 km.



- * **Iztacala (IZT).**- Ubicado al noroeste de la Ciudad de México en Avenida de los Barrios y Avenida Indeco. Col. Los Reyes Iztacala. Delegación Tlalnepantla.

Sitio con uso de suelo mixto: habitacional e industrial con influencia vehicular. Distancia aproximada a partir de MER 12.4 km.

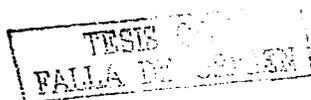
- * **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).**- Ubicado al noreste de la Ciudad de México. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Delegación Gustavo A. Madero.

Sitio con uso de suelo habitacional e industrial con alta influencia vehicular. Distancia aproximada a partir de MER 6.2 km.

Un plano del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) y la ubicación de los sitios de muestreo se ilustran en la Figura III.4.

III.2.3 Pruebas de eficiencia e identificación de interferencias

Usando el tren de muestreo de la Figura III.2, con el propósito de cuantificar la eficiencia del sistema y evaluar las interferencias positivas y negativas, se realizaron pruebas de influencia de radiación solar, duración del periodo de muestreo e interferencias debidas a ozono en un sitio de alta influencia vehicular (IMP).



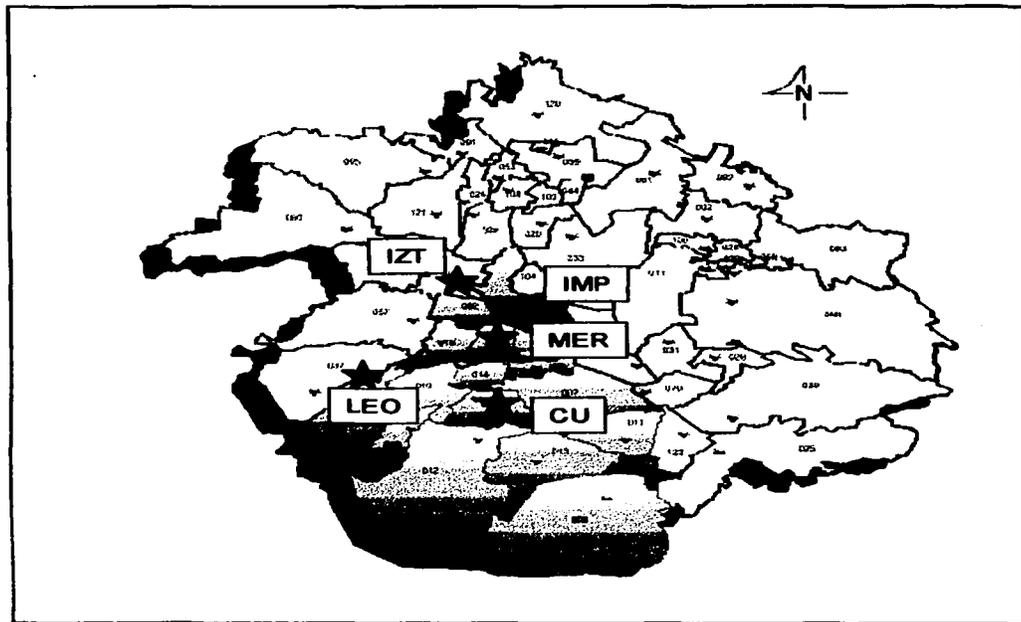


Figura III.4 Plano del Área Metropolitana de la Ciudad de México

a) Influencia de la radiación solar

Para observar la influencia de la radiación solar en la concentración de ácidos carboxílicos presente en fase gas y materia particulada, así como comprobar la posible pérdida del sustrato por arrastre, se colectaron muestras ambientales.



El estudio se hizo del 6 al 12 de noviembre de 2001 durante 4 h en dos horarios seleccionados de acuerdo a la presencia de un gran flujo vehicular en el sitio y condiciones de radiación solar con índice bajo (07:00 a 11:00 h) y con índice alto (12:00 a 16:00 h), el registro se realizó con las claves y formatos de laboratorio y de campo de los apéndices E y F. Los elementos del tren de muestreo son:

- * tres despojadores anulares en línea: dos impregnados con carbonato de sodio y uno impregnado con ácido cítrico. Ver Apéndice D.
- * un portafiltros de cuatro etapas empacado con un filtro de Teflon, un filtro de Nylon, uno de fibra de vidrio impregnado con hidróxido de potasio y uno de fibra de vidrio impregnado ácido cítrico.

b) Influencia de la duración del periodo de muestreo

Con el objeto de conocer la influencia de la duración del periodo de muestreo y el posible arrastre de los ácidos orgánicos del 4 al 12 de octubre de 2002 se realizó la colecta en dos periodos: 2 h (13:00-15:00 h) y 4 h (12:00-a 16:00 h), horarios seleccionados como de alta emisión vehicular. Para este experimento los elementos del tren de muestreo se presentan a continuación:

- * tres despojadores anulares en línea impregnados con carbonato de sodio
- * un portafiltros de cuatro etapas empacado con un filtro de Teflon, un filtro de Nylon y dos de fibra de vidrio impregnados con hidróxido de potasio.



c) Interferencias debidas a ozono

Para conocer la variación en la concentración de ácidos carboxílicos debida a la presencia de ozono en el sistema de muestreo del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002 se colectaron muestras ambientales, durante 4 h (12:00-16:00 h).

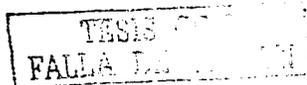
En este experimento se buscaron niveles de contaminación por ozono tanto por abajo como por arriba de la norma (0.11 ppbV) y se emplearon dos trenes de muestreo paralelos (sistema A y B) como se describe en la Prueba b. Adicionalmente, al sistema A se le inyectó óxido nítrico (NO) marca Praxair con concentración certificada de 5.1 ppmV balance en nitrógeno a un flujo de 30 mL/min.

III.3 Aplicación de los métodos de muestreo y análisis químico

Una vez demostrado que los métodos analíticos y de muestreo son altamente eficientes para estudiar los niveles ambientales de ácidos carboxílicos se diseñaron tres campañas de colecta en diferentes sitios del Área Metropolitana de la Ciudad de México. En la Tabla III.6 se dan las características de cada campaña.

Se colectaron ácidos orgánicos, aniones inorgánicos y amoniaco tanto en fase gas como en materia particulada fracción $PM_{2.5}$, en periodos de 12 h, en dos horarios, uno diurno (de 06:00 a 18:00 h) y otro nocturno (de 18:00 a 06:00 h). La configuración del sistema de despojador anular empleada es la mostrada en las figuras III.2 y III.3, impregnadas como se muestra a continuación:

- * despojador uno con carbonato de sodio
- * despojador dos con carbonato de sodio o hidróxido de potasio
- * despojador tres con ácido cítrico



III DESARROLLO EXPERIMENTAL

- * portafiltros de cuatro etapas (Filtros de Teflon, Nylon, fibra de vidrio/hidróxido de potasio y fibra de vidrio/ácido cítrico)

Para la campaña uno se impregnó el despojador dos con hidróxido de potasio y se analizaron las muestras el método Hamilton. Mientras que para las campañas dos y tres el despojador dos se impregnó con carbonato de sodio y se analizaron las muestras con los métodos Shodex (ácidos orgánicos), capilar para aniones (Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-) y capilar para cationes (NH_4^+).

Tabla III.6 Características de muestreo

Sitio	Clave	Periodo	Frecuencia
Campaña 1			
La Merced	MER 2000	marzo 12-17, 2000	
Ciudad Universitaria	CU 2000	marzo 20-24, 2000	diario
Desierto de los Leones	LEO 2000	marzo 27-31, 2000	
Campaña 2			
La Merced	MER 2001	marzo 12-31, 2001	cada tres días
Campaña 3			
La Merced	MER 2002	enero 30-febrero 11, 2002	
Iztacala	IZT 2002	febrero 14-25, 2002	cada cuatro días
Ciudad Universitaria	CU 2002	marzo 5-17, 2002	

TESIS COM
FALLA EN EL PROCESO

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

TESIS COM
FALLA DE

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

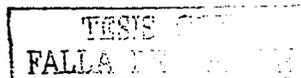
IV.1 Análisis químico

IV.1.1. Método Hamilton

Con el método Hamilton se identifican dos ácidos carboxílicos: fórmico y acético con un límite de detección de 0.26 y 0.2 ppmV y un límite de cuantificación de 1.3 y 1.0 ppmV, respectivamente. Cabe señalar que la respuesta del sistema es la misma cuando se emplean estándares preparados a partir de los ácidos orgánicos o de las sales de acilo (formiato de potasio [KOFo] y acetato de potasio [KOAc]). Los tiempos de retención se determinaron por medio del análisis por separado de cada una de las especies de interés, de concentración 10 ppmV y la curva de calibración se obtuvo a partir de estándares preparados de la dilución de una mezcla de los dos ácidos. La curva de calibración para los dos ácidos se ilustran en la Figura IV.1.

Nótese que todas las gráficas que se presentan en esta tesis se encuentran a diferente escala con el fin de no perder detalles importantes.

Al probar este método se observa baja resolución con picos irregulares (cóncavos, convexos o ambos), el cromatograma de un estándar de 10 ppmV de concentración se da en la Figura IV.2. Adicionalmente, la fase móvil interactúa fuertemente con la fase estacionaria y se establece un equilibrio de adsorción/desorción. Este equilibrio



IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se pierde al inyectar más de cuatro muestras (estándares o ambientales) provocando desestabilización del equilibrio entre fases que lleva a la pérdida de la linealidad del cromatograma (se forman pendientes arbitrarias positivas o negativas). Estas pendientes enmascaran las señales por lo que es necesario suspender el trabajo para volver a estabilizar el sistema por medio del lavado con agua y fase móvil. El proceso lleva hasta cuatro horas y provoca que el análisis sea lento y costoso.

Tomando en cuenta lo anterior, el método Hamilton no se validó por lo tanto no se determinaron los parámetros de linealidad.

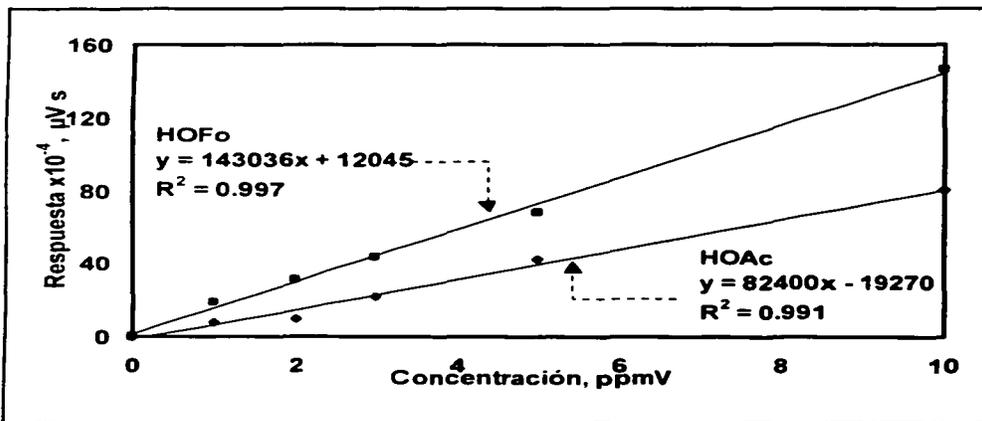


Figura IV.1 Curva de calibración para HOFo y HOAc: método Hamilton

TESIS CON
FALLA DE VALIDACIÓN

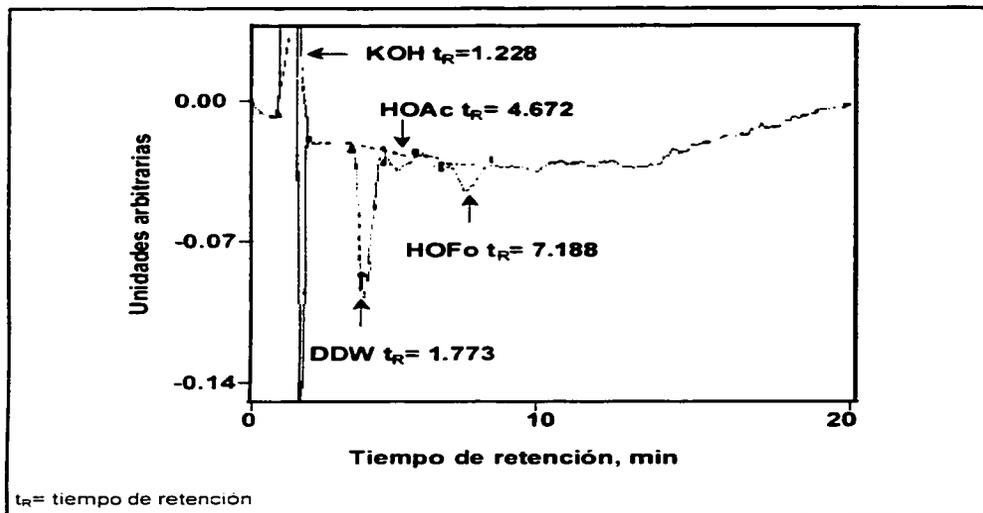


Figura IV.2 Cromatograma de un estándar: método Hamilton

IV.1.2 Método Shodex

El método Shodex permite el análisis de tres ácidos carboxílicos: fórmico, acético y propiónico con tiempos de retención de 9.607, 10.287 y 11.993 min, respectivamente. Los cromatogramas reflejan una buena separación, con picos agudos y bien definidos que permiten la cuantificación de las especies con un coeficiente de variación considerado dentro de lo permitido ($< 1.5\%$). Los tiempos de retención se identificaron por medio del análisis por separado de los estándares de cada uno de los ácidos de interés con concentración 10 ppmV.

RECIBIDO EN EL
 LABORATORIO DE
 FALTA DE...

La Figura IV.3 corresponde al cromatograma de un estándar de 10 ppmV analizado por el método Shodex, los picos son finos y bien resueltos. En general, se puede decir que este sistema es rápido, estable y confiable. Las pruebas de linealidad reflejan que el método es lineal en el intervalo de 0.5 a 20 ppmV con un coeficiente de correlación alto para los ácidos fórmico, acético y propiónico. La Figura IV.4. representa la curva de linealidad para las especies de interés. Las incertidumbres de las mediciones se san en el Apéndice G.

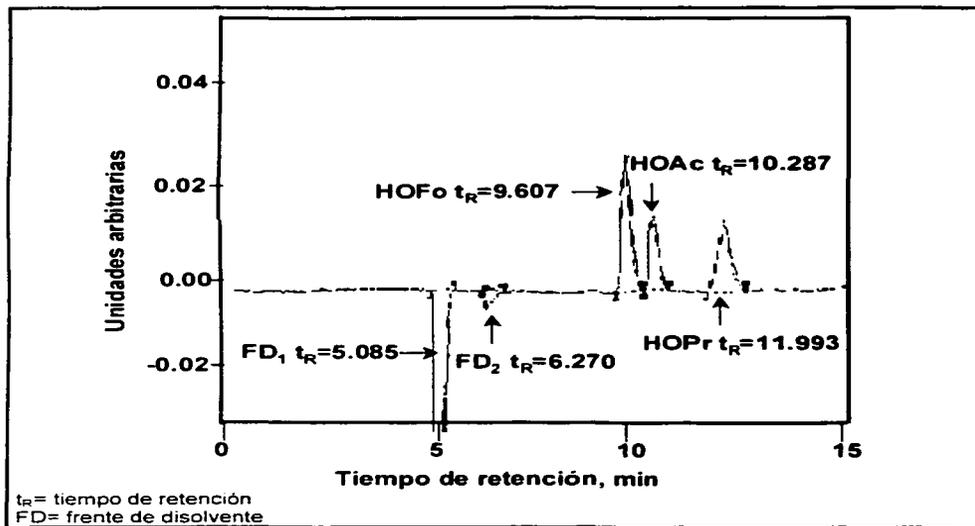


Figura IV.3 Cromatograma de un estándar: método Shodex

TESIS COT
FALLA DE CALIBRACION

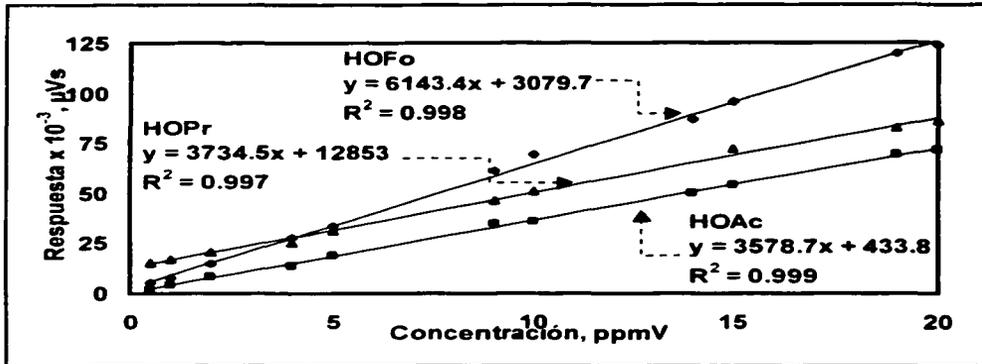


Figura IV.4 Curva de linearidad: método Shodex

El sistema de análisis de los tres ácidos orgánicos cumple con los criterios de linealidad, en la Tabla IV.1 se resumen estos los criterios y los valores experimentales para cada analito. Con estos valores se puede observar que los analitos que mejor cumplen con los criterios de aceptación son los ácidos fórmico y acético mientras que para el caso de ácido propiónico es posible considerarlo válido a pesar de que el coeficiente de variación es 3.0% al considerar que se trata de disoluciones diluidas.

Las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad deben cumplir con un criterio de aceptación de $CV \leq 1.5\%$. En ambos casos es claro que los analitos que cumplen con este criterio son los ácidos fórmico y acético mientras que los valores de 17.5% (para repetibilidad) y 7.4% (para reproducibilidad) observados para HOPr reflejan mayor dispersión en los valores de concentración obtenidos. En la Tabla IV.2 se dan los coeficientes de variación experimentales para las pruebas de precisión.

TRABAJO
FALLA DE

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.1 Parámetros de linealidad: método Shodex

Criterio/Especie	HO _{Fo}	HO _{Ac}	HO _{Pr}
CV _≤ 1.5%	0.8%	1.7%	3.0%
r _≥ 0.99	0.999	0.999	0.993
r ² _≥ 0.98	0.999	0.998	0.997
b _≈ 0	-0.0	-0.0	-0.0
m = sensibilidad	0.937	1.029	6.419

Tabla IV.2 Parámetros de precisión: método Shodex

Ácido	Coeficiente de variación %	
	Repetibilidad	Reproducibilidad
fórmico	1.4	0.8
acético	1.2	1.7
propiónico	17.5	7.4

Los límites de detección (L.D.) y cuantificación (L.C.) obtenidos de las pruebas correspondientes en solución acuosa y las concentraciones equivalentes en aire tomando en cuenta un flujo de 10 Lpm durante 12 h en condiciones estándares (T=25 °C y P=760 mmHg), es decir, un volumen total de aire de 7.2 m³ se listan en la Tabla IV.3.

TESIS CON
FALLA DE DEFERIR

Tabla IV.3 Límites de detección y cuantificación: método Shodex

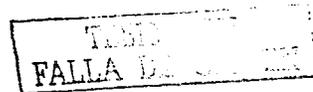
Ácido	L.D.		L.C.	
	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$
fórmico	0.01	0.14	0.50	0.71
acético	0.18	0.25	0.90	1.27
propiónico	0.49	0.23	2.44	1.55

Las pruebas de estabilidad de muestra reflejan que una los extractos son confiables para su análisis de la siguiente manera:

- * durante 120 días con cloroformo y en refrigeración
- * durante 15 días sin cloroformo y en refrigeración
- * durante 7 días con cloroformo y a temperatura ambiente
- * durante 2 días sin cloroformo y a temperatura ambiente

IV.1.3 Método capilar para aniones

El método capilar para aniones permite identificar tres iones inorgánicos: cloruro, sulfato y nitrato con señales finas y bien definidas. Los tiempos de retención de éstos se identificaron a partir del análisis por separado de cada una de las sales de sodio siendo $\text{Cl}^- = 3.228$, $\text{SO}_4^{2-} = 3.454$ y $\text{NO}_3^- = 3.537$ min. El sistema es altamente eficiente dando picos agudos y bien definidos. El electroferograma de un estándar de 10 ppmV se presenta en la Figura IV.5.



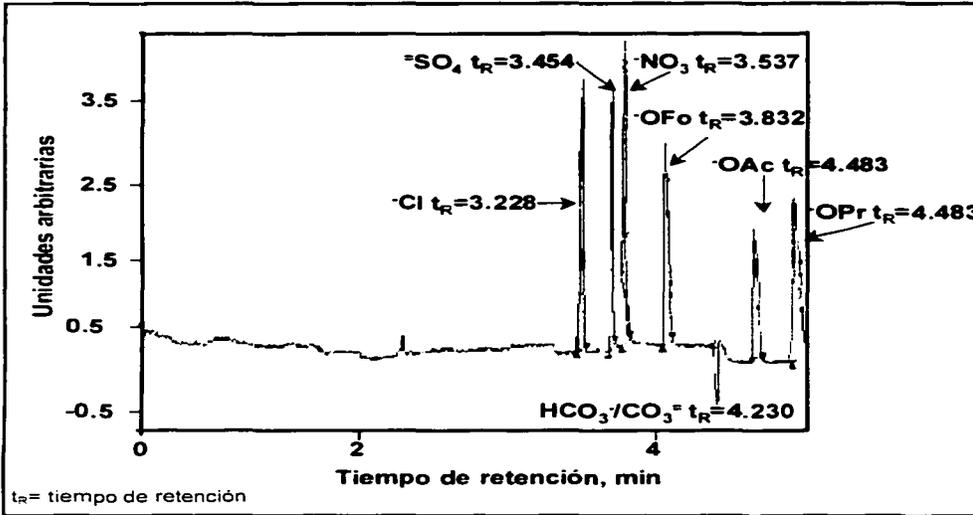


Figura IV.5 Electroferograma para un estándar: método capilar para aniones

Las pruebas de linealidad indican que el método capilar para aniones es lineal en el intervalo de 0.5 a 20 ppmV con un coeficiente de correlación alto para los iones cloruro, sulfato y nitrato. La Figura IV.6. corresponde a la curva de linealidad para las especies de interés. Los valores criterio de linealidad y los experimentales se dan en la Tabla IV.4, donde es posible observar que todos las analitos cumplen con los criterios de linealidad.

Los valores criterio de precisión y los experimentales se enlistan en la Tabla IV.5. Es evidente que los valores experimentales siempre son menores a 1.5% por lo que se

FALLA

considera que el método es preciso. Y finalmente, los límites de detección y cuantificación se obtienen siguiendo el criterio descrito en el método Shodex para los tres analitos de interés. Los resultados se reportan en la Tabla IV.6.

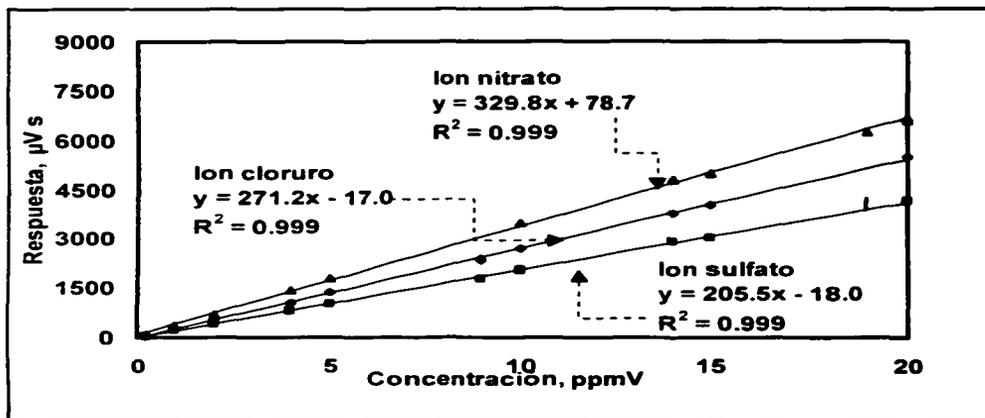


Figura IV.6 Curva de linearidad: método capilar para aniones

Tabla IV.4 Parámetros de linearidad: método capilar para aniones

Anión	t _{ret} , min	CV ≤ 1.5%	r ≥ 0.99	r ² ≥ 0.98	b = 0	m
cloruro	3.4	2.6	0.999	0.999	-0	0.584
sulfato	3.7	0.8	0.999	0.999	-0	0.820
nitrato	3.8	1.9	0.999	0.999	-0	1.697

ESTADO DE CALIFORNIA
FALL 1995

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.5 Parámetros de precisión: método capilar para aniones

Anión	$CV \leq 1.5\%$
cloruro	0.3
sulfato	0.2
nitrate	0.1

Tabla IV.6 Limite de detección y cuantificación de las diferentes especies: método capilar para aniones en solución acuosa y en aire a 298.15 K y 760 mmHg

Anión	L.D.		L.C.	
	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$
cloruro	0.2	0.3	1.1	1.5
sulfato	0.2	0.3	1.1	1.5
nitrate	0.2	0.2	0.8	1.1

IV.1.4 Método capilar para cationes

El método capilar para cationes permite identificar el ion amonio. El electroferograma refleja señales finas y bien resueltas. Sin embargo, es necesario calibrar con tres iones adicionales potasio, sodio y calcio con el fin de no variar los tiempos de retención de la especie de interés. Los tiempos de retención de los cuatro iones se identifican a partir del análisis por separado de cada uno de los cloruros.



 TESIS
 FALLA DE CONTROL

En general, el sistema es bueno para analizar ion amonio pues el electroferograma revela picos agudos, bien definidos y fáciles de cuantificar. El electroferograma de un estándar de amoniaco de 10 ppmV se presenta en la Figura IV.7.

En la Figura IV.8 se da la curva de linealidad para el ion amonio y los parámetros de linealidad se reportan en la Tabla IV.7. Éstos indican que es posible cuantificar de manera confiable el ion amonio pues el método es lineal en el intervalo de trabajo, es decir, entre 0.5 y 80 ppmV.

La pruebas de precisión arrojan un coeficiente de variación menor a 1.5% por lo que se considera que el método tiene buena precisión, Tabla IV.8.

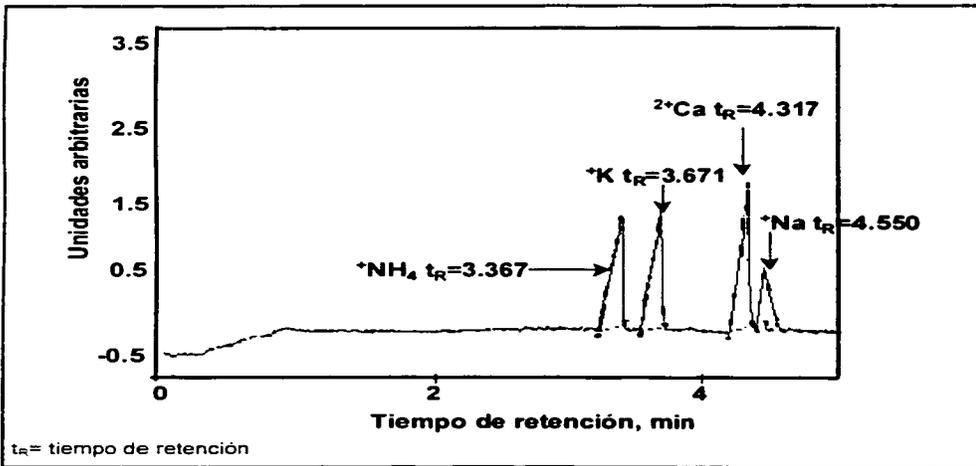


Figura IV.7 Electroferograma de un estándar: método capilar para cationes

FALLA

Los límites de detección y cuantificación para el análisis del ion amonio en solución acuosa y en aire (7.2 m^3 a condiciones estándar) se reportan en la Tabla IV.9.

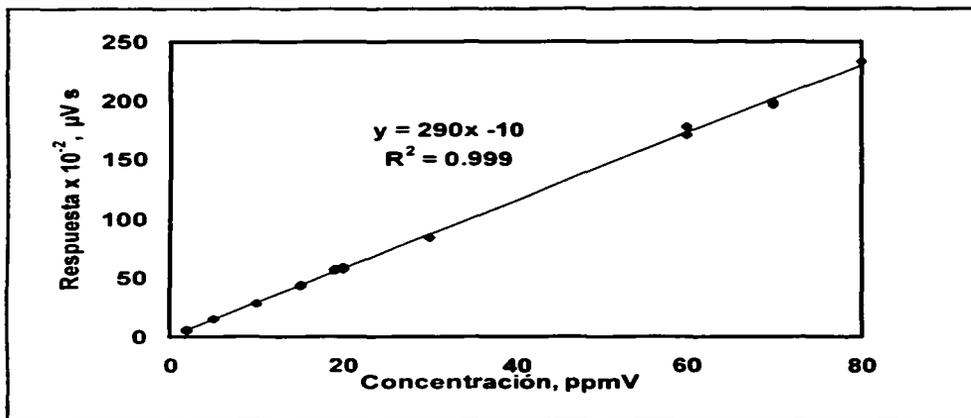


Figura IV.8 Curva de linealidad: método capilar para cationes

Tabla IV.7 Parámetros de linealidad: método capilar para cationes

Catión	tr _{ret} , min	CV ≤ 1.5%	r ≥ 0.99	r ² ≥ 0.98	b = 0	m
amonio	3.5	2.7	0.999	0.999	~0	1.0

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

Tabla IV.8 Parámetros de precisión: método capilar para cationes

Catión	CV \leq 1.5%
amonio	1.2

Tabla IV.9 Límites del método capilar para cationes en solución acuosa y en aire 298.15 K y 760 mmHg

Catión	L.D.		L.C.	
	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Solución ppmV	Aire $\mu\text{g}/\text{m}^3$
amonio	0.2	0.3	1.0	1.4

IV.2 Muestreo

Con el fin de evaluar la calidad del muestreo de ácidos carboxílicos con el sistema de despojador anular, se practicaron algunas pruebas de eficiencia en el cual se incluyó: influencia de la radiación solar, influencia de la duración del periodo de muestreo e identificación de interferencias debidas a ozono. Todas las concentraciones reportadas en esta tesis se encuentran normalizadas a 25°C y 760 mmHg.

IV.2.1 Influencia de la radiación solar

Se identificaron tres ácidos orgánicos: fórmico, acético y propiónico en los dos horarios de muestreo denominados, como mañana (07:00-11:00 h) y tarde (12:00-16:00 h). Los índices ultravioleta publicados por la RAMA para la zona Noreste del

TESIS CON
FALLA DE DEFENSA

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Área Metropolitana de la Ciudad de México durante el periodo de estudio se presentan en la Tabla IV.10, siendo esta zona donde se encuentra el sitio de muestreo (IMP). En las gráficas de las figuras IV.9 a IV.11 se dan los niveles de concentración observados en la colecta de ácidos carboxílicos.

Tabla IV.10 Datos de la RAMA para la zona Noreste del 6 al 12 de noviembre de 2001

Horario	Índice UV
07:00-11:00 h	3-4
12:00-16:00 h	9-10

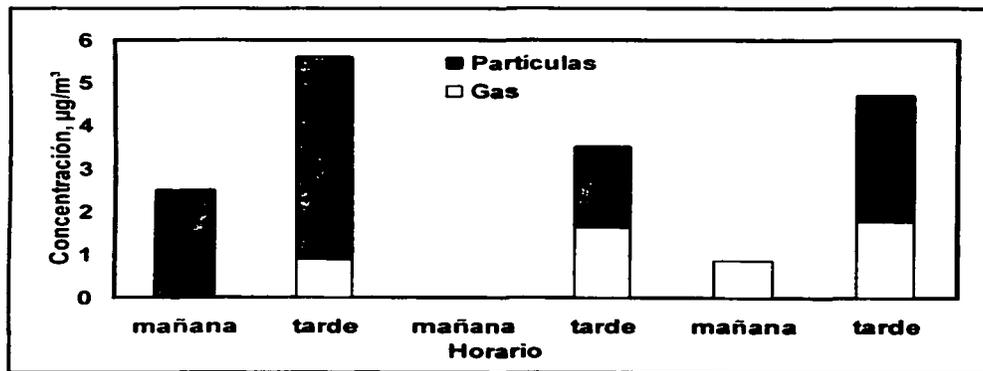


Figura IV.9 Concentración de HOFO, experimento de influencia de la radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 11:00 h y de 12:00 a 16:00 h (6-12 de noviembre de 2001)

TESORO
FALLA EN EL MUESTREO

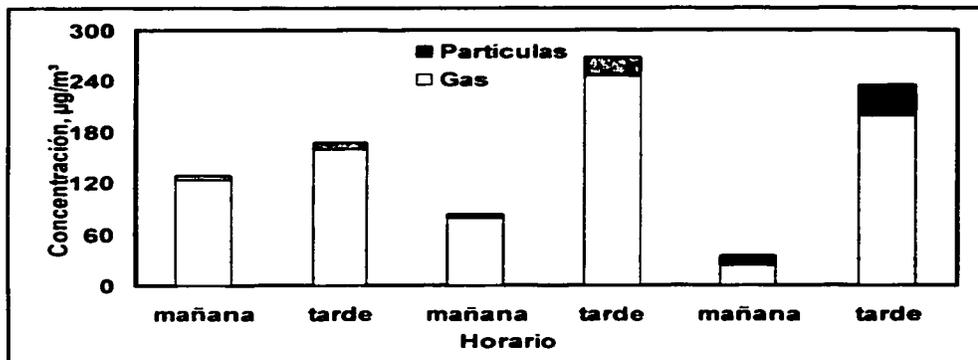


Figura IV.10 Concentración de HOAc, experimento de influencia de la radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 11:00 h y de 12:00 a 16:00 h (6-12 de noviembre de 2001)

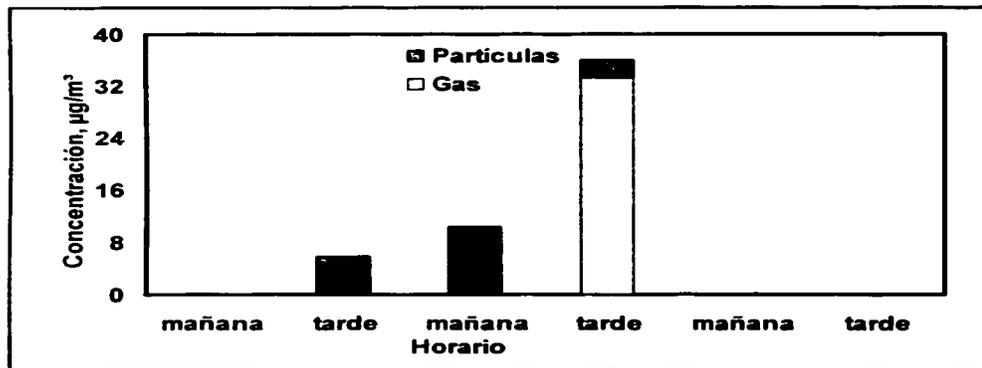


Figura IV.11 Concentración de HOPr, experimento de influencia de la radiación solar, muestreo de 4 h de 07:00 a 11:00 h y de 12:00 a 16:00 h (6-12 de noviembre de 2001)

FALTA

La mayor presencia de los tres ácidos se observa en el horario de la tarde. Esto se puede justificar al tomar en cuenta que adicionalmente a las fuentes primarias existentes (emisiones vehiculares y naturales) existen fuentes secundarias, como fotoxidación de olefinas. La clara diferencia en la radiación de los horarios escogidos para el muestreo indica la importancia de la contribución fotoquímica en la formación de ácidos orgánicos.

IV.2.2 Influencia de la duración del periodo de muestreo

Las figuras IV.12 y IV.13 representan la concentración de ácidos carboxílicos obtenida en los experimentos de 2 y 4 h. En ambos casos es clara la presencia de tres ácidos orgánicos de bajo peso molecular de uno a tres átomos de carbono. Sin embargo, es evidente que el límite de cuantificación del método analítico no permitió cuantificar la cantidad de ácido fórmico detectada en la mayoría de las muestras colectadas. Por otro lado, el ácido acético fue la especie más abundante, seguida por ácido propiónico.

Las observaciones del experimento son:

- * En el primer despojador siempre estuvieron presentes las tres especies. En la mayoría de los casos el 100% de los datos reportados como fase gas se detectaron en este despojador.
- * En el segundo despojador, en general no se detectaron ácidos carboxílicos, pero el día cinco se cuantificó el 20% de ácido acético reportado como fase gas, pues la concentración de esta especie es



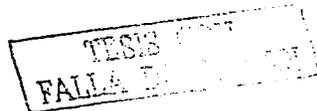
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de 144.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sin embargo, el despojador aún tenía carbonato de sodio activo.

- * En el tercer despojador nunca se detectaron ácidos orgánicos, lo que permite concluir que dos despojadores son suficientes para coleccionar ácidos carboxílicos en fase gas sin que haya interferencias negativas en esta fase que provoquen el incremento (interferencias positivas) de la concentración en materia particulada.
- * En el filtro de Teflon no se identificaron ácidos orgánicos.
- * En el filtro de Nylon se identificaron ácido fórmico al nivel de blanco de laboratorio.
- * En el primer filtro de fibra de vidrio impregnado con hidróxido de potasio se detectaron el 100% de orgánicos reportados como partículas y el sistema seguía activo.
- * En el segundo filtro de fibra de vidrio impregnado con hidróxido de potasio no se detectaron ácidos carboxílicos, lo que indica que no hay interferencias negativas de la materia particulada debidas a la saturación del primer filtro.

IV.2.3 Interferencias debidas a ozono

Los niveles de concentración promedio de ozono reportados por la RAMA para la zona Noreste en los periodos de muestreo se dan en la Tabla IV.11.



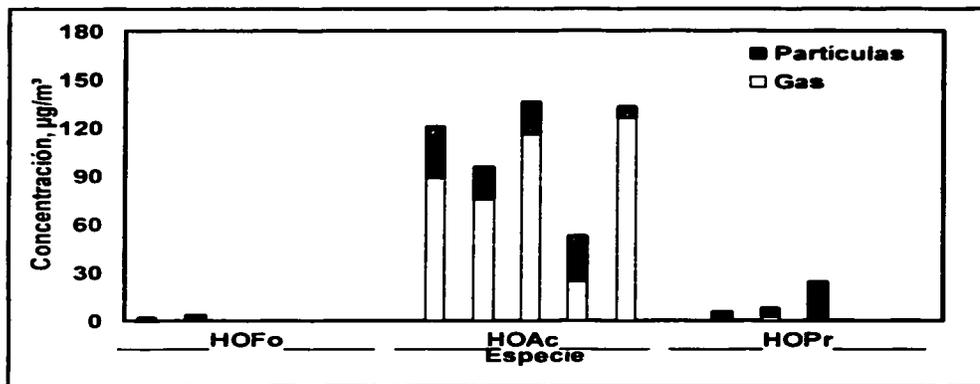


Figura IV.12 Experimento influencia de la duración del periodo de muestreo: 2 h (4-12 de octubre de 2002)

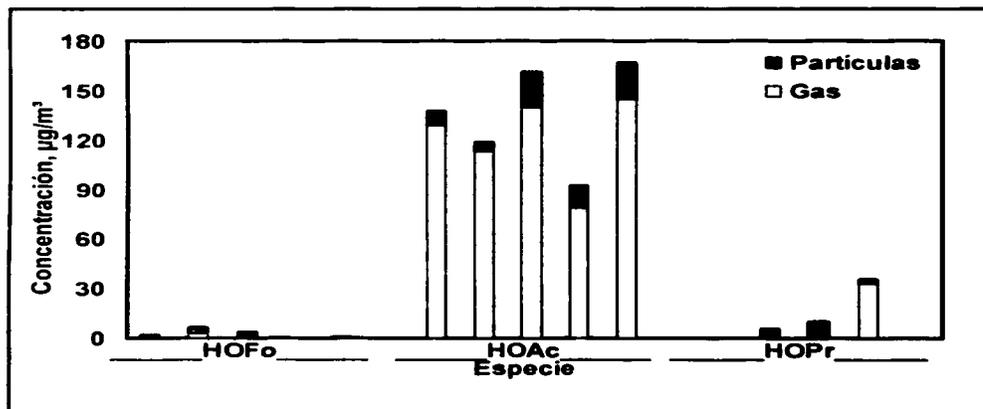


Figura IV.13 Experimento influencia de la duración del periodo de muestreo: 4 h (4-12 de octubre de 2002)

TECNOLOGIA DE
 FALLES DE
 ...

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.11 Concentración de ozono durante el experimento (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002)

Muestreo	Concentración			Calidad del aire
	ppbV	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	IMECAS	
1	0.04	0.52	40	satisfactorio
2	0.07	0.77	60	satisfactorio
3	0.09	1.03	80	satisfactorio
4	0.11	1.29	100	NORMA
5	0.13	1.58	120	no satisfactorio
6	0.16	1.87	140	no satisfactorio

Es conocido que la reacción de ozono con óxido nítrico es una reacción espontánea en condiciones ambientales y la concentración de NO usada en este experimento es lo suficientemente alta para eliminar una concentración de ozono de 0.15 ppmV, la cual es 1500 veces mayor que la norma de ozono. La ecuación estequiométrica de eliminación de ozono se presenta en la Reacción IV.1.

En las figuras IV.14 a IV.16 se dan los resultados del experimento. Para el ácido fórmico (Figura IV.14) se observa que cuando el nivel de ozono entre 40 y 140 IMECAS la diferencia de concentración es la normal al trabajar con un sistema paralelo, es decir, no existe influencia debida al ozono.

TESIS COMPLETA
FALLA DE CALIFICACIÓN



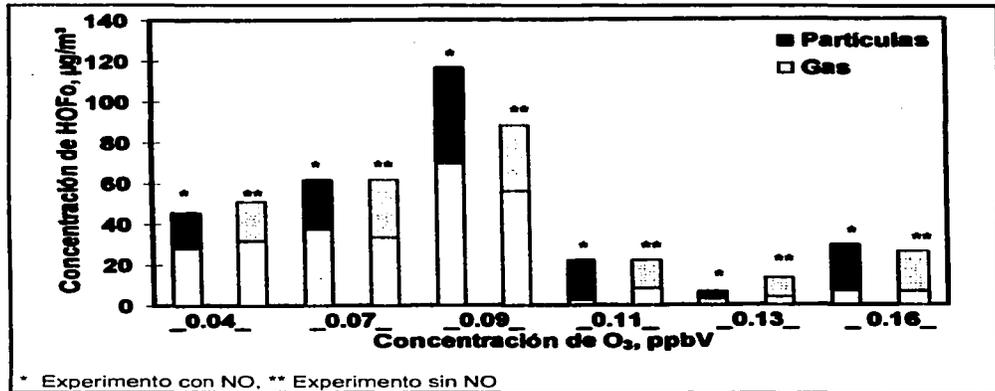
Reacción IV.1 Oxidación de óxido nítrico

Adicionalmente, es claro que la concentración de ácido fórmico se incrementa al aumentar la concentración de ozono solo cuando está por debajo de la norma. Suponemos que este incremento se debe a la ozonólisis de olefinas terminales. Para el ácido acético (Figura IV.15) tampoco se ve diferencia en presencia y ausencia de óxido nítrico. Sin embargo, esta especie no muestra una clara relación con la concentración de ozono. Finalmente, el ácido propiónico (Figura IV.16) tiene un comportamiento similar al encontrado para los ácidos fórmico y acético. Por otro lado, la presencia de los ácidos orgánicos en fase particulada es mayor que en fase gas, favorecida por parámetros fisicoquímicos como la constante de disociación, la presión de vapor y la constante de Henry a las condiciones atmosféricas de la Ciudad de México (temperatura < 25 °C y humedad relativa < 50%).

Las pruebas de eficiencia respaldan los experimentos para periodos de muestreo de 12 h (Ver sección IV.3) en los que no existen interferencias positivas o negativas. Los de duración de periodos de muestreo (2 y 4 h) indican que la eficiencia de colecta del primer despojador de 100%. Por otro lado, se descarta que la presencia de ácidos carboxílicos en el filtro de fibra de vidrio/KOH se debe a la desorción en el despojador.

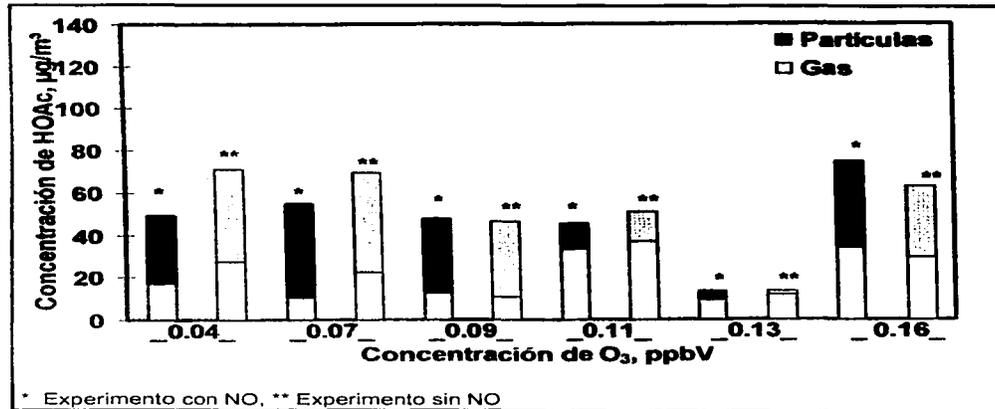
TESIS DE GRADUACIÓN
FALLA DE ...

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN



* Experimento con NO, ** Experimento sin NO

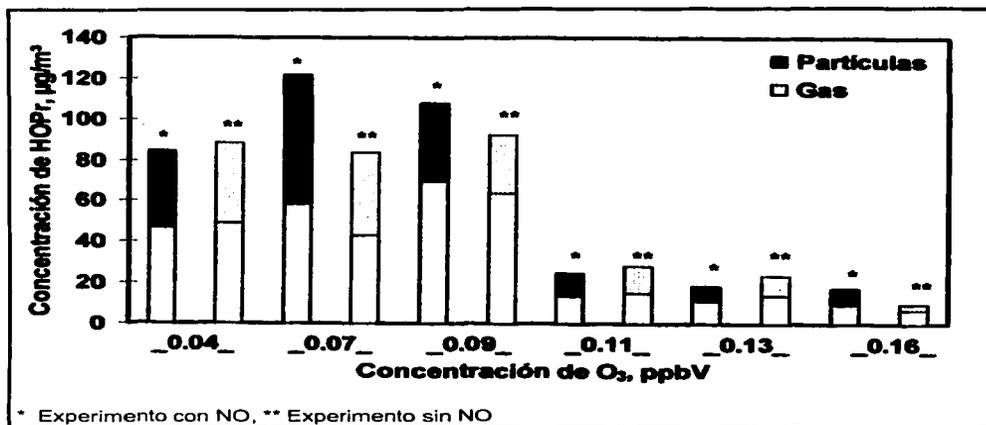
Figura IV.14 Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOFo (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002)



* Experimento con NO, ** Experimento sin NO

Figura IV.15 Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOAc (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002)

TRIP
FALLA



* Experimento con NO, ** Experimento sin NO
 Figura IV.16 Interferencia debida al ozono urbano en la colecta de HOPr (del 17 al 19 de julio y del 25 de noviembre al 2 de diciembre de 2002)

Los estudios de influencia de ozono reflejan que no hay interferencia en la colecta de muestreo. En la literatura se ha reportado que interferencias tales como oxidación de aldehídos, hidrólisis de peroxiacetilnitrato o hidrólisis de ésteres o colecta de aldehídos no se dan de manera importante usando despojadores anulares (Lawrence, 1994). De lo anterior se deduce que los ácidos orgánicos presentes en la materia particulada se forman por disociación de las sales de amonio atrapada en el filtro de Teflon, los cuales se volatilizan durante el muestreo. Esto ocurre a baja humedad relativa y temperatura media o cuando aerosoles de fuerte acidez, (cloruro, sulfato y nitrato), están presentes en el filtro (Lawrence, 1996). En este caso los ácidos orgánicos se cuantifican en el filtro de respaldo que al estar impregnado de

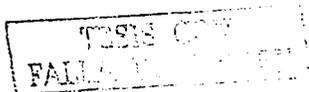
una base fuerte (KOH), permite la colecta por neutralización. Las constantes de Henry listadas en la Tabla II.3 y la alta presión de vapor de los ácidos carboxílicos en la Tabla II.4 permiten justificar la ruptura del equilibrio débil partícula/gas en el filtro de Teflon, el cual facilita que los ácidos carboxílicos se desprendan de las partículas colectadas y lleguen en forma de gas al filtro de fibra de vidrio impregnado con hidróxido de potasio.

IV.3 Aplicación de los métodos de muestreo y análisis químico

IV.3.1 Campañas

Se presentan los resultados obtenidos durante la colecta realizada a través de las campañas de muestreo realizados en los tres años de estudio.

En el caso del ácido fórmico es claro en el año 2000 los niveles de concentración son más bajos que los observados en 2001 y 2002. Esto se justifica al recordar que estas muestras (2000) se analizaron con el método Hamilton el cual se vio superado por mucho por el método Shodex (2001 y 2002). Adicionalmente, al ser la primera campaña de muestreo no se conocía la manera correcta de almacenaje los extractos, es decir, es posible que lo reportado para la campaña una no sea representativo del aire ambiente, debido a la degradación de la muestra. Sin embargo, en las campañas dos y tres a pesar de ser tomadas en diferentes temporadas del año (primavera e invierno) los niveles son muy parecidos pues se analizaron con el método Shodex dentro de las 24 h siguientes a la colecta. En general, la concentración diurna es mayor que la nocturna, atribuible a la formación

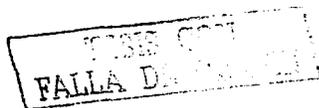


fotoquímica de ácido fórmico derivada de la reacción de ozonólisis de olefinas terminales.

Para el ácido acético colectado en el año 2000 no se observa el comportamiento irregular del ácido fórmico, por lo que concluimos que esta especie es más resistente a la degradación (crecimiento bacteriano y difusión de la muestra) en las condiciones de almacenado.

Los resultados en 2001 (marzo) indican que la concentración de ambos ácidos presentes en materia particulada es mayor que la concentración en la fase gas y en 2002 (de enero a marzo) se da lo opuesto, presumiblemente influenciado por la meteorología durante el periodo de muestreo (Ver rosas de vientos en el Apéndice H). Es evidente que la concentración en materia particulada es mayor que en fase gas en los muestreos realizados en 2000 y 2001 y lo contrario ocurre en 2002, es decir, la fase gas es más abundante. Este comportamiento es el mismo en ambos horarios (diurno y nocturno).

Una comparación de los resultados obtenidos en esta tesis con lo reportado en la literatura en diferentes ambientes, sitios y temporadas se presenta en la Figura IV.21. La gráfica (a) corresponde a la fase particulada, se puede resaltar que en general los niveles de ácidos orgánicos son menores en el AMCM que en ambientes naturales y mayores que en ambientes urbanos de Los Angeles y São Paulo. La gráfica (b) corresponde a la fase gas en la que se puede observar que los niveles de concentración de ácido fórmico medidos en este trabajo en las campañas realizadas en primavera están del orden de lo reportado para un ambiente urbano de Tokio y que el ácido acético es comparable a los niveles de Tokio y São Paulo. En el invierno los niveles de ambos ácidos en el AMCM son mayores a lo publicado.



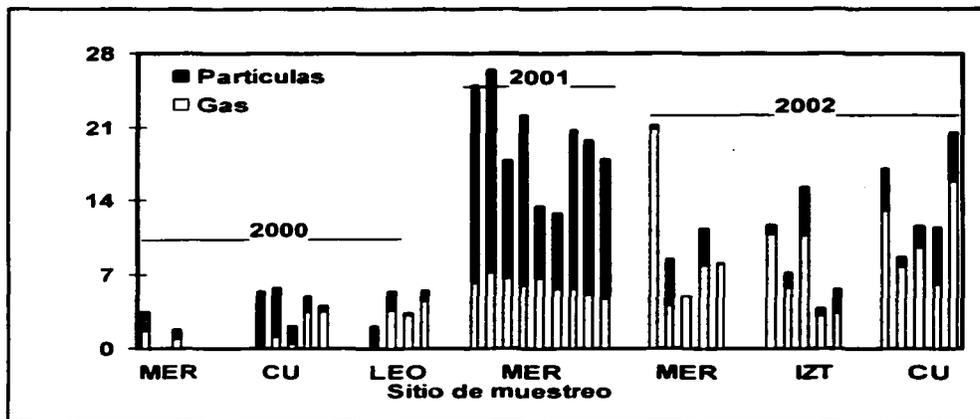


Figura IV.17 Concentración de HOFO diurno de 06:00 a 18:00 h

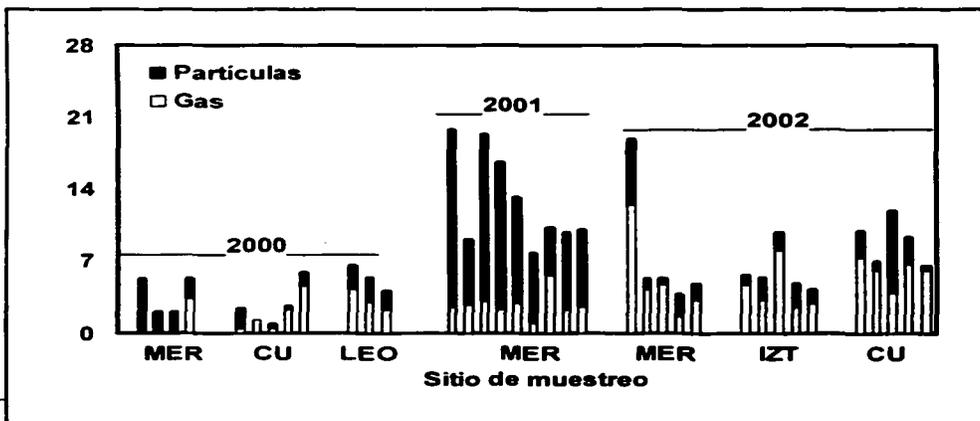


Figura IV.18 Concentración de HOFO nocturno de 18:00 a 06:00 h

TESIS
FALLA

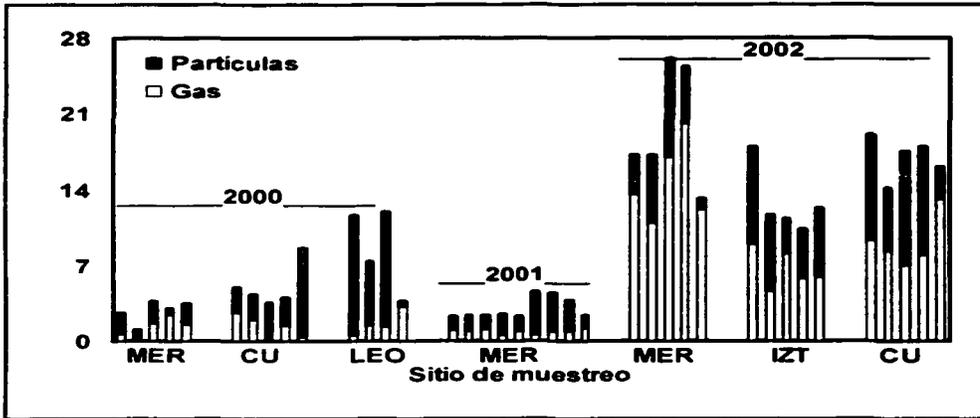


Figura IV.19 Concentración de HOAc diurno de 06:00 a 18:00 h

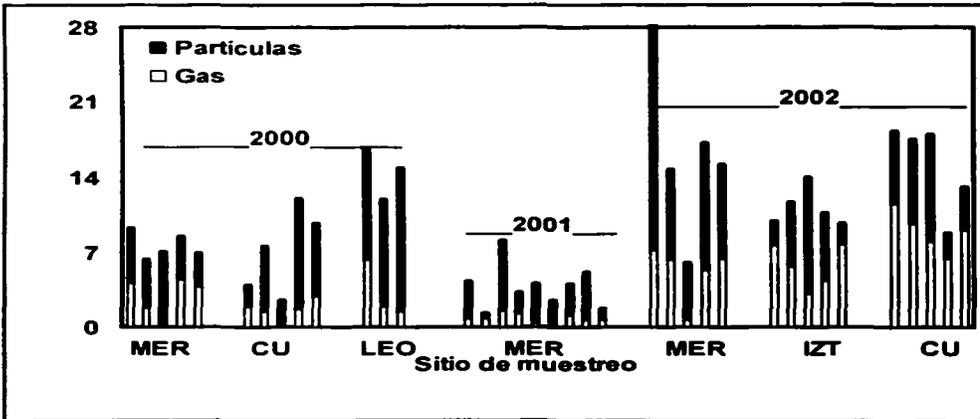


Figura IV.20 Concentración de HOAc nocturno de 18:00 a 06:00 h

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACIÓN

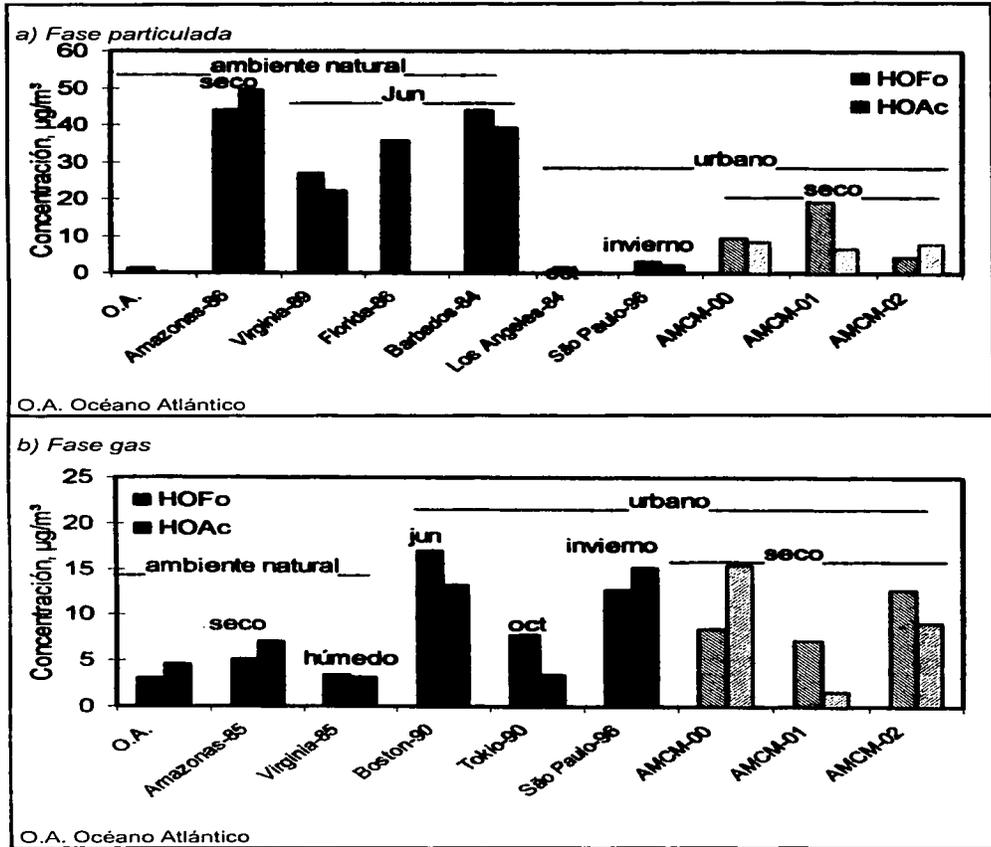
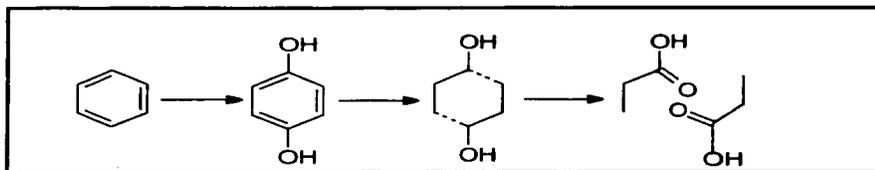


Figura IV.21 Comparación de HOFo y HOAc en ambientes, lugares y temporadas diferentes

TRABAJO
 FALLA

Volviendo a los resultados de esta tesis, el ácido propiónico no se analizó en la campaña uno debido a que el método Hamilton no permite cuantificarlo y en las campañas dos y tres se analizó con el método Shodex. Es evidente que este ácido presenta un comportamiento irregular, es decir, en ocasiones se observa sólo en una fase, en otras en ambas y en otras en ninguna. Lo anterior se puede observar en las gráficas IV.22 y IV.23 que representan los muestreos diurnos y nocturnos, respectivamente. En general, hay que tomar en cuenta que el origen de esta especie no necesariamente es la misma que la de los ácidos fórmico y acético. Por ejemplo, el origen vehicular del ácido fórmico son olefinas terminales, mientras que para el ácido acético se requiere que la insaturación esté en la posición dos y para el propiónico el doble enlace debe estar en la posición tres, aunque existen autores como Kawamura (2000) que proponen la formación del ácido propiónico a partir del benceno, como se indica en el esquema simplificado de la Reacción IV.2.

Al calcular la relación partícula/gas para los tres ácidos orgánicos cuantificados se observa que en el caso del ácido fórmico en los muestreos realizados en primavera el cociente es mayor a uno, es decir, la concentración de esta especie es mayor en la fase particulada fracción PM_{2.5}. Esto se ve principalmente en la campaña realizada en 2001. Para el muestreo realizado en invierno es claro que el comportamiento contrario, o sea que este ácido monocarboxílico está preferentemente en fase gas. En el caso de los ácidos acético y propiónico se aprecia un comportamiento similar al del fórmico, lo que al igual que el presentado en las pruebas de eficiencia de muestreo, se justifica con las constantes de Henry y la presión de vapor mostradas en las tablas II.3 y II.4. La Tabla IV.12 se dan los valores de la relación partícula/gas obtenidas en las campañas uno (año 2000), dos (año 2001) y tres (año 2002) en el Área Metropolitana del Ciudad de México, en dos horarios de trabajo: diurno (06:00-18:00 h) y nocturno (18:00-06:00 h).



Reacción IV.2 Formación de ácido propiónico a partir de benceno

En cuanto a las especies inorgánicas que se cuantificaron en las dos fases de estudio están los aniones: cloruro, sulfato y nitrato así como amoníaco en fase gas y el catión amonio en materia particulada. Las gráficas de las figuras IV.24 a IV.29 corresponden a los aniones inorgánicos identificados por electroforesis capilar con el método capilar para aniones. Estas especies se colectaron en los periodos de muestreo de las campañas dos y tres.

En el caso del ion cloruro (Figura IV.24) es interesante observar que la concentración es similar en invierno sin importar el uso de suelo y que lo mismo ocurre con la mitad de las muestras de primavera. Este comportamiento también se aprecia durante la noche (Figura IV.25), La Merced en 2001 es claro que se presenta la mayor concentración de cloruro.

El ion sulfato (figuras IV.26 y IV.27), muestra una concentración similar tanto en primavera como en invierno en ambos horarios sin importar el uso de suelo. Sin embargo, es mayor durante el día que durante la noche, presumiblemente por el flujo vehicular que evidentemente es mayor en el horario diurno y recordando que el SO_2 es una huella vehicular.

TESIS CON
FALLA II

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.12 Relación partícula/gas de ácidos carboxílicos cuantificados en el AMCM de 2000 a 2002*

MER00		CU00		LE000		MER01		MER02		IZT02		CU02	
D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N
HOFo													
1.0	---	---	4.9	---	0.6	3.0	6.9	0.0	0.5	0.1	0.2	0.4	0.3
---	---	4.0	---	0.5	0.8	2.7	2.3	1.1	0.2	0.3	0.7	0.1	0.2
1.0	---	3.2	0.9	0.1	0.8	1.7	5.3	---	0.1	0.4	0.2	0.2	2.1
---	---	0.4	0.2	0.2	---	2.7	6.1	0.4	1.4	0.2	0.9	0.9	0.4
---	0.6	0.1	0.3			1.0	3.6	0.0	0.5	0.7	0.5	0.3	0.1
						1.3	6.9						
						2.7	0.8						
						2.9	3.3						
						2.8	2.9						
HOAc													
3.3	1.3	1.0	1.1	21.9	1.7	1.4	4.5	0.3	3.1	1.0	0.3	1.1	0.6
---	2.7	1.2	4.1	4.1	5.5	1.8	0.8	0.6	1.4	1.5	1.1	0.7	0.8
1.2	---	24.6	12.5	7.8	9.5	1.1	4.1	0.5	8.0	0.4	3.6	1.5	1.3
0.3	0.9	1.9	6.5	0.2	---	3.3	1.6	0.2	2.2	0.8	1.5	1.3	0.4
1.3	0.8	21.7	2.4			1.5	11.4	0.1	1.4	1.1	0.3	0.2	0.4
						7.1	8.3						
						4.1	2.7						
						3.6	6.6						
						1.0	1.9						
HOPr													
---	---	---	---	---	---	---	---	0.7	1.0	0.9	0.0	0.5	0.9
---	---	---	---	---	---	---	---	0.2	---	2.0	---	---	0.5
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5.0	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	4.1	0.3	---	1.0	0.3
---	---	---	---	---	---	---	---	7.9	0.5	---	0.8	0.6	0.3

* Los espacios en blanco representan valores no existentes y las líneas representan valores divididos por cero
D significa horario diurno y N nocturno

TESIS COM
FALLA DE

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el ion nitrato (figuras IV.28 y IV.29) se resalta la presencia de esta especie en fase gas en Iztacala, atribuible al uso de suelo industrial. En el horario nocturno se ve claro la similitud de concentración en La Merced e Iztacala lo cual puede estar definido por la dirección predominante del viento, que es Noroeste.

Los resultados para amoniaco (figuras IV.30 y IV.31) indican un comportamiento contrario al presentado para ácidos carboxílicos, el amoniaco tiene mayor abundancia en la fase gas que en materia particulada. Durante los muestreos realizados en 2001 es notoria la predominancia de esta especie en fase gas y en 2002 en materia particulada (Ver rosas de vientos en el Apéndice H).

La contribución de los ácidos orgánicos a la contaminación total se calcula a partir de las siete especies identificadas en este trabajo en los años 2001 y 2002. La Figura IV.32 indica la concentración total en mol/L (fase particulada+gas) de las siete especies identificadas en La Merced 2001, la Figura IV.33 en La Merced 2002, la Figura IV.34 en Iztacala 2002 y finalmente la Figura IV.35 en Ciudad Universitaria 2002. En estas gráficas es evidente que la contribución en La Merced 2001 es del 21% y es comparable con la contribución del ion cloruro, mientras que en este mismo sitio en 2002 la contribución aumenta al 35% similar al ion sulfato, por otro lado en Iztacala 2002 es de 19% también es del orden del ion nitrato y en Ciudad Universitaria 2002 es de 34% como la del ion sulfato.

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

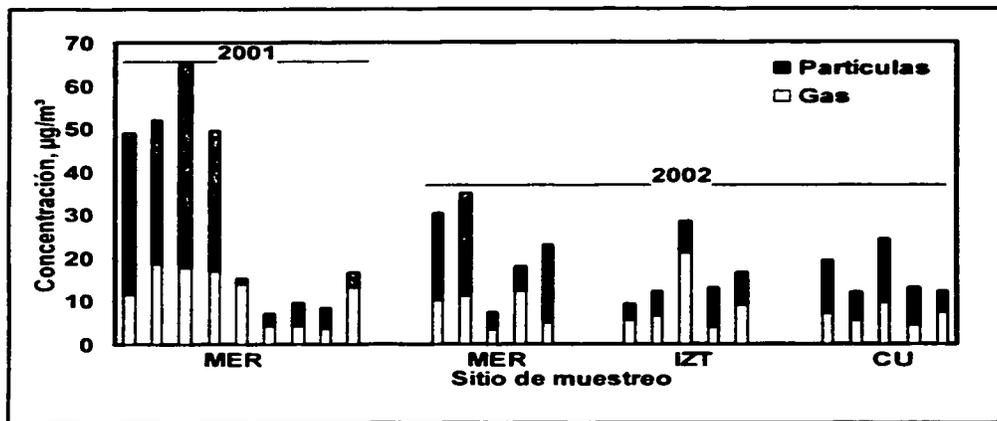


Figura IV.24 Concentración del ion cloruro diurno de 06:00 a 18:00 h

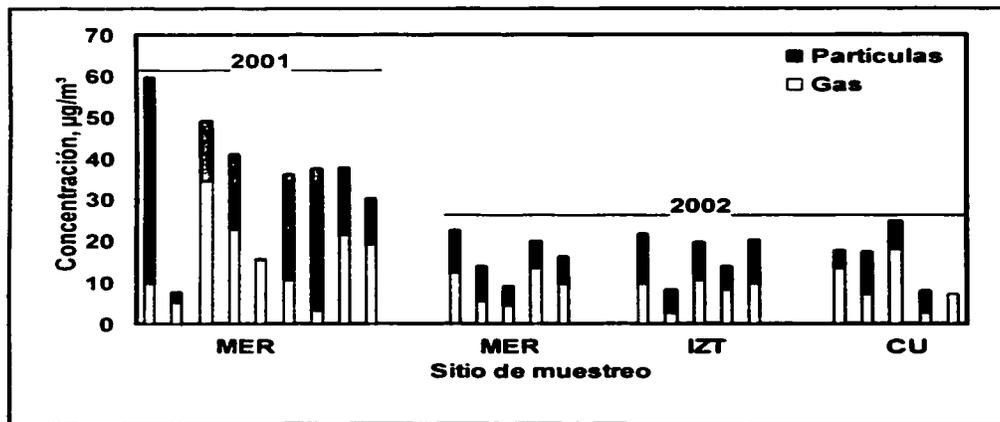


Figura IV.25 Concentración del ion cloruro nocturno de 18:00 a 06:00 h

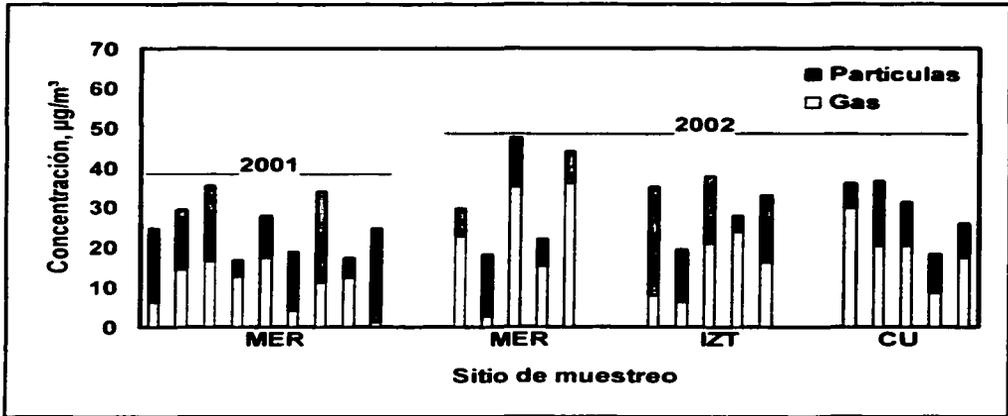


Figura IV.26 Concentración del ion sulfato diurno de 06:00 a 18:00 h

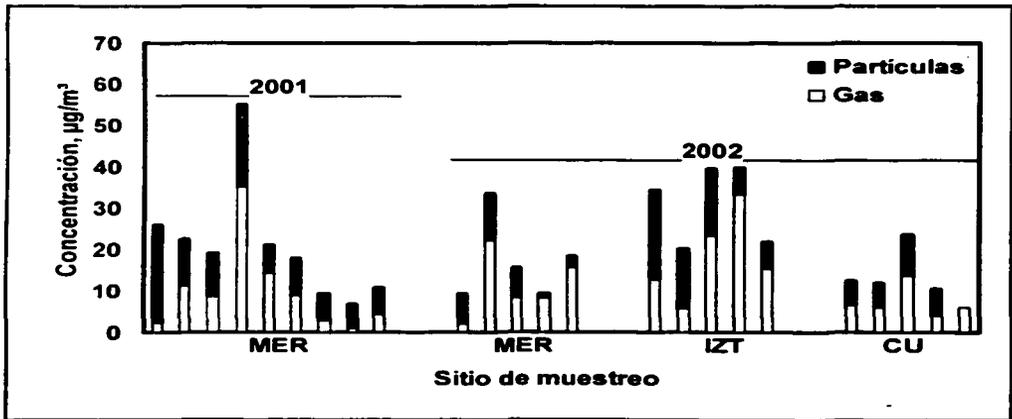


Figura IV.27 Concentración del ion sulfato nocturno de 18:00 a 06:00 h

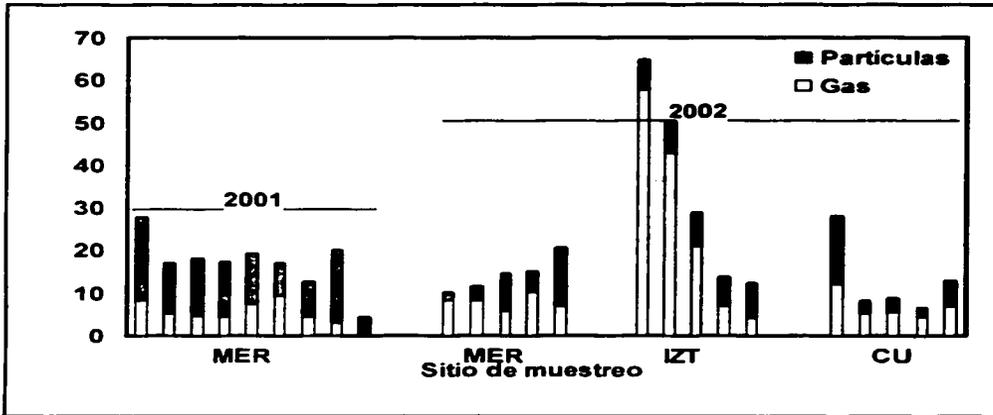


Figura IV.28 Concentración del ion nitrato diurno de 06:00 a 18:00 h

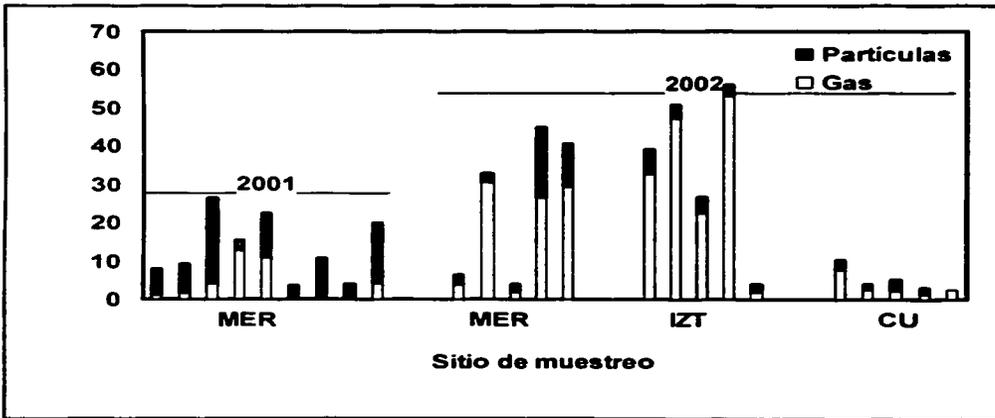


Figura IV.29 Concentración del ion nitrato nocturno de 18:00 a 06:00 h

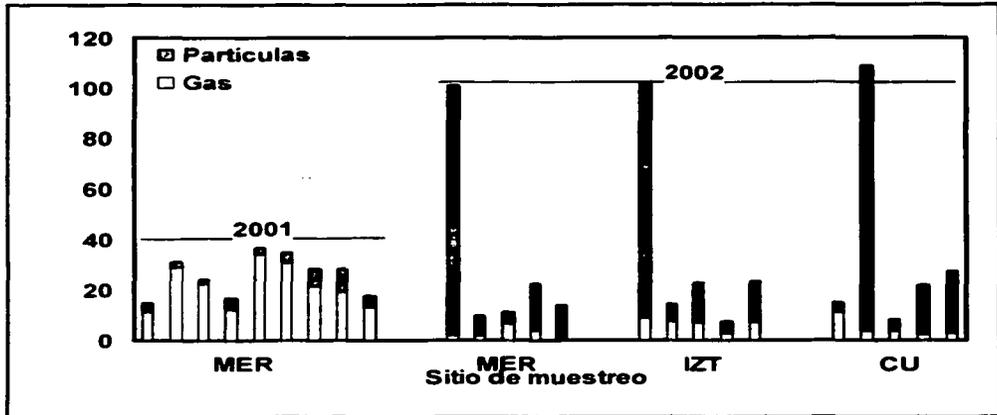


Figura IV.30 Concentración del ion amonio/amoniaco diurno de 06:00 a 18:00 h

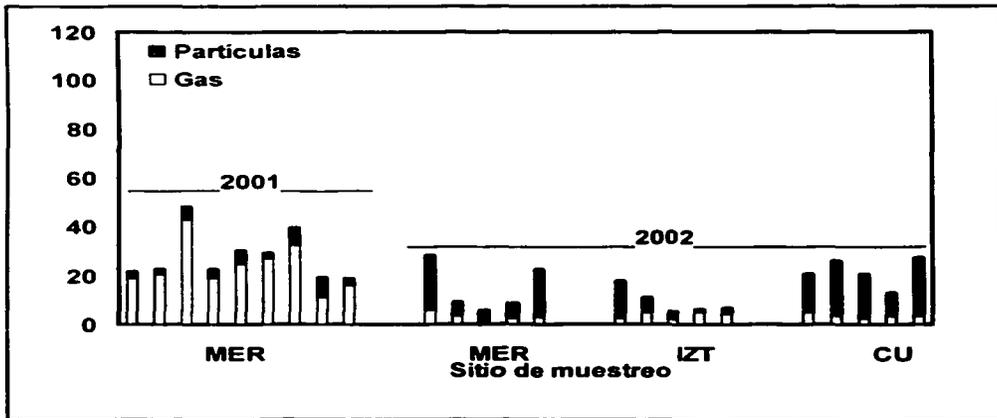


Figura IV.31 Concentración del ion amonio/amoniaco nocturno de 18:00 a 06:00 h

TESIS
FALLA

La contribución de los ácidos carboxílicos a la acidez de la atmósfera del AMCM se da en la Figura IV.36. En esta gráfica se compara la concentración de los iones sulfato y nitrato con la de los ácidos orgánicos en mol/L. Es evidente que la contribución de los ácidos carboxílicos medidos varía dependiendo el uso de suelo, así en el sitio La Merced con uso de suelo mixto la acidez debida a los ácidos orgánicos es de hasta el 48%, mientras que Iztacala que es una zona industrial disminuye a 27% y Ciudad Universitaria que tiene emisiones naturales llega a ser de 53%.

IV.3.2 Balance de masas

Las especies nitrato $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$, bisulfato $[\text{NH}_4\text{HSO}_4]$ y sulfato $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ de amonio son las sales de amonio más comunes en la tropósfera (Chow, 1994). Por lo que la cantidad de amoniaco que se espera que esté neutralizado puede calcularse a partir de las reacciones estequiométricas con los iones nitrato y sulfato. Para ello se grafica la cantidad de ion amonio observada en la fase particulada contra la cantidad de ion amonio esperada en moles, ésta se calcula tomando en cuenta la relación estequiométrica entre iones y partiendo de la suposición:

todas las partículas de nitrato y sulfato presentes en materia particulada están en forma de la sal de amonio

ambos ejes deben estar a la misma escala y se agrega la línea de tendencia de 1:1 desde el origen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

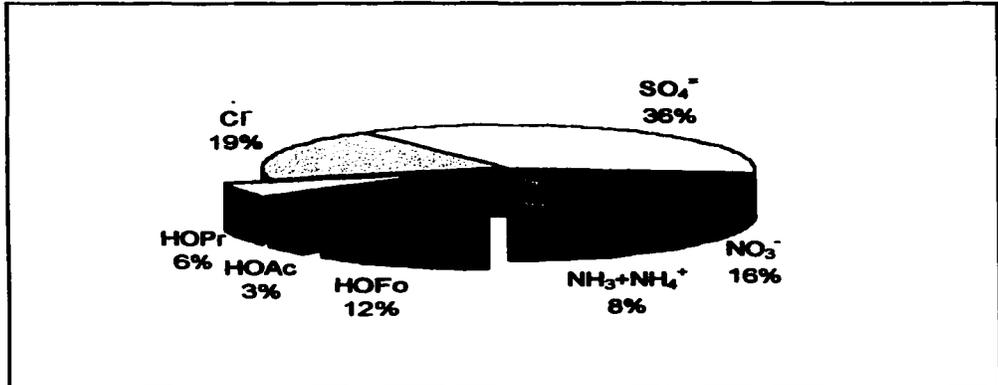


Figura IV.32 Contribución de los contaminantes cuantificados para La Merced 2001 en mol/L

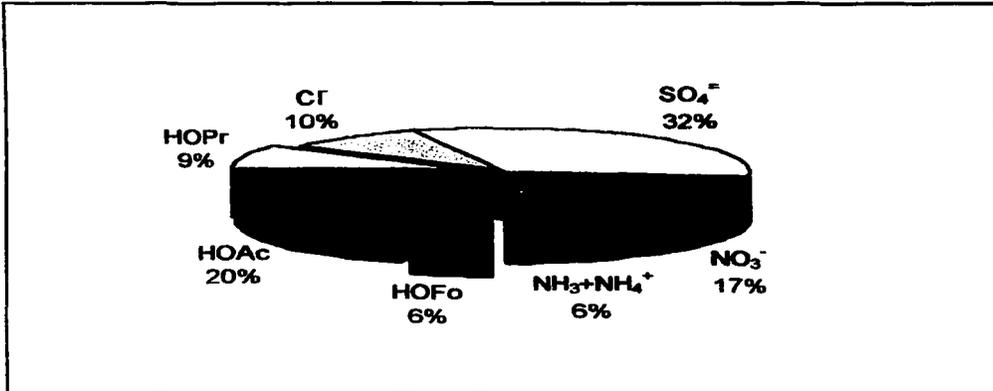


Figura IV.33 Contribución de contaminantes cuantificados para La Merced 2002 en mol/L

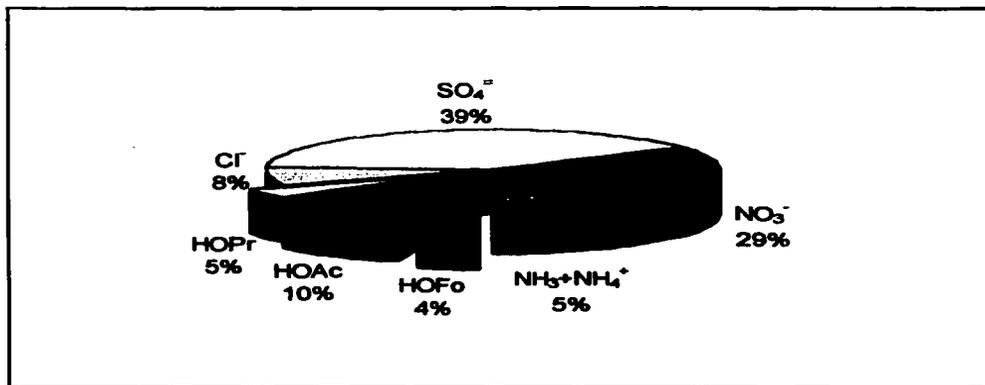


Figura IV.34 Contribución de contaminantes cuantificados para Iztacala 2002 en mol/L

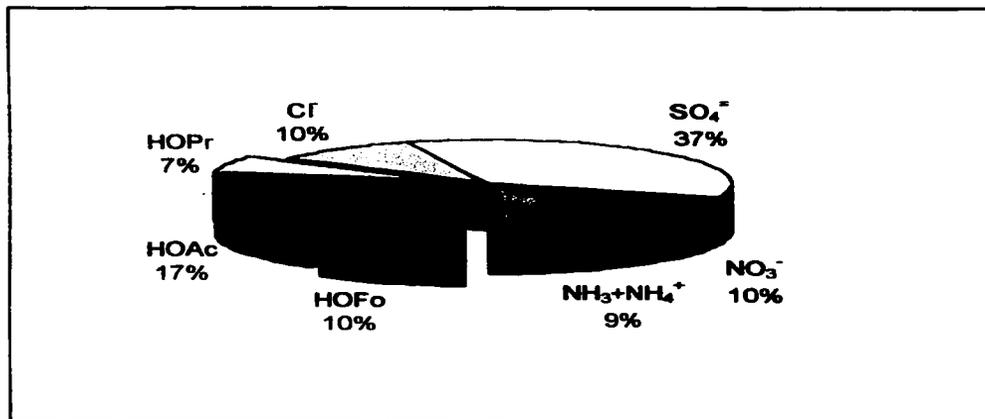


Figura IV.35 Contribución de los ácidos carboxílicos en Ciudad Universitaria 2002 en mol/L

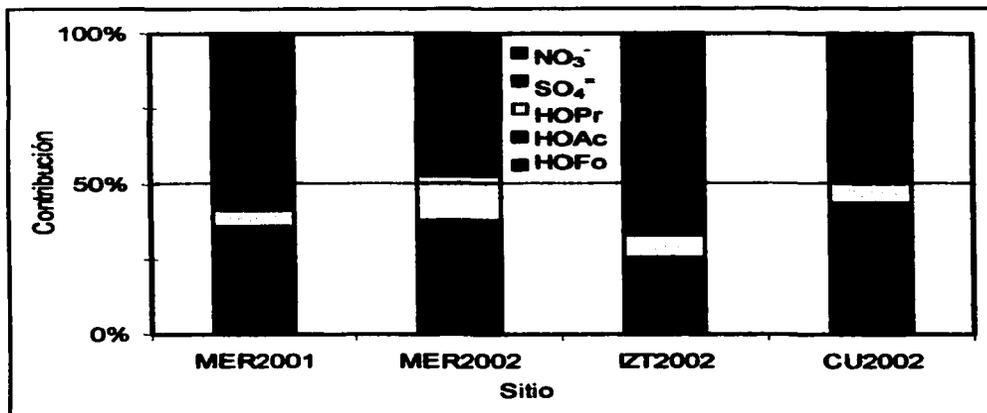


Figura IV.36 Contribución de los ácidos carboxílicos a la acidez atmosférica del AMCM

Las figuras IV.37 y IV.38 corresponden a los resultados del balance de masas para las campañas dos y tres. Los puntos sobre la línea de tendencia indican que el ion amonio medido se encuentra en proporción mol a mol con los aniones correspondientes, es decir, está neutralizado por los iones nitrato y sulfato o bisulfato. Los puntos que se encuentran abajo de la línea indican que el ion amonio cuantificado está en exceso por lo que puede estar neutralizado con otras especies ácidas formando la sal correspondiente. Se propone que estas sales pueden ser inorgánicas como cloruro de amonio $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ u orgánicas como formiato $[\text{NH}_4\text{O}_2\text{CH}]$; acetato $[\text{NH}_4\text{O}_2\text{CCH}_3]$ o propionato $[\text{NH}_4\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]$ de amonio.

TERCER SEMESTRE
FALLA DE 2002

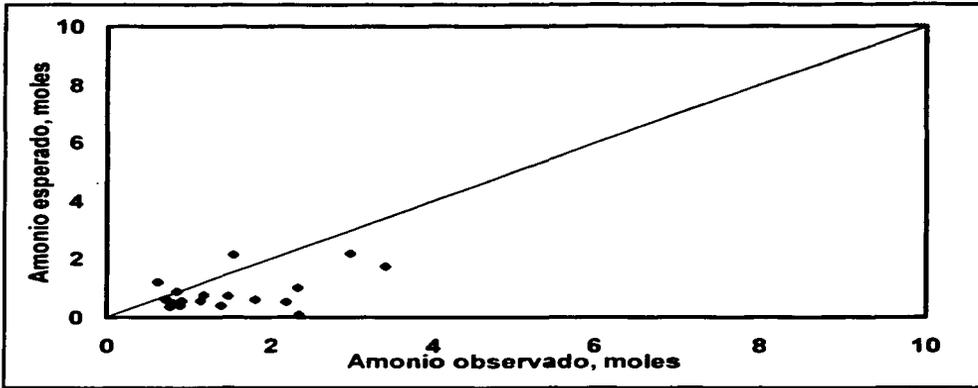


Figura IV.37 Balance de masas del ion amonio para la campaña dos realizada en marzo de 2001

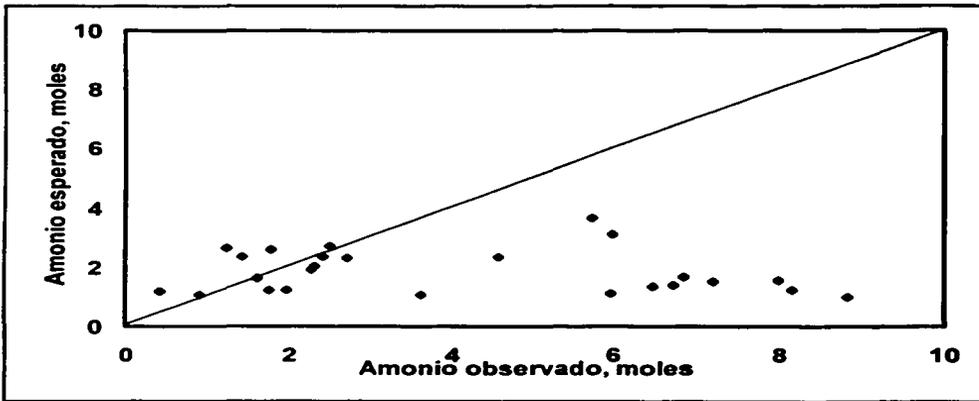


Figura IV.38 Balance de masas del ion amonio para la campaña tres realizada en el periodo de enero a marzo de 2002

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

Finalmente, los puntos que se encuentran arriba de la línea indican que existe una cantidad de amoniaco que no está neutralizado, y que su presencia en la fase particulada se debe a la adsorción sobre la superficie de las partículas, presumiblemente carbón elemental.

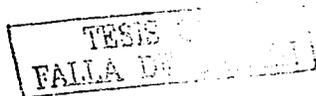
IV.3.3 Prueba estadística

Aplicando la prueba estadística de Mann-Whitney (Conover, 1980) se realiza una comparación de las concentraciones de ácidos carboxílicos obtenidas en las campañas dos y tres. Con lo que se puede conocer si la diferencia de las concentraciones son significativas. La teoría de esta prueba se explica en el Apéndice I.

En las tablas IV.13 a IV.14 se presentan las concentraciones promedio (por horario o fase, según sea el caso). Cuando el parámetro T_1 es de signo positivo representa la cola derecha y cuando es negativo la cola izquierda de la distribución estadística. $T_1 > 1.6449$ indica que la hipótesis nula, H_0 , se cumple. Es decir, las poblaciones son iguales.

Cuando T_1 es positiva se toma el valor de $P\alpha$ como la probabilidad de que las poblaciones comparadas sean diferentes y cuando T_1 es negativa se toma el valor de $1-P\alpha$. Un valor de $P\alpha > 0.95$ o $1-P\alpha < 0.05$ indica que la probabilidad es mayor al 95% de que las poblaciones sean diferentes. En la Tabla IV.13 se reporta la comparación de horarios para los tres ácidos carboxílicos identificados en las campañas dos y tres. La hipótesis nula para esta prueba es:

la concentración de ácidos carboxílicos durante el día es la misma que durante la noche



IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$$H_0: C_{\text{día}} = C_{\text{noche}}$$

Tabla IV.13 Relación estadística de horarios diurno/nocturno de las muestras colectadas en 2001 y 2002

Sitio	Fase	N	Concentración promedio $\mu\text{g}/\text{m}^3$		T_1	$P_{\alpha} \text{ o } 1-P_{\alpha}$
			Día	Noche		
Ácido fórmico						
MER 2001	Gas	18	53.4	25.0	3.9464	0.001
	PM _{2.5}	18	22.5	9.1	2.3555	0.009
MER 2002	Gas	10	45.6	8.3	1.3381	0.091
	PM _{2.5}	10	26.3	11.8	3.1779	0.001
IZT 2002	Gas	10	33.7	21.5	3.1778	0.001
	PM _{2.5}	10	9.8	8.4	3.6160	0.001
CU 2002	Gas	10	16.9	14.9	2.5088	0.006
	PM _{2.5}	10	10.4	6.0	3.5124	0.001
Ácido acético						
MER 2001	Gas	18	0.9	0.8	1.5767	0.058
	PM _{2.5}	18	2.1	3.0	1.2969	0.097
MER 2002	Gas	10	14.7	5.2	3.1779	0.001
	PM _{2.5}	10	5.1	11.4	0.7981	0.212
IZT 2002	Gas	10	6.6	5.7	3.0172	0.001
	PM _{2.5}	10	6.4	5.6	3.2704	0.001
CU 2002	Gas	10	5.5	9.1	2.0071	0.022
	PM _{2.5}	10	5.5	7.9	4.5539	0.001
Ácido propiónico						
MER 2001	Gas	18	3.5	0.6	0.8966	0.185
	PM _{2.5}	18	2.4	1.1	1.0452	0.148
MER 2002	Gas	10	2.5	3.2	1.8166	0.030
	PM _{2.5}	10	3.2	5.0	1.5053	0.066
IZT 2002	Gas	10	1.2	3.3	2.9663	0.001
	PM _{2.5}	10	2.2	2.4	0.4704	0.319
CU 2002	Gas	10	3.7	2.8	2.1791	0.015
	PM _{2.5}	10	2.2	1.7	2.0115	0.022

Nivel $P_{\alpha} > 0.95$ o $1 - P_{\alpha} < 0.05$ indica que la probabilidad es mayor al 95% de que las poblaciones sean diferentes



IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta prueba refleja que las mediciones diurnas son diferentes que las nocturnas, es decir, los ácidos fórmico, acético y propiónico vienen de dos poblaciones diferentes. Por lo que se confirma que la contribución fotoquímica es determinante para la formación de estas especies.

En la Tabla IV.14 se da la comparación entre las fases colectadas en las campañas dos y tres (gas y particulada fracción $PM_{2.5}$), donde la hipótesis nula es:

la concentración en la fase gas es la misma que en la fase particulada

$$H_0: C_{\text{gas}} = C_{PM_{2.5}}$$

Los tres ácidos presentan diferencias, donde la más importante es para el ácido fórmico atribuida a la condensación y al equilibrio partícula/gas. Sin embargo, para el ácido propiónico estas diferencias no son tan significativas. La diferencia encontrada se debe a que los procesos de formación de contaminantes secundarios contribuyen a la concentración de los ácidos presentes en fase particulada, mientras que los presentes en fase gas se deben a emisiones primarias o frescas. El valor de $P_{\alpha}=0.997$ calculado para las muestras de La Merced 2002 es el único caso en que estadísticamente las poblaciones son iguales.

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.14 Relación estadística de las fases particulada/gas para las muestras colectadas en 2001 y 2002

Sitio	Horario	N	Concentración promedio, µg/m ³		T ₁	P _α o 1-P _α *
			Gas	PM _{2.5}		
Ácido fórmico						
MER 2001	Día	18	5.9	13.6	3.0490	0.001
	Noche	18	2.8	10.1	-0.3089	0.379*
MER 2002	Día	10	9.1	1.7	2.2974	0.011
	Noche	10	5.3	2.4	2.2707	0.012
IZT 2002	Día	10	6.7	2.0	1.2949	0.098
	Noche	10	4.3	1.7	2.6107	0.005
CU 2002	Día	10	10.4	3.4	2.6107	0.005
	Noche	10	6.0	2.9	1.5712	0.058
Ácido acético						
MER 2001	Día	18	0.8	3.0	-2.7827	0.003*
	Noche	18	0.9	2.5	-3.5763	0.001*
MER 2002	Día	10	14.7	5.1	2.2000	0.997
	Noche	10	5.2	11.4	-1.9841	0.024*
IZT 2002	Día	10	6.6	6.1	0.1644	0.542
	Noche	10	5.7	5.6	0.2297	0.409
CU 2002	Día	10	9.1	7.9	0.1044	0.458
	Noche	10	6.3	8.9	1.1487	0.126
Ácido propiónico						
MER 2001	Día	18	3.5	2.4	0.2083	0.417
	Noche	18	0.6	1.1	-0.1121	0.455*
MER 2002	Día	10	2.5	3.2	0.7332	0.232
	Noche	10	3.2	5.0	-1.5951	0.055*
IZT 2002	Día	10	1.2	2.2	-1.1557	0.124*
	Noche	10	3.3	2.4	0.4240	0.336
CU 2002	Día	10	3.7	2.2	3.1068	0.001
	Noche	10	2.8	1.7	0.7310	0.232

Nivel $P_{\alpha} > 0.95$ o $1 - P_{\alpha} < 0.05$ indica que la probabilidad es mayor al 95% de que las poblaciones sean diferentes

* Se considera $1 - P_{\alpha}$



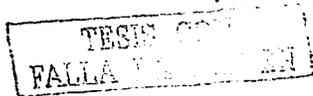
CAPÍTULO V
CONCLUSIONES Y
TRABAJO FUTURO



V CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

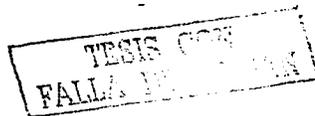
V.1 Conclusiones

- * Se implementaron cuatro métodos analíticos, dos para ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, uno para aniones inorgánicos y otro para amoniaco.
- * El método Hamilton permite analizar dos especies: ácido fórmico y acético, sin embargo presenta problemas de estabilización del sistema fase móvil/fase estacionaria y proporciona cromatogramas con picos anchos y cóncavos o convexos que enmascaran la señal.
- * Con el método Shodex se identifican tres ácidos: fórmico, acético y propiónico, las pruebas de validación reflejan que es un método confiable y eficiente para analizar muestras que se encuentran en el intervalo de concentración de 0.5 a 20 ppmV en solución acuosa. El sistema es lo suficientemente sensible y altamente eficiente para analizar muestras ambientales colectadas durante 12 h a un flujo de 10 Lpm en condiciones estándares.
- * En el método capilar para aniones se identifican tres iones inorgánicos: cloruro, sulfato y nitrato. Las pruebas de validación indican que es un

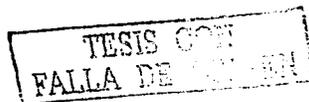


buen sistema de análisis para muestras ambientales, confiable en el intervalo de concentración de 0.5 a 20 ppmV en solución acuosa.

- * El método capilar para cationes detecta eficientemente el ion amonio en el intervalo de 0.5 a 80 ppmV en solución acuosa.
- * El muestreo con el sistema de despojador anular es versátil, eficiente y confiable. Permite capturar muestras ambientales de tres ácidos carboxílicos de bajo peso molecular: fórmico, acético y propiónico, tres aniones inorgánicos: cloruro, sulfato y nitrato y una base inorgánica: amoniaco/ion amonio en las fases gas y particulada de manera simultánea y por separado.
- * Durante el muestreo no existen interferencias debidas a aldehidos u ozono en fase gas y las debidas a PAN son insignificantes.
- * Se ha demostrado que no existe pérdida de la muestra durante la colecta y degradación bacteriana durante 120 días al almacenarse con 100 µL de cloroformo y en refrigeración ($T < 5\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- * Los experimentos de eficiencia indican que el 100% de ácido fórmico, acético y propiónico presentes en la fase gas y materia particulada se retienen en los despojadores y en los filtros, sin provocar interferencias positivas o negativas. Además en periodos de muestreo largos (12 h) no hay pérdida de muestra.



- * Por primera vez en México se analizaron ácidos carboxílicos. Adicionalmente, esta tesis es el primer estudio que presenta los niveles de concentración de estas especies en aire en fase gas y materia particulada fracción PM_{2.5} de manera simultánea y separada.
- * En las campañas de muestreo realizadas en el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) se identificaron tres especies orgánicas (ácido fórmico, acético y propiónico) en niveles de concentración comparables a lo descrito en la literatura para zonas urbanas.
- * No existen normas de aire ambiente nacionales o internacionales para ácidos orgánicos pero para ambiente laboral si existen. La concentración de ácidos carboxílicos encontrada en el AMCM está por debajo de estas normas que para México el nivel de exposición durante una jornada de 8 h/día es de 9 y 25 mg/m³ para fórmico y acético, respectivamente y en Estados Unidos 9, 25 y 30 mg/m³ para fórmico, acético y propiónico, respectivamente.
- * Los mayores niveles de concentración de ácido acético se observaron en La Merced en la campaña realizada en marzo de 2002 tanto en el horario diurno como en el nocturno, mientras que el ácido fórmico fue predominante en la campaña del 2001 también en La Merced.
- * Además, se identificaron tres aniones inorgánicos (cloruro, sulfato y nitrato) y una base inorgánica (amoníaco).



V CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

- * Considerando las siete especies cuantificadas en esta tesis, se observa que la contribución de los ácidos orgánicos a la concentración total de estos contaminantes fue de 21% en La Merced, en el periodo de muestreo de 2001; 35% en el muestreo de 2002, 19% en Iztacala en 2002 y 34% en Ciudad Universitaria en 2002.
- * La contribución de los ácidos carboxílicos a la acidez atmosférica del Área Metropolitana del Ciudad de México está entre 26 y 53% dependiendo del uso de suelo.
- * El balance de masas sugiere que la cantidad de amoniaco medida en fase particulada es lo suficientemente alta para neutralizar especies como: cloruro y carboxilatos (formiato, acetato y propionato) además de los iones (sulfato, bisulfato y nitrato).
- * El estudio estadístico de los datos de concentración correspondientes a los horarios diurno y nocturno revela una diferencia significativa, que se atribuye a la formación fotoquímica durante el día.
- * Por otro lado, la comparación estadística de fases indica poblaciones diferentes lo cual es válido al considerar que los aerosoles son contaminantes secundarios mientras que la fase gas son emisiones primarias.

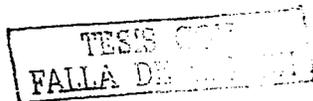
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V.2 Trabajo futuro

Las conclusiones de la presente tesis conducen a recomendar:

- * Continuar con los muestreos anuales con el fin de identificar la influencia debida a parque vehicular, tipo de combustibles empleados y regulaciones.
- * Realizar muestreos en diferentes épocas del año, para conocer la distribución estacional.
- * Estudiar ácidos carboxílicos más pesados junto con los ácidos dicarboxílicos pues es evidente su importancia.
- * Implementar muestreos en fase acuosa, principalmente en lluvia con el fin de identificar la contribución de los ácidos orgánicos a la lluvia ácida.
- * Llevar acabo muestreos en fuentes, tal como vehiculares (experimentos de emisiones en dinamómetro y túneles), plumas industriales (refinerías y termoeléctricas) y naturales (árboles), para establecer cuáles son los principales emisores en México.
- * Promover la realización de muestreos en otras ciudades.

Para encontrar la influencia meteorológica con la presencia de ácidos carboxílicos es necesario realizar las determinaciones acompañadas de una unidad meteorológica.



CAPÍTULO VI
REFERENCIAS Y
BIBLIOGRAFÍA

TESIS COM
FALLA DE

VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Agilent Technologies-Hewlett Packard (2000). Taller de validación de métodos analíticos: manual del participante. Centro de educación analítica.

Andreae, M. O.; Talbot, R. W. & Shao, M. L. (1987). Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid. *Journal of Geophysical Research*. **92**, 6335.

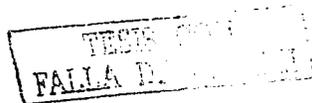
Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Andreae, T. W. & Harriss, R. C. (1988). Formic and acetic acids over the Central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *Journal of Geophysical Research*. **93**, (D2), 1616.

Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Berresheim, H. & Beecher, K. M. (1990). Presipitation chemistry in Central Amazonia. *Journal of Geophysical Research*. **95**, 16987.

Arlender, D. W.; Cronn, D. R. & Farmer, F. A. (1990). Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere. *Journal of Geophysical Research*. **95**, 16391.

Atkinson, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A Review. *Atmospheric Environment*. **24A**, 1.

Baboukas, E. D. & Kanakidou, M. (2000). Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*. **105**, 14459.



Barkenbus, B. R.; Mac Dougall, C. S.; Griest, W. H. & Caton, J. E. (1983). Methodology for the extraction and analysis of hydrocarbons and carboxylic acids in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*. **17**, 1537.

Brimblecombe, P. A (1995). Solubilities of pyruvic acid and the lower (C₁-C₆) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions. *Atmospheric Environment*. **22**, 285.

Calvert, J. G. & Stockwell, W. R. (1983). Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environmental Science and Technology*. **17**, 428A.

Chameides, W. L.; Davis, D. D. (1983). Aqueous phase source of formic and acetic acid in clouds. *Nature*. **304**, 427.

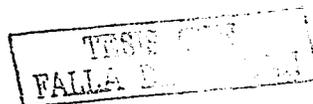
Chapman, E. G.; Sklarew, D. S. & Flickinger, J. S. (1986). Organic acids in springtime Wisconsin precipitation samples. *Atmospheric Environment*. **20**, 1717.

Chebbi, A. & Carlier, O. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources & sinks: A review. *Atmospheric Environment*. **30**, 4233.

Chow, J.; Fujita, E. M. & Watson, J. G. (1994). Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California air quality study. *Environmental Monitoring and Assessment*. **30**, 49.

Coffer III, W.R.; Collins, V. G. & Talbot, R. W. (1985). Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environmental Science and Technology*. **19**, 557.

Conover, W. J. (1980). Practical nonparametric statistics. Ed. John Wiley & Sons, Inc.



Cronn, D. R.; Charlson, R. J.; Kights, R. L.; Crittenden, A. L. & Appel, B. R. (1977). A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atmospheric Environment*. **11**, 929.

Dawson, G. A. & Farmer, J. C. (1980a). Highly soluble atmospheric trace gases in the southwestern of USA. 1. Inorganic species. *Journal of Geophysical Research*. **89**, 4779.

Dawson, G. A. & Farmer, J. C. (1980b). Highly soluble atmospheric trace gases in the southwestern of USA. 2. Organic species. *Journal of Geophysical Research*. **93**, 5200.

Dawson, G. A. & Farmer, J. C. (1984). Formic and acetic acids in the atmosphere of the southwestern of USA. *Journal of Geophysical Research*. **93**, 5200.

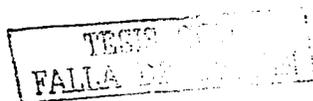
Davison, W. & Garder, M. J. (1986). Interlaboratory comparisons of the determination of pH in poorly buffered fresh waters. *Anal. Chim. Acta*. **182**, 17.

Dawson, G. A. & Farmer, J. C. (1988). Soluble atmospheric trace gases in the southwestern of USA. 2. Organic species HCHO, HCOOH & MeCOOH. *Geophysical Research Letter*. **7**, 725.

Dayan, U.; Miller, J. M.; Keene, W. C. & Galloway, J. N. (1985). An analysis of precipitation chemistry data from Alaska. *Atmospheric Environment*. **19**, 951.

Dibb, J. E. & Arsenault, M. (2002). Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids? *Atmospheric Environment*. **36**, 2513.

Durana, N.; Casado, H.; García, C.; Ezcurra, A.; Lacaux, J. P. & Encinas, D. (1992). Organic acids in precipitation in the Basque Country (North of Spain). *Atmospheric Research*. **28**, 93.



Durham, J. L. & Wilson, W. E. (1978). Application of an SO₂-denuder for continuous measurement of sulfur in submicrometric aerosols. *Atmospheric Environment*. **12**, 883.

EPA (2002). The original list of hazardous air pollutants.
<http://www.epa.gov/ttn/atw/origin189.html>. Mayo.

Exner, M.; Herrmann, H.; & Zellner, R. (1994). Rate constants for the reaction of the NO₃ radical with HCOOH/HCOO⁻ and CH₃COOH/CH₃COO⁻ in aqueous solution between 278 and 328 K. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **18**, 359.

Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Lin, J. A.; Fierlinger-Oberlininger, H.; Kalina, M.; Puxbaum, H.; Winiwarter, W.; Arends, B. G.; Wobrock, W.; Jaeschke, W.; Berner, A. & Kruisz, C. (1992). Phase partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog. *Tellus*. **44B**, 533.

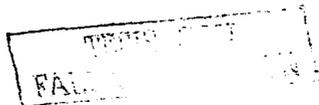
Falen, R. F. (1974). *Inhalation studies fundamentals and techniques*. CRC Press. Boca Raton, Fl.

Fall, R. & Benson, A. (1996). Leaf metanol: The simplest natural production from plants. *Trends Plant Sci.* **1**, 296.

Farmer, J. C. & Dawson, G. A. (1982). Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research*. **87**, 8931.

Ferek, R. J.; Lazrus, A. L.; Haagenson, P. L. & Winchester, J. W. (1983). Strong and weak acidity of aerosol collected over the northeastern United States. *Environmental Science and Technology*. **17**, 315.

Fessenden, R. O. & Fessenden, J. S. (1983). *Química Orgánica*. Editorial Iberoamericana. México.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Galloway, J. N.; Likens, G. E. & Edgenton, E. S. (1976). Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity. *Science*. **194**, 722.

Galloway, J. N.; Likens, G. E. & Keene, W. (1982a). The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*. **87**, 8771.

Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C. & Miller, J. M. (1982b). The composition of precipitation in remote areas of the world. The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*. **87**, 9771.

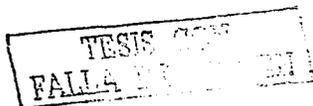
Galloway, J. N. & Gaudry, A. (1984). The composition of precipitation on Amsterdam island, Indian ocean. *Atmospheric Environment*. **18**, 2649.

Gillet, R. W.; Ayers, G. P. & Noller, B. N. (1990). Rainwater acidity at Jabiru, Australia in the wet season of 1983/84. *Science of the Total Environment*. **92**, 129.

Goode, J. G. & Yokelson, R. J. Measurement of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, HCN, NO, NH₃, HOFo, HOAc and MeOH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). *Journal of Geophysical Research*. **105**, D17, 22147.

Gunz, D. W. & Hoffmann, M. R. (1990). Field investigation on the snow chemistry in central and southern California II. Carbonyl and carboxylic acids. *Atmspheric Environment*. **16**, 969.

Graedel, T. E. & Weschler, C. J. (1981). Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Rev. of Geophys. and Space Phys.* **19**, 505.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Graedel, T. E. (1988). Atmospheric formic acid formicine ants: a preliminary assessment. *Tellus*. **40B**, 335.

Granby, K. & Christensen, C. S. (1997a). Urban and semirural observations of carboxylic acids & carbonyl. *Atmospheric Environment*. **31**, 1403.

Granby, K.; Egeolov, A. H.; Nielsen, T. & Lohse, C. (1997b). Carboxylic acids: seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **28**, 195.

Grosjean, D. & Friedlander, S. K. (1975). Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *Journal Air Pollution Control Association*. **25**, 1038.

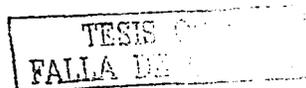
Grosjean, D.; Cauwenberghe, K. V.; Schmid, J. P.; Kelley, P. E. & Pitts Jr, J. N. (1978). Identification of C₃-C₁₀ aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environmental Science and Technology*. **12**, 313.

Grosjean, D. (1988). Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. *Atmospheric Environment*. **22**, 1636.

Grosjean, D. (1989). Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, *in situ* formation and removal processes. *Environmental Science and Technology*. **23**, 1506.

Grosjean D. (1990a). Formic acid and acetic acid measurements during the southern California air quality study. *Atmospheric Environment*. **24A**, 2699.

Grosjean, D. & Parmar, S. S. (1990b). Interferences from aldehydes and PAN when sampling urban air organic acids on alkaline traps. *Environmental Science and Technology*. **24**, 1021.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Grosjean, D. (1991). Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde and formic acid in southern California: Results on a one year base line study. *Environmental Science and Technology*. **25**, 710.

Grosjean, D. (1992). Formic acid and acetic acid: emissions, atmospheric formation and formation and dry deposition at two southern California locations. *Atmospheric Environment*. **26A**, 3279.

Guiang, S. F.; Krupa, S. V. & Pratt, G. C. (1984). Measurement of S(IV) and organic anions in Minnesota rain. *Atmospheric Environment*. **18**, 1677.

Hanst, P. L.; Wong, N. W. & Bragin, J. (1982). A long-path infrared study of Los Angeles smog. *Atmospheric Environment*. **16**, 969.

Harrington, R. F.; Gentler, A. W. & Grosjean, D. (1993). Formic acid and acetic acid in the western Sierra Nevada, California. *Atmospheric Environment*. **27A**, 1843.

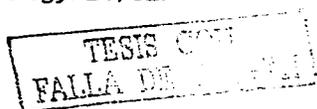
Hartmann, W. R.; Andreae, M. O. & Helas, G. (1989). Measurements of organic acids over central Germany. *Atmospheric Environment*. **23**, 1531.

Hartmann, W. R. & Santana, M. (1991). Diurnal cycles of formic and acetic acids in the north part of the Guayana Shield, Venezuela. *Journal Atmospheric Chemistry*. **13**, 63.

Holman, J. P. (1977). Métodos experimentales para ingenieros. Editorial Mc Graw Hill, México.

Harwood, J. L. (1988). Fatty acids metabolism. *Annu. Rev. Plant Physiol*. **39**, 101.

Hatakeyama, S.; Ohno, M.; Weng, J.; Takagi, H. & Akimoto, H. (1987). Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environmental Science and Technology*. **21**, 52.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Helas, G.; Bingemer, H. & Andreae, M. O. (1992). Organic acids over equatorial Africa: Results from DECAFE88. *Journal of Geophysical Research*. **97** (D6), 6187.

Hine, J. & Mookerjee, P. K. (1975). The intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlation in terms of structural contributions. *Journal of Organic Chemistry*. **40**, 292.

Hofmann, U. & Weller, D. (1997). Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions. *Atmospheric Environment*. **31**, 1275.

Horie, O. & Moortgat, G. K. (1991). Decomposition paths of the exited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes. *Atmospheric Environment*. **24A**, 1881.

Igamberdiev, A. U. (1991). Role of the glyoxylate cycle in metabolism of acetate and others organic acids. *Soviet. Plant Physiol*. **38**, 360.

Irgum, K. (1985). Parasoline colorimetric determination of SO₂ stabilized with ethanedial. *Analytical Chemistry*. **57**, 1335.

Jacob, D. J. (1986a). Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *Journal of Geophysical Research*. **91**, 9807.

Jacob, D. J. (1986b). Photochemistry of biogenic emissions. *Journal of Geophysical Research*. **91** (D2), 7084.

Jacob, D. J. (1988). Photochemistry of biogenic emission over Amazon forest. *Journal of Geophysical Research*. **93** (D2), 1477.

TESIS CON
FALLA DE TESIS

Jenkin, M. E. & Clemitshaw, K. C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*. **34**, 2499.

Johnson, B. J.; Betterton, E. A. & Craig, D. (1996). Henry's law coefficients of formic and acetic acids. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **24**, 113.

Kawamura, D. & Kaplan, I. R. (1983). Organic compounds in rainwater of Los Angeles. *Environmental Science and Technology*. **17**, 497.

Kawamura, K. & Kaplan, I. R. (1984). Capillary gas chromatography determination of volatil organic acids in rain and fog samples. *Analytical Chemistry*. **56**, 1916.

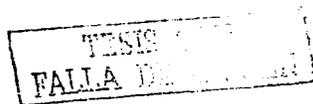
Kawamura, K. & Lai-Ling, N. (1985). Determination of organic acids (C₁-C₁₀) in the atmosphere, motor exhausts and engine oils. *Environmental Science and Technology*. **19**, 1082.

Kawamura, K. & Kaplan, I. R. (1986a). Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmospheric Environment*. **20**, 115.

Kawamura, K.; Sempéré, R. & Imai, J. (1996b). Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research*. **101**, 18321.

Kawamura, K. & Ikushima, K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*. **27**, 2227.

Kawamura, K.; Steinberg, S. & Kaplan, I. R. (1997). Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet



precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmospheric Environment*. **30**, 1035.

Kawamura, K. & Steinberg, S. (2000). Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₅ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmospheric Environment*. **34**, 4175.

Keene, W. C.; Galloway, J. N. & Holden, J. D. (1983). Measurement of weak acidity in precipitation from remote areas of world. *Journal of Geophysical Research*. **88**, 5122.

Keene, W. C. & Galloway, J. N. (1984). Organic acidity in precipitation of North America. *Atmospheric Environment*. **18**, 2491.

Keene, W. C. & Galloway, J. N. (1986). Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*. **91**, (D13), 14466.

Keene, W. C.; Talbot, R. W. & Andreae, M. O. (1989). An intercomparison of measurement systems for vapor and particulate phase concentrations of formic and acetic acids. *Journal of Geophysical Research*. **94**, 6457.

Keene, W. C.; Mosher, B. W.; Jacob, D. J. & Galloway, J. N. (1995). Carboxylic acids in a high-elevation forested site in central Virginia. *Journal of Geophysical Research*. **100**, 9345.

Kesselmeire, J. & Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal Atmospheric Chemistry*. **33**, 23.



Ketserodis, G.; Hajn, J.; Jaenicke, R. & Junge, C. (1976). The organic constituents of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*. **10**, 603.

Khan, I.; Brimblecombe, P. & Clegg, S. L. (1995). Solubilities of pyruvic acid and the lower (C₁-C₆) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **22**, 285.

Khare, P.; Singh, S. P. And Maharaj, K. (2000). Characterization of organic acids in dew collected on surrogate surfaces. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **37**, 231.

Khwaja, H. (1995). Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment*. **29**, 127.

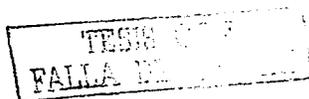
Klemm, O.; Talbot, R. W.; Fitzgerald, D. R.; Klemm, K. I. & Lefer, B. L. (1994). Low to middle tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases in the summer times Canadian taiga. *Journal of Geophysical Research*. **99**, 1687.

Kumar, N.; Saxena, U. C.; Kumari, K. M. & Srivastava, S. S. (1993). Formate and acetate in monsoon rainwater in Agra, India. *Journal of Geophysical Research*. **98**, 5135.

Kumar, N. & Kulshrestha, P. (1996). Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atmospheric Environment*. **30**, 3545.

Lancaux, J. P.; Delmas, R.; Kouadio, G.; Cros, B. & Andreae, M. O. (1992a). Precipitation chemistry in the Moyombe forest of equatorial Africa. *Journal of Geophysical Research*. **97**, 6195.

Lancaux, J. P.; Loemba Mdembi, J.; Lefeuvre, B.; Cros, B. & Delmas, R. (1992b). Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater



and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atmospheric Environment*. **26A**, 541.

Lawrence, J. E. & Koutrakis, P. (1994). Measurement of atmospheric formic and acetic acids: Methods evaluation and results from field studies. *Atmospheric Environment*. **28**, 957.

Lawrence, J. E. & Koutrakis, P. (1996). Measurement and speciation of gas and particulate phase organic acidity in an urban environment. 1. Analytical. *Journal of Geophysical Research*. **101**, 9159.

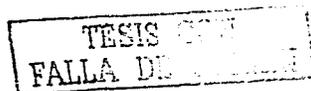
Legrand, M. & Saige, C. (1988). Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: some geochemical implications. *Atmospheric Environment*. **22**, 1011.

Legrand, M. & Saigne, C. (1995). Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: some geochemical implications. *Journal Atmospheric Chemistry*. **100**, 1445.

Li, S. M. & Winchester, J. W. (1989). Geochemistry of organic and inorganic ions of late winter Arctic aerosols. *Atmospheric Environment*. **23**, 2401.

Limbeck, A. & Puxbaum, H. (1999). Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment*. **33**, 1847.

Limón-Sánchez, M. T.; Arriaga-Colina, J. L.; Segura-Escalona, S. & Ruiz-Suárez, L. G. (2002). Observations of formic and acetic acids at three sites of Mexico City. *The Science of the total Environment*. **287**, 203.



Limón-Sánchez, M. T.; Arriaga-Colina, J. L. & Ruiz-Suárez, L. G. (2003). Low molecular weight organic acids and inorganic species in an urban atmosphere: Measurements in Mexico City. **Enviado**.

Linkens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M. & Galloway, J. N. (1987). Chemistry of precipitation from a remote and terrestrial site in Australia. *Journal of Geophysical Research*. **11** (D11), 13299.

Ludwig, L. J. & Klemm, O. (1988). Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material. *Tellus*. **40B**, 340.

Lunde, G.; Gether, J. and Gjos, N. (1977). Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmospheric Environment*. **11**, 1007.

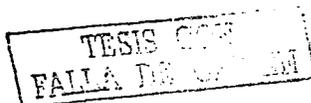
Madronich, S. & Calvert, J. G. (1990). Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*. **95**, (D5), 5697.

Maupetit, F. & Delmas, J. D. (1994). Carboxylic acids in high-elevation glacier snow. *Journal of Geophysical Research*. **99**, 16491.

Miranda, J. (2001). Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales. Instituto de Física, UNAM. México, D. F. México.

Munder, J. W.; Collett Jr, J.; Daube, B. C. & Hoffmann, M. R. (1989). Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs. *Tellus*. **41B**, 230.

Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, H. & Moortgat, G. K. (1997). Formation of hydroxymethyl, hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmospheric Environment*. **31**, 1417.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Nesmeyanov, A. N. & Nesmeyanov, N. A. (1981). *Fundamental of organic Chemistry*. Vol. 3. Editorial Mir Publishers, Moscow.

Nolte, C. G.; Solomon, P. A. & Fall, T. (1997). Seasonal and spatial characteristics of formic and acetic acids concentrations in the southern California. *Environmental Science and Technology*. **31**, 2547.

Nolte, C. G. & Fraser, M. P. (1999). Gas phase C₂-C₁₀ organic acids concentrations in Los Angeles atmosphere. *Environmental Science and Technology*. **33**, 540.

Norton, R. B.; Roberts, J. M. & Huebert, B. J. (1983). Tropospheric oxalates. *Geophysical Research Letter*. **10**, 517.

Norton, R. B. (1985). Measurements of formate and acetate in precipitation at Niwot Ridge and Boulder, Colorado. *Geophysics Research Letter*. **12**, 769.

Norton, R. B. (1992). Measurements of gas phase formic and acetic acids at the Mouna Loa, observatory Hawaii during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment 1988. *Journal of Geophysical Research*. **97**, 10389.

Olivares-Morales, O. E. (1998) Implementación de un método de muestreo y análisis de amoniaco en aire ambiente. Tesis de Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

OSHA (2002a). Occupational safety and health guideline for formic acid. <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/formicacid/recognition.html>. Marzo.

OSHA (2002b). Chemical sampling information formic acid. http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_242800.html. Marzo.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

OSHA (2002c). Chemical sampling information acetic acid.
http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_216400.html. Marzo.

OSHA (2002d). Chemical sampling information propionic acid.
http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_264265.html. Marzo.

OSHA (2002e). Chemical sampling information butyric acid.
http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_223885.html. Marzo.

OSHA (2002f). Chemical sampling information valeric acid.
http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_274975.html. Marzo.

OSHA (2002g). Regulations (Preambles to final rules) II. Index to preamble discussion of individual substances. <http://www.osha.gov>.

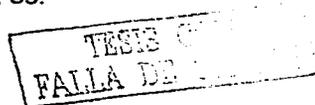
OSHA (2002h). Acetic and formic acids in workplace atmospheres.
<http://www.osha.gov/dts/dts/sltc/methods/partial>. Marzo.

Perry, R. H. (1982). Manual del Ingeniero Químico. 2ª Edición. Editorial Mc Graw Hill, México.

Pierson, W. R. & Brachaczek, W. W. (1990). Dew Chemistry and acid deposition in Glendora, California, during the 1986 carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Science and Technology*. **12**, 8.

Possanzini, M.; Febo, A. & Liberti, A. (1983). New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment*. **17**, 2605.

Post, D. & Bridgman, H. A. (1991). Fog and rainwater composition in rural Se Australia. *Journal Atmospheric Chemistry*. **13**, 83.



Potapov, V. M. & Tatarinchik, S. N. (1983). *Química Orgánica*. Editorial Mir Moscú, U. R. S. S.

Puxbaum, H.; Rosenberg, C. & Gregori, M. (1988). Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment*. **22**, 2841.

Reiss, R.; Barr, P. & Tibbetts, J. (1995). Measurement of organic acids, aldehydes and ketones in residential environments and their relation to ozone. *Journal Air & Waste Manager Associations*. **45**, 811.

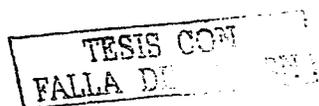
Rigo-Arnabat, A. & Genescà-Dueñas, G. (2002). Como presentar una tesis y trabajos de investigación. Editorial Eumo. Barcelona.

Rogge, E. F. & Mazurek, M. A. (1993a). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*. **27A**, 1309.

Rogge, W. F. & Hildemann, L. M. (1993b). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst equipped automobiles and heavy duty Diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. **27**, 636.

Rosenber, C. & Winiwarter, W. (1988). Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_4^+ , SO_4^- , NO_3^- & Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **331**, 1.

Sanhueza, E.; Elbert, W.; Randon, A.; Arias, M. C. & Hermoso, M. (1989). Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savanna. *Tellus*. **41B**, 170.



Satsumabayashi, H. (1989). Mono and dicarboxylic acids under long range transport of air pollution in central Japan. *Tellus*. **41B**, 219.

Satsumabayashi, H.; Kurita, H.; Yokouchi, Y. & Ueda, H. (1990). Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long range transport in central Japan. *Atmospheric Environment*. **24A**, 1443.

Satsumabayashi, H. & Kurita, H. (1995). Photochemical formations of lower aldehydes and fatty acids under long-range transport in central Japan. *Atmospheric Environment*. **29**, 255.

Schaefer, D. A.; Lindberg, S. E. & Hoffman, W. A. (1989). Fluxes of indissociated acids to terrestrial ecosystems by atmospheric deposition. *Tellus*. **41B**, 207.

Schultz, J. J. (1992). Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *Journal Atmospheric Chemistry*. **14**, 85.

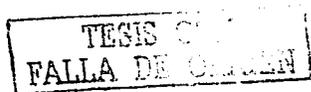
Sempéré, R. & Kawamura, K. (1994). Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment*. **28**, 449.

Servant, J.; Kouadio, G.; Cros, B. & Delmas, R. (1991). Carboxylic monoacids in the air of Moyombe forest (Congo): role of the forest as source or sink. *Journal Atmospheric Chemistry*. **12**, 367.

Solomons, T. W. G. (1990). *Fundamentals of organic chemistry*. John Wiley & Sons. USA.

Staudinger, J. & Roberts, P. V. (1996). A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **26**, 205.

STPM (1999). Norma NOM-010-STPM-1999. www.stpm.mx/index.html.



Talbot, R. W.; Beecher, K. M.; Harris, R. C.; Browell, E. V.; Gregory, G. L.; Sabacher, D. I. & Becck, S. M. (1986). Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical north Atlantic troposphere: relationship to Saharan dust. *Journal of Geophysical Research*. **91**, 5173.

Talbot, R. W. & Beecher, K. M. (1988). Atmospheric Geochemistry of formic and acetic acids at mid latitud temperate site. *Journal of Geophysical Research*. **93**, 1638.

Talbot, R. W.; Andreae, M. O.; Berresheim, H.; Jacob, D. J. & Beecher, K. M. (1990). Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia. 2. Wet season. *Journal of Geophysical Research*. **95** (D10) 16799.

Talbot, R. W.; Vijgen, A. S. & Harris, R. C. (1992). Soluble species in the Arctic summer troposphere: acidic gases, aerosols, and precipitation. *Journal of Geophysical Research*. **97**, 16531.

URG (1997). Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. EPA/625/R-96/010a.

Van Vaeck, L. & Van Cauwenberghe, K. (1985). Characteristic parameters of particulate size distribution of primary organic constituents of ambient aerosols. *Environmental Science and Technology*. **19**, 707.

Voisin, D. & Legrand, M. (2000). Scavering of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France). *Journal of Geophysical Research*. **105**, 6817.

Weathers, K. C.; Likens, G. E. & Bormann, F. H. (1988). Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Environmental Science and Technology*. **22**, 1018.



VI REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

Willey, J. D. & Wilson, C. A. (1993). Formic and acetic acids in atmospheric condensates in Wilmington, North Carolina. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **16**, 123.

Williams II, E. L. & Grosjean, D. (1990). Removal of atmospheric oxidants with annular denuders. *Environmental Science and Technology*. **24**, 811.

Winiwarter, W.; Puxbaum, H. & Facchini, M. (1988). Organic acids gas and liquid phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus*. **40B**, 348.

Zhang, J.; Wilson, W. E. & Lioy, P. J. (1994). Indoor air chemistry: formation of organic acids and aldehydes. *Environmental Science and Technology*. **28**, 1975.

TESIS CON
FALLA DE []

APÉNDICES



APENDICE A GLOSARIO

Definiciones generales

Acidez libre.- Cantidad de ácidos fuertes presentes en el agua, generalmente expresada en miliequivalentes de una base fuerte necesarios para neutralizar una muestra de un litro de agua utilizando un indicador como rojo de metileno.

Acidez total.- Cantidad de ácidos débiles y fuertes presentes en el agua, generalmente expresada en miliequivalentes de una base fuerte necesarios para neutralizar una muestra de un litro de agua utilizando un indicador como rojo de metileno.

Agua tipo I.- Agua bidestilada y doblemente desionizada con conductividad de 18.2 MΩ cm min y conductividad de 0.056 μS/cm; y un máximo de impurezas: 100 μg/L de carbón orgánico, 3 μg/L de sílica, 1 μg/L de cloruros y 1 μ/L de sodio.

Partes por millón en solución acuosa (ppmV).- Número de partes de soluto encontrado en 10⁶ partes de solución acuosa.

Partes por millón en fase gas (ppmV).- Número de moléculas de un contaminante encontrado en 10⁶ moléculas de aire.

Partes por billón en fase gas (ppbV).- Número de moléculas de un contaminante encontrado en 10⁹ moléculas de aire.

Partes por trillón en fase gas (pptV).- Número de moléculas de un contaminante encontrado en 10^{12} moléculas de aire.

Picos cóncavos.- Pico que cabecea

Picos convexos.- Pico que colea

PM₁₀.- Partículas suspendidas con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 μm . Se les conoce como fracción respirable.

PM_{2.5}.- Partículas suspendidas con diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μm .

PST.- Partículas suspendidas totales con diámetro aerodinámico menor o igual a 40 μm .

Definiciones de validación de método

Estabilidad de la muestra.- Es la propiedad de una muestra, preparada para su cuantificación, de conservar su integridad fisicoquímica y la concentración de la sustancia de interés, después de almacenarse durante un tiempo determinado por el analista bajo condiciones específicas.

Límite de cuantificación.- Es la concentración mínima de una sustancia de interés que puede ser cuantificada de manera confiable con una precisión y exactitud adecuada. Criterios: precisión ($\text{CV} \leq 5\%$), exactitud ($\text{CV} \leq 10\%$).

Límite de detección.- Es la concentración mínima de una sustancia de interés que puede ser detectada por el sistema analítico propuesto, pero no necesariamente cuantificada. Criterio: dos veces el nivel del ruido.



Linealidad.- Es la habilidad de asegurar que los resultados analíticos son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo determinado. Criterios: $CV \leq 1.5\%$, $r \geq 0.99$, $r^2 \geq 0.98$, $b \approx 0$, m =sensibilidad del sistema.

Precisión.- Es el grado de concordancia entre una serie de determinaciones obtenidas de repetir el análisis de una muestra homogénea. Se expresa como la desviación estándar relativa o el coeficiente de variación.

Repetibilidad.- Concordancia o cercanía entre determinaciones o resultados independientes y realizadas bajo las mismas condiciones: analista, tiempo, material, equipo, reactivos y laboratorio. Criterio: $CV \leq 1.5\%$.

Reproducibilidad.- Concordancia o cercanía entre determinaciones independientes realizadas bajo diferentes condiciones: analista, tiempo, material, equipo, reactivos y laboratorio. Criterio: $CV \leq 2\%$.

Definiciones de efectos en la salud

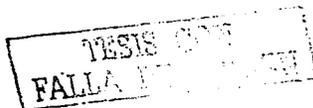
Albumina.- Proteína que existe en casi todos los tejidos animales y en muchos vegetales, constituyente principal de la clara de huevo.

Albuminuria.- Presencia de albúmina en la orina.

Disnea.- Dificultad de respirar.

Drosófila.- Gendro de mosca de la especie melanogagler o mosca de fruta, insecto díptero del género drosophila, que se utiliza ampliamente en la investigación genética.

Hematuria.- Presencia de sangre en la orina.



Hemoglobina.- Producto de la oxidación de hemoglobina cuando actúan nitritos, anilina y derivados de fenilhidrazina.

Hiperqueratosis.- Engrosamiento extremo de la piel.

Isquión.- Proporción posterior e inferior del hueso innominado.

NIOSH.- The National Institute for Occupational Safety and Health

Metamoglobinuria.- Presencia de metahemoglobina en la orina.

OSHA.- Occupational Safety and Health Administration

PEL.- Permissible Exposure Limits

REL.- Recommended Exposure Limit

STEL.- Short-Term Exposure Limit

TLV.- Threshold Limit Value

TWA.- Time Weighted Average

Vasoconstricción.- Disminución del calibre de los vasos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE B CONVERSIONES

Presión y flujo

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr} = 133.3 \text{ Pa (N/m}^2\text{)}$$

$$1 \text{ Lpm} = 0.3531 \text{ pies}^3\text{/min}$$

Concentración

$$[\text{especie}] \text{ en } \mu\text{g/m}^3 = [\text{especie}] \text{ en ppbV} \times \text{P.M.} \times 0.409$$

$$1 \text{ ppmV} = 2.46 \times 10^6 \text{ moléculas/cm}^3 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ mol/L} = 6.02 \times 10^{20} \text{ moléculas/cm}^3$$

$$\text{IMECA O}_3 = 909.090909 [\text{O}_3] \quad \text{para } 0\text{-}0.11 \text{ ppmV}$$

$$\text{IMECA O}_3 = 816.32653 [\text{O}_3] \quad \text{para } 0.11\text{-}0.6 \text{ ppmV}$$

Radiación solar

$$1 \text{ MED/hora} = 0.0583 \text{ watts/m}^2$$

$$1 \text{ MED} = (1 \text{ MED/hora}) (1 \text{ h}) = \text{dosis efectiva eritemagénica de } 210 \text{ J/m}^2$$

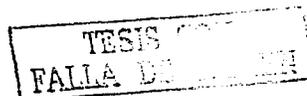
$$1/\text{UV} = 0.025 \text{ watts/m}^2$$



APÉNDICE C MATERIAL Y EQUIPO EMPLEADO

Tabla C.1 Características del material y equipo

Nombre	Clave	Capacidad	Incertidumbre
Bomba de muestreo	URG-3000-02BA	0-20 Lpm	±2.5%
Caja muestreadora	URG-2000-01		
Medidor de volumen	URG-3000.02C	0.26-42 Lpm	±0.1%
Higrotermógrafo	Thies03016	0 a 100%. -35 a 45 °C	±2%
Higrotermómetro	SPER100013	25 a 95% HR 0-50 °C	±3%
Balanza semianalítica	Sartorius	0-650 mg	±0.005 g
Despojador anular	URG-2000-30x242-3CSS,	3 canales	
Ciclón	URG-2000-30EN	Corte 2.5 µm	
Portafiltras	URG-2000-30F	3 etapas	
Corrector de flujo	URG-2000-30WN	76 mm	
Cople	URG-2000-30BC		
Pipetas serológicas	Nalgen-3610-0010	10 mL	±0.06 mL
	Nalgen-3610-0005	5 mL	±0.14 mL
Matraz aforado	Nalgen-4000-0200	200 mL	±0.2 mL
	Nalgen-4000-0050	50mL	±0.1 mL
Probeta	Nalgen-3663-0010	10 mL	±0.1 mL



APÉNDICE D TÉCNICAS DE PREPARACIÓN

Lavado

Todo el material se lava con una solución de detergente convencional y se enjuaga con agua corriente y luego, con agua tipo I. Posteriormente, se introduce en un baño ultrasonido con una solución al 2% de detergente Extran[®] neutro (marca Merk) por 20 min. Finalmente, se enjuaga con agua tipo I (Ver apéndice A) y se seca a 40 °C y al vacío durante 24 h.

Preparación de disoluciones de impregnación

Disolución DN (para ácidos carboxílicos y ácidos inorgánicos en fase gas)

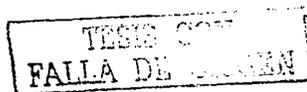
2 g de carbonato de sodio se disuelven en 50 mL de agua tipo I (ver Apéndice A). 2 g de glicerol se disuelven en 50 mL de metanol. Se mezclan las dos soluciones.

Disolución DK (para ácidos carboxílicos y ácidos inorgánicos en fase gas)

2 g de hidróxido de potasio se disuelven en 50 mL de agua tipo I (Ver apéndice A). 2 g de glicerol se disuelven en 50 mL de metanol. Se mezclan las dos soluciones.

Disolución DC (para amoniaco en fase gas)

2 g de ácido cítrico y 2 g de glicerol se disuelven en 100 mL de metanol.



Disolución F (para ácidos carboxílicos y ácidos inorgánicos en fase particulada)

2 g de hidróxido de potasio se disuelven en 50 mL de agua tipo I (Ver apéndice A) y 50 mL de metanol.

Disolución V (para amoníaco en fase particulada)

2 g de ácido cítrico se disuelven en 100 mL de metanol.

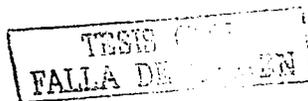
Impregnación

Despojadores

Se miden 10 mL de la solución de impregnación y se adicionan al interior del despojador anular por el lado que tiene corrector de flujo y cuidando de que el lado opuesto esté bien cerrado. Se tapa el despojador y se agita con cuidado, posteriormente se gira sobre una superficie plana y limpia, para finalmente decantar el excedente. Se colocan los despojadores en una caja de guantes con un flujo constante de nitrógeno o helio hasta que se sequen.

Filtros

Se colocan los filtros en una caja tipo petri slide y se le adiciona 1 mL de solución de impregnación. Se decanta el exceso y se coloca en una caja de guantes con un flujo constante de nitrógeno o helio hasta que se evapore el disolvente.





APÉNDICE E CLAVES DE MUESTREO



XXXDN01

XXX = Clave del sitio
D = Despojador
N = Impregnado con Na_2CO_3

XXXDK01

XXX = Clave del sitio
D = Despojador
K = Impregnado con KOH

XXXDC01

XXX = Clave del sitio
D = Despojador
C = Impregnado con ácido cítrico

XXXFT01

XXX=Clave del sitio
F = Muestreo de $\text{PM}_{2.5}$
T = Filtro de Teflon

XXXFN01

XXX=Clave del sitio
F = Muestreo de $\text{PM}_{2.5}$
N = Filtro de Nylon

XXXFF01

XXX=Clave del sitio
F = Muestreo de $\text{PM}_{2.5}$
F = Filtro de fibra de vidrio con KOH

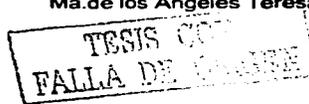
XXXFV01

XXX=Clave del sitio
F = Muestreo de $\text{PM}_{2.5}$
V = Filtro de fibra de vidrio con ácido cítrico

XXXF01

XXX=Clave del sitio
F = Muestreo de $\text{PM}_{2.5}$

Tesis de Doctorado en Física de la Atmósfera de
Ma.de los Angeles Teresa Limón Sánchez





ANÁLISIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS HPLC-UV



Fecha: _____ Fase: _____ T_{columna}: _____ °C
Método Set: _____ Concentración: _____ Ventana: _____ min
Método Processing: _____ T_{disolventes}: _____ °C Modo: _____
λ_{monitoreo}: _____ nm Flujo: _____ mL/min Inyección: _____ μL
Intervalo: _____ nm Columna: _____ Presión: _____ psi

Vial	Clave	Nivel	Tipo	Concentración ppmV	T _{amb} °C	Hora	Observaciones

FALTA DE DATOS
FÍSICA DE LA ATMÓSFERA

Tesis de Doctorado en Física de la Atmósfera de
Ma. de los Angeles Teresa Limón Sánchez



ANÁLISIS DE IONES ELECTROFORESIS CAPILAR



Proyecto: _____ Tensión: _____ kV Fuente: _____ Campaña: _____
Fecha: _____ Inyección: _____ Lámpara: _____ Sitio: _____
Método Set: _____ t_{muestreo} : _____ s λ : _____ nm Período: _____
Método Processing: _____ $T_{\text{análisis}}$: _____ °C Ventana: _____ min Muestra: _____

Épendorf	Clave	# de inyecciones	Conc. ppm	P _{Purga} mmHg	P _{Lavado} mmHg	Corriente μA	T _{trabajo} °C	T _{amb.} °C	Hora	Observaciones
E1	Electrolito baja/alta movilidad									
1										
2										
3										
4										
5										
E2	Electrolito baja/alta movilidad									
6										
7										
8										
9										
10										
E3	Electrolito baja/alta movilidad									
11										
12										
13										
14										
15										

COPIA DE
1985

Tesis de Doctorado en Física de la Atmósfera de
Ma. de los Angeles Teresa Limón Sánchez

APÉNDICE G INCERTIDUMBRE DE LAS DIFERENTES MEDICIONES

Los cálculos de incertidumbre se realizaron siguiendo la metodología de Holman (1977) y Miranda (2001).

*Tabla G.1 Incertidumbre de los diferentes de validación de método en la tesis**

HOFO	HOAc	HOPr	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Linearidad						
Área del pico, $\mu\text{V s}$						
52504	30789	48231	2852	3191	3057	9266
1242	286	380	23	1	35	2
m						
6143.4	3578.7	3734.5	271.2	205.5	329.8	290
0.3	0.8	2.5	4.3	5.2	4.5	3.6
b						
3079.7	433.8	12853	-17.0	-18.0	78.7	10
1.3	5.6	3.0	1.3	2.9	1.5	3.5
R²						
0.998	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999
0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Repetibilidad, $\mu\text{V s}$						
65488	38500	64184	---	---	---	---
0.1%	1.2%	10.5%	---	---	---	---
Reproducibilidad, $\mu\text{V s}$						
67417	40283	56272	---	---	---	---
0.8%	1.7%	7.4%	---	---	---	---

TESIS CON
 FALLA DE VALIDACIÓN

Tabla G.2 Incertidumbre de la concentración en la tesis

	HOfo	HOAc	HOPr	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$						
$\frac{\delta C}{\delta \text{área}}$ *	0.0003	0.0005	0.0006	0.0065	0.0082	0.0054	0.0059
$\frac{\delta C}{\delta \beta}$ *	0.0003	0.0005	0.0006	0.0065	0.0082	0.0054	0.0059
$\frac{\delta C}{\delta V_{\text{ext}}}$ *	1.4022	1.5017	2.7610	2.5203	2.6274	1.6128	5.4759
$\frac{\delta C}{\delta V_{\text{std}}}$ *	-0.2486	-0.2663	-0.4895	-0.4469	-0.4659	-0.2860	-0.9709
$\frac{\delta C}{\delta m}$ *	-0.0002	-0.0004	-0.0009	-0.0095	-0.0124	-0.0050	-0.0194
ω **	5.33	0.15	0.28	0.27	0.30	0.18	0.58

* Incertidumbres de las variables de las cuales depende la concentración

** ω es la incertidumbre de la concentración en aire

1998
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE H ROSAS DE VIENTOS

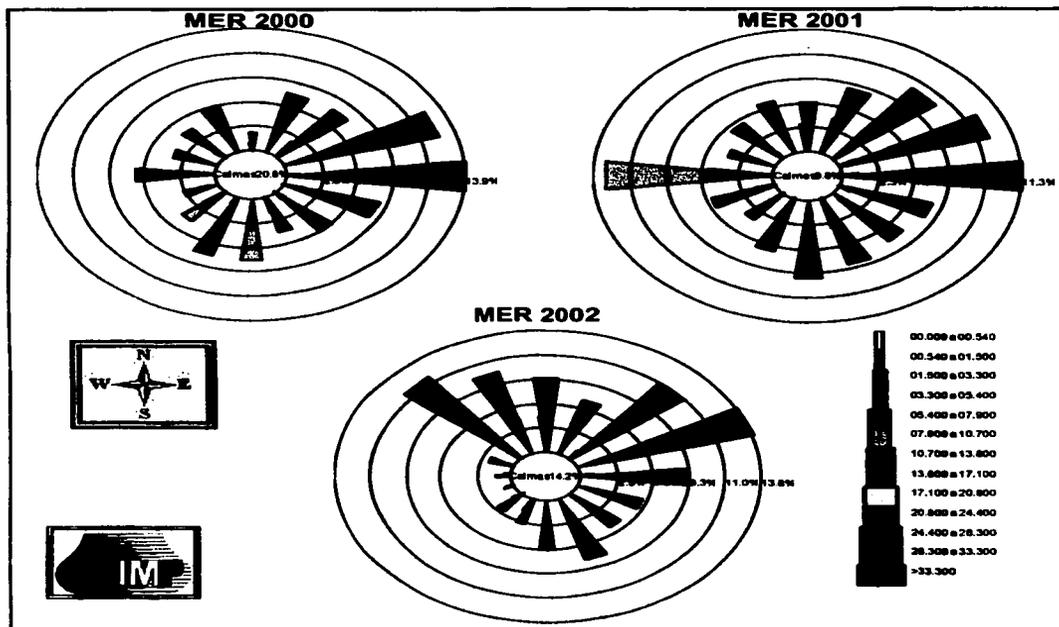


Figura H.1 Rosas de vientos de la Caseta de la RAMA La Merced para las diferentes campañas

TESTS COM
FALLA DE ORIGEN

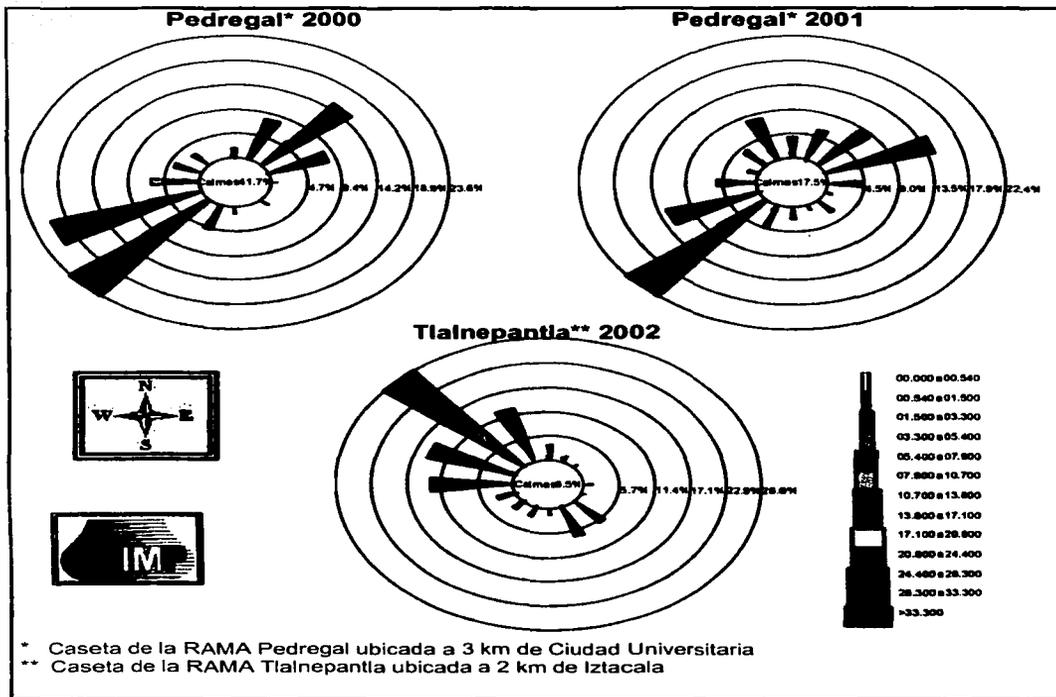


Figura H.2 Rosas de vientos de la Caseta de la RAMA más cercana a los sitios de muestreo para las diferentes campañas

APÉNDICE I PRUEBA ESTADÍSTICA USADA EN EL ANÁLISIS DE DATOS

Método basado en prueba de intervalos

El método estadístico aplicado en esta tesis está basado en pruebas de intervalos y es un método paramétrico para probar la correlación entre poblaciones. Éste es válido para todo tipo de poblaciones que sean continuas, discretas o combinadas.

Cuando se tienen dos muestras independientes, es decir, cuando el experimentador ha obtenido dos muestras a partir de poblaciones posiblemente diferentes y desea aplicar una prueba estadística para identificar las posibles diferencias entre las dos poblaciones se puede utilizar la prueba de intervalos.

Es preferible utilizar intervalos en lugar de los valores puros por varias razones:

- * Si las observaciones no tienen significado por sí mismas pero consiguen un significado en una comparación ordinaria con otras observaciones.
- * Si las observaciones tienen significado pero la función de distribución no es normal, la teoría de la probabilidad es usualmente mejor cuando la prueba estadística está basada en los datos reales.

TESIS
FALLA DE

Prueba de Mann-Whitney

Los datos son dos muestras aleatorias que se les denomina: X_1, X_2, \dots, X_n para una población 1 de tamaño n y; Y_1, Y_2, \dots, Y_m para una población 2 de tamaño m . Asignando los intervalos de 1 a $n+m$. Si $R(X_i)$ y $R(Y_j)$ son los intervalos asignados a X_i y Y_j y por conveniencia se define $N=n+m$.

Se acepta que:

1. Ambas muestras son aleatorias de sus poblaciones respectivas.
2. Existe mutua independencia de las muestras.
3. La escala de las mediciones es más pequeña que la original.

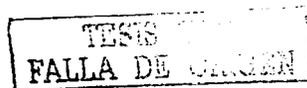
Hipótesis

A. *Prueba de dos colas.*- Si $F(x)$ y $G(x)$ son las funciones de distribución correspondientes a las poblaciones uno y dos, respectivamente, y de X y Y , respectivamente. Entonces la hipótesis puede iniciar como a continuación se expresa:

$$H_0: F(x)=G(x) \text{ para todas las } x$$

$$H_1: F(x) \neq G(x) \text{ para algunas las } x$$

En muchas situaciones reales una diferencia en las distribuciones implica que $P(X \leq Y)$ no es mayor o igual a $\frac{1}{2}$. Por lo tanto, la siguiente serie de hipótesis se usa en lugar la anterior.



$$H_0: P(X < Y) = \frac{1}{2}$$

$$H_1: P(X < Y) \neq \frac{1}{2}$$

B. Prueba de una cola

$$H_0: P(X < Y) \leq \frac{1}{2}$$

$$H_1: P(X < Y) > \frac{1}{2}$$

C. Prueba de una cola

$$H_0: P(X < Y) \geq \frac{1}{2}$$

$$H_1: P(X < Y) < \frac{1}{2}$$

4. Si existe una diferencia entre la función de distribución de las poblaciones, esta diferencia está en la localización de las distribuciones, es decir, si $F(x)$ no es idéntica a $G(x)$, entonces $F(x)$ es idéntica a $G(x+c)$, cuando c es una constante.

Entonces las hipótesis inician en términos de X y Y si estas existen.

A. Prueba de dos colas

$$H_0: P(X < Y) = E(Y)$$

$$H_1: P(X < Y) \neq E(Y)$$

B. Prueba de una cola

$$H_0: P(X < Y) \geq E(Y)$$

$$H_1: P(X < Y) < E(Y)$$

C. Prueba de una cola

$$H_0: P(X < Y) \leq E(Y)$$

$$H_1: P(X < Y) > E(Y)$$

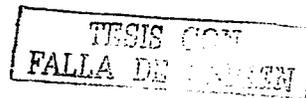
Prueba estadística.- Si no hay relación o existe una pobre relación, la suma de los intervalos asignados a la muestra desde la población uno puede ser estudiada como prueba estadística.

$$T = \sum_{i=1}^n R(x_i)$$

Si existe relación sustraer la media T y dividirla por la desviación estándar:

$$T_1 = \frac{T - n\left(\frac{N+1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{nm}{N(N-1)} \sum_{i=1}^n R^2(x_i) - \frac{nm(N+1)^2}{4(N-1)}}$$

Donde $\sum R^2(X_i)$ se refiere a la suma de cuadrados de toda N del intervalo o promedio de intervalos usados en ambas muestras.



Regla de decisión.- Use las reglas A, B o C dependiendo de la hipótesis de interés. El percentil $P\alpha$ para los valores de T_1 están dados en la Tabla A1 del libro de Conover (1980).

Cuando en el parámetro T_1 es de signo positivo representa la cola derecha y cuando es negativo la cola izquierda de la distribución estadística. $T_1 > 1.6449$ indica que la hipótesis nula se cumple. Cuando T_1 es positiva se toma el valor de $P\alpha$ como la probabilidad de que las poblaciones comparadas sean diferentes. En este caso $P\alpha > 0.95$ indica que la probabilidad es mayor al 95% de que las poblaciones sean diferentes. Y cuando T_1 es negativa se toma el valor de $1 - P\alpha$ como la probabilidad, si $1 - P\alpha < 0.05$ indica que la probabilidad es mayor al 95% de que las poblaciones sean diferentes.

TESIS CON
FALLA DE CREEN



ELSEVIER

APÉNDICE J ARTÍCULO

The Science of the Total Environment 287 (2002) 203–212

**the Science of the
Total Environment**

An International Journal for Research in Research
into the Environment and its Relationship to the Man

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Observations of formic and acetic acids at three sites of Mexico City

M.T. Limón-Sánchez^{a,b,*}, J.L. Arriaga-Colina^b, S. Escalona-Segura^b,
L.G. Ruíz-Suárez^a

^aCentro de Ciencias de la Atmósfera, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., Mexico
^bInstituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730, México, D.F., Mexico

Received 12 February 2001; accepted 10 June 2001

Abstract

Levels of atmospheric carboxylic acids in gas and particulate matter were measured at three sites in Mexico City within the month of March 2000. An annular denuder system was used for sampling and the analytical method was HPLC with UV detection. Formic and acetic acids were present in the $PM_{2.5}$ fraction and in the gas phase. Total concentration of formic acid was between 0 and 7 ppbV and total concentration of acetic acid was between 1 and 17 ppbV. On average 53% of the formic acid and 67% of the acetic acid were present in particulate matter. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Formic acid; Acetic acid; Organic acids; Mexico City; $PM_{2.5}$

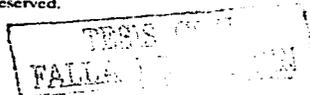
1. Introduction

The effects of pollutants present in the environment have generated an intensive scientific and public concern due to possible negative impacts on human, plant and animal life. Conse-

quently, inorganic chemical species have been extensively characterized and the anthropogenic pollutant influence of sulfate, nitrate, chloride, and trace metal concentrations has been documented. On the other hand, the organic compounds, which are far more numerous, diverse as well as important trace components in the atmosphere, have scarcely been investigated (Khwaja, 1995). Some evidence suggests that carboxylic acids are one of the most dominant classes of organic compounds found in the atmosphere in a variety of phases.

* Corresponding author. Tel.: +52-53-33-67-47; fax: +52-53-33-80-67.

E-mail address: ruiz@servidor.unam.mx (L.G. Ruíz-Suárez); mlimon@www.imp.mx (M.T. Limón-Sánchez); jarriaga@www.imp.mx (J.L. Arriaga-Colina).



There is a growing interest concerning the role of organic acids as chemical constituents in the troposphere (Puxbaum et al., 1988). These species, particularly the formic and the acetic acids, and strong mineral acids play a major role in the acid precipitation, observed in both urban and remote areas (Galloway et al., 1982; Keene et al., 1983; Keene and Galloway, 1984; Kawamura and Kaplan, 1983, 1984; Norton, 1985; Guiang et al., 1984; Dayan et al., 1985; Chapman et al., 1986; Andreae et al., 1988; Talbot et al., 1988; Sanhueza et al., 1989; Gillet et al., 1990). In 1983, Keene estimated that carboxylic acids might contribute up to 64% of the free acidity in the precipitation of non-urban environments. Studies have also reported carboxylic acids in fog, dew, and snow samples (Kawamura and Kaplan, 1984, 1986; Winiwarter and Puxbaum, 1988; Pierson and Brachaczek, 1990), as well as in urban and marine aerosols (Cronn et al., 1977; Grosjean et al., 1978; Ferek et al., 1983; Norton et al., 1983; Van Vaeck and Van Cauwenbergh, 1985; Andreae et al., 1987; Satsumabayashi et al., 1990). The formic and the acetic acids may contribute to a free acidity ranging from 16 to 35% in the precipitation of the US (Keene and Galloway, 1984).

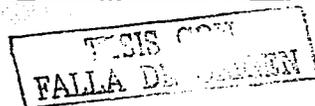
Possible organic acid sources in the atmosphere include anthropogenic and biogenic emissions, in addition to the conversion processes of the chemical precursors. A correlation between nitrate and formate in the precipitation of a rural

site is reported by Norton (1985), suggesting that the enhancement of formate is related to anthropogenic activity. Keene et al. (1986) and Galloway et al. (1982) postulated that during active growth, vegetative emissions, either primary or secondary, are the major source of formic and acetic acids in the precipitation over continental regions. Calvert and Stockwell (1983) estimated that the gas-phase generation of organic acids from O_3 -olefin reactions in the atmosphere might be significant. Another source involves the oxidation of hydrated formaldehyde to aqueous formic acid, which contributes to gas formic acid by evaporation. It has been reported that the photochemical decomposition of isoprene produces substantial amounts of formic acid in remote continental atmospheres (Jacob, 1986).

Gaseous formic acid has been detected in the atmosphere of both polluted and remote regions. Concentrations as high as 600-700 ppbV, measured using wet chemical methods, were reported in Los Angeles in the early 1950s (Hanst et al., 1982). Carboxylic acids have been detected in the gaseous phase, especially, in urban polluted atmospheres (Chebbi and Carlier, 1996). In his study Kawamura and Kaplan (1985), reported concentrations of C_1 - C_{10} organic acids found in Los Angeles atmosphere, formic and acetic acids were the dominant species with concentrations of 0.1-3.0 and 0.3-3.9 ppbV, respectively. The propionic acid was 0.1 ppbV. In central Japan, Satsumabayashi et al. (1990) measured carboxylic

Table 1
Gas phase concentrations of formic and acetic acids measured in different environments over the world

Location	Date	Formic (ppbV)	Acetic (ppbV)	Reference
Pacific Ocean	May-June 1987	0.07-1.7	0.07-1.9	Arlender et al. (1990)
Indian Ocean	May-June 1987	0.03-1.1	0.05-1.2	Arlender et al. (1990)
Atlantic Ocean	Oct-Nov 1996	0.449	0.291	Baboukas et al. (2000)
Brazil, Amazon	Wet season Apr-May 1987	0.1-1.0	0.1-1.0	Talbot et al. (1990)
Brazil, Amazon	Dry season Jul-Aug 1985	1.3-2.9	1.3-2.9	Andreae et al. (1988)
USA Virginia	Non-growing, 1985-1986	0.7	0.7	Talbot et al. (1988)
USA Virginia	Growing, 1985-1986	1.9	1.3	Talbot et al. (1988)
USA L. A. (urban)	Jul-Sep 1984	0.1-3.0	0.3-3.9	Kawamura and Kaplan (1985)
USA L. A. (urban)	August 1986	1.3-13.0	1.9-16.0	Grosjean (1989)
USA L. A. (urban)	October 1984	0.015-2.04	0.018-1.73	Kawamura et al. (2000)
USA Boston (urban)	Jun-Aug 1990	1.8-15.0	0.8-5.4	Lawrence and Koutrakis (1994)
Japan (urban)	October 1990	4.4	1.4	Schultz Tokos et al. (1992)
Japan (urban)	August 1990	3.1-12.5	1.8-7.3	Schultz Tokos et al. (1992)



acids in rural environments, which were impacted by the pollution of the Tokyo Bay metropolitan area. He reported concentrations of acetic, propionic, and *n*-butyric acids in the ranges of 4.0–8.0, 0.3–0.7 and 0.1–0.3 ppbV, respectively. Data presented in Table 1 indicate the wide range of formic and acetic acid concentrations, in gas phase (from 0.05 to 16 ppbV), in different environments.

The vapor pressure of monocarboxylic acids is higher, by a factor of 10^2 to 10^4 than that of the corresponding dicarboxylic acids (Ludwig and Klemm, 1988), the latter is likely to dominate in aerosol particles. Table 2 summarizes the aerosol concentrations of some carboxylic acids in different environments. Formic and acetic acids, the more abundant species in gaseous phase, are also found in aerosol particles collected in various areas of the world.

This paper reports atmospheric concentrations of lower carboxylic acids, such as formic and acetic acids, detected in the gas and particulate ($PM_{2.5}$) phases, sampled in a concentric annular denuder-filter pack system. Air samples were collected during March 2000 at three sites within Mexico City. The results of this work are different from the ones found by other authors. They have reported higher concentrations in the gas phase than in the particulate matter.

2. Experimental methods

2.1. Sampling and analytical methods

A concentric three annular denuder-filter pack

system was used for sampling gaseous and particulate phase carboxylic acids. In operation, ambient air is drawn through a cyclone (URG) to remove all particles with a DP_{50} of 2.5 μm or greater. Then it is passed through a series of three concentric annular denuders (242 mm length, URG), that have been previously etched and coated with chemicals that absorb the gaseous species of interest. The remaining air stream is then filtered through a four-stage sandwich pack (URG).

The denuders were coated with sodium carbonate, potassium hydroxide and citric acid. They were connected as shown in Fig. 1. The first denuder was intended to trap both the weaker carboxylic acids and strong inorganic acids (EPA, 1997). The second was used to study the sampling efficiencies and the third to trap ammonia. The Na_2CO_3 -denuder tube coating is a solution consisting of 1 g of Na_2CO_3 and 1 g of glycerol, in 50 ml of water type I and 50 ml of methanol. The KOH-denuder tube coating is a solution consisting of 1 g of KOH and 1 g of glycerol, in 50 ml of water type I and 50 ml of methanol. The tubes were prepared and processed in accordance with the procedure EPA-10-4.2.

The filter pack contained four stages. The first filter was Teflon (2- μm pore sized) to trap the particles. The second was Nylon (1- μm pore sized) to trap nitrate, sulfate and chloride evaporated from particulate matter. The third was Glass fiber coated with potassium hydroxide (1 ml solution at 2% with water) to trap the carboxylic acids evaporated from particulate matter. The fourth was glass fiber coated with citric acid (1 ml solution at

Table 2
Particulate phase concentrations of formic and acetic acids measured in different environments over the world

Location	Date	Formic (ppbV)	Acetic (ppbV)	Reference
Brazil, Amazon	Dry season Jul–Aug 1985	24.5	20.2	Andrae et al. (1988)
USA Virginia (semi-rural)	1985–1986	15.0	9.0	Talbot et al. (1988)
USA Florida (semi-rural)	Jun–Aug 1986	20.0		Andrae et al. (1987)
USA LA (urban)	October 1984	0.024–0.31	0.035–0.13	Kawamura et al. (2000)
USA Virginia (semi-rural)	Jun–Aug 1986	25.0		Andrae et al. (1987)
W and N Atlantic (marine)	Apr–Mar 1986	35.0		Andrae et al. (1987)
Atlantic Ocean	Oct–Nov 1996	0.697	0.001	Baboukas et al. (2000)
Barbados	June 1984	~ 24.5	~ 16.0	Talbot et al. (1986)
Alaska	Mar–May 1986	~ 110.0	~ 270	Li and Winchester (1989)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

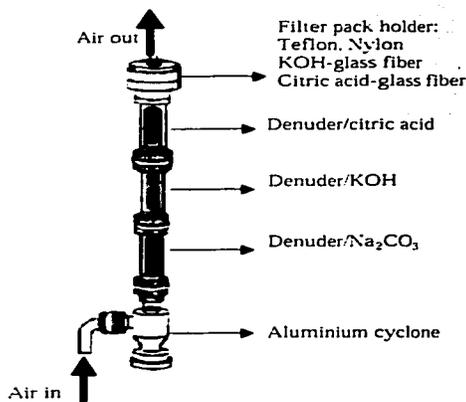


Fig. 1. Annular denuder system used for sampling.

2% with a 1:1 mixture methanol–water) to trap the ammonia evaporated from particulate matter.

After being coated both the denuders and the filters were capped immediately and stored under refrigeration until use. At least 10% of denuders and coated filters were used as laboratory and field blanks. After exposure the denuders and filters were extracted using 10 ml of water Type I, and 100 μ l of chloroform was added immediately to inhibit bacterial activity, and then refrigerated until analysis.

Fig. 2 shows La Merced Network Monitoring Station (LM, downtown), Ciudad Universitaria (CU, UNAM campus, residential/service area) and Desierto de los Leones (DL, downwind, rural area). Air samples were collected over 12-h periods (from 06.00 to 18.00 h and from 18.00 to 06.00 h), at a flow of 10 l/min. Samples were analyzed by liquid chromatography. A Waters 660 MS chromatograph, equipped with a Hamilton PRP-X100 column (25 cm \times 4.1 mm and 10- μ m particle size) and a Waters 996 photodiode array detector was used. The eluent was 10⁻² M phthalic acid (pH 4.5) with 20% acetonitrile, at a flow rate

of 1.5 ml/min. The sample injection was 100 μ l. The run time was 20 min. Formic and acetic acids mixtures (both Aldrich Chemical Co., Inc. 99 + % purity) from 1 to 10 ppmV in water were prepared to perform the HPLC system calibration (formic acid $r^2 = 0.9968$ and acetic acid $r^2 = 0.9800$). Each day the analysis began and ended with a standard test measurement.

3. Results and discussion

Formic and acetic acids were quantified in most of the Na₂CO₃ coated denuder samples, whereas, only trace amounts were detected in just one KOH coated denuder sample. These results suggest that: the Na₂CO₃ coated denuder is efficient enough to trap C₁–C₂ acid gases. Therefore it is not necessary to use a KOH coated denuder. In addition, no acids were collected on the Teflon membranes, but they were trapped in the backup KOH coated glass fiber filters. The origin of these organic acids is not from breakthrough gas phase from the Na₂CO₃ coated denuder. Hence, based on this, it is assumed that all the carboxylic acids observed in the backup filter are released from the inert Teflon filter. Otherwise, the strong base KOH-coated denuder should have trapped them if that was the case.

The experimental values are given in Tables 3

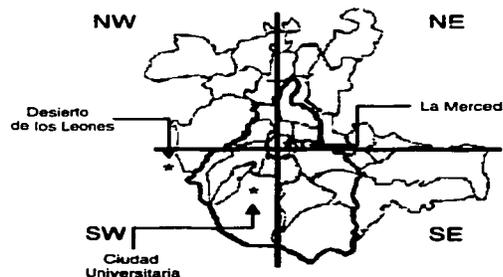


Fig. 2. Sampling sites in Mexico City.

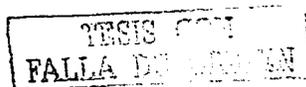


Table 3
Formic acid concentration and atmospheric parameters in Mexico City atmosphere, March 2000

Sampling site	Day	06.00–18.00 h					18.00–06.00 h				
		Concentration (ppbV)			Temp. (K)	HR (%)	Concentration (ppbV)			Temp. (K)	HR (%)
		Gas	Particles	P/G			Gas	Particles	P/G		
La Merced <i>P</i> = 587.3 mmHg	13	1.73	1.73	1.00	294.1	36.0	0.00	0.00	–	290.5	39.9
	14	0.00	0.00	–	294.7	40.0	0.00	5.25	–	289.8	40.6
	15	0.90	0.90	1.00	295.1	36.0	0.00	2.06	–	291.0	38.0
	16	0.00	0.00	–	293.7	40.6	0.00	2.10	–	290.3	34.6
	17	0.00	0.00	–	293.2	34.0	3.35	1.90	0.57	292.7	31.4
Ciudad Universitaria <i>P</i> = 584.6 mmHg	20	0.00	5.34	–	293.3	36.1	0.41	1.99	4.85	285.2	41.1
	21	1.45	4.60	3.18	292.8	37.4	1.31	0.00	–	286.7	38.0
	22	0.50	1.60	3.18	293.5	34.7	0.48	0.41	0.86	286.4	44.1
	23	3.43	1.51	0.44	294.2	37.9	2.29	0.36	0.16	286.5	38.6
	24	3.51	0.51	0.15	293.8	39.7	4.65	1.21	0.26	286.7	50.6
Desierto de los Leones <i>P</i> = 534.1 mmHg	27	0.00	2.17	–	290.2	45.3	4.22	2.38	0.56	282.7	44.9
	28	3.59	1.82	0.51	289.8	46.0	2.97	2.41	0.81	283.2	44.6
	29	3.15	0.19	0.06	289.8	38.3	2.33	1.82	0.78	282.7	43.0
	30	4.49	0.95	0.21	290.0	35.4	0.00	0.00	–	274.0	43.6

and 4. Gas phase concentrations are those found in the Na₂CO₃ coated denuder. Particulate mater concentrations are those found in the KOH-coated backup denuder. C₁ and C₂ organic acid atmospheric concentrations collected in gas phase plus in particles, were lower for formic acid (0–7 ppbV) than for acetic acid (1–17 ppbV).

The behavior of formic acid is not clearly resolved. At daytime in five out of 11 observations, the concentrations of this specie in gas

phase were higher than in PM_{2.5}, whereas in four samples the opposite was exhibited (see Fig. 3a). At nighttime, eight samples showed higher formic acid concentration in the gas phase and four samples had lower concentration in the same phase (Fig. 3b).

On the other hand, acetic acid seems to have a clearer pattern, its concentration in particulate matter was higher in 11 out of 14 day samples and in 11 out of 13 night samples (see Fig. 4a,b). DL

Table 4
Acetic acid concentration and atmospheric parameters in Mexico City atmosphere, March 2000

Sample site	Day	06.00–18.00 h					18.00–06.00 h				
		Concentration (in ppbV)			Temp. (K)	(HR) (%)	Concentration (ppbV)			Temp. (K)	(HR) (%)
		Gas	Particles	P/G			Gas	Particles	P/G		
La Merced <i>P</i> = 587 mmHg	13	0.62	2.03	3.26	294.1	36.0	4.14	5.18	1.25	290.5	39.9
	14	0.00	1.10	–	294.7	40.0	1.73	4.64	2.68	289.8	40.6
	15	1.66	2.07	1.25	295.1	36.0	0.00	7.10	–	291.0	38.0
	16	2.38	0.68	0.28	293.7	40.6	4.42	4.10	0.93	290.3	34.6
	17	1.51	1.94	1.29	293.2	34.0	3.81	3.12	0.82	292.7	31.4
Ciudad Universitaria <i>P</i> = 584.6 mmHg	20	2.57	2.48	0.96	293.3	36.1	1.92	2.05	1.07	285.2	41.1
	21	1.96	2.36	1.21	292.8	37.4	1.49	6.16	4.13	286.7	38.0
	22	0.14	3.45	25.19	293.5	34.7	0.19	2.38	12.70	286.4	44.1
	23	1.39	2.69	1.93	294.2	37.9	1.61	10.48	6.50	286.5	38.6
	24	0.38	8.25	21.89	293.8	39.7	2.83	6.88	2.43	286.7	50.6
Desierto de los Leones <i>P</i> = 534.1 mmHg	27	0.51	11.15	21.89	290.2	45.3	6.33	10.50	1.66	282.7	44.9
	28	1.47	5.97	4.07	289.8	46.0	1.83	10.12	5.53	283.2	44.6
	29	1.35	10.59	7.82	289.8	38.3	1.42	13.53	9.54	282.7	43.0
	30	3.14	0.52	0.16	290.0	35.4	0.00	0.00	–	274.0	43.6

ISIS CON FALLA DE ORIGEN

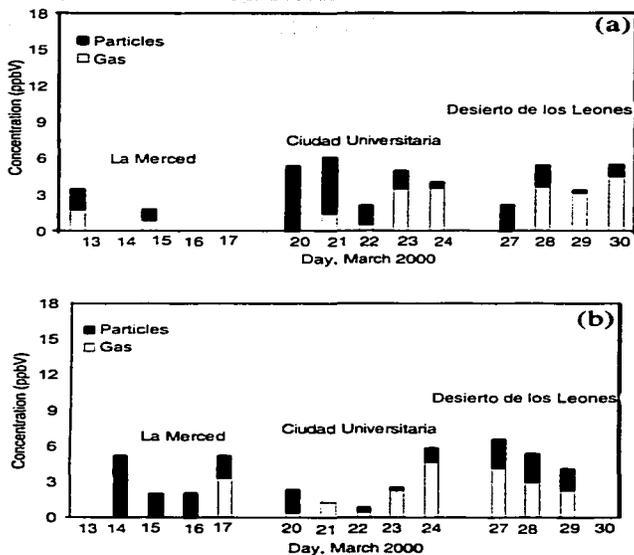


Fig. 3. (a) Formic acid concentration in Mexico City atmosphere at daytime. (b) Formic acid concentration in Mexico City atmosphere at nighttime.

showed the highest levels of acetic acid in the $PM_{2.5}$, during both sampling periods. At the CU site, in particulate matter, four out of five day and all night samples the acetic acid was predominant. At LM station, similar behavior was observed in four out of five day samples and in three out of five night samples (Fig. 4a,b). At daytime, the tendency of the acetic acid average atmospheric concentration was [DL] > [CU] > [LM]. And at nighttime the order was [DL] > [LM] > [CU].

The partition of the organic acids into liquid phase (e.g. cloud droplets or wet aerosols) is determined by the concurrence of various thermodynamic parameters such as: the vapor pressure, dissociation constant and Henry's law con-

stant. Their values given in Table 5 suggest that the formic acid is more volatile than the acetic acid. Little is known about the hygroscopicity of urban aerosols in Mexico City. Baumgardner et al. (2000) in his study about Mexico City aerosol assumes that a relative humidity lower than 50%, as in the present work (see Tables 3 and 4), leads up to dry aerosols. If that was the case a weak physical adsorption could be playing a role. Andreae et al. (1988) reported that, organic acids like formic and acetic acids have strong solubility and surface activity, and can be incorporated into the aerosol particles by adsorption on the particle surface. Thus, according to Khan et al. (1995), the formic acid gas partitioning into cloud water is

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

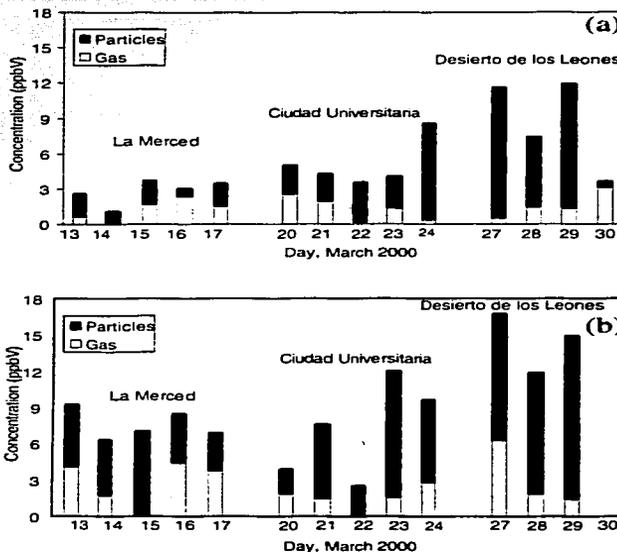


Fig. 4. (a) Acetic acid concentration in Mexico City atmosphere at daytime. (b) Acetic acid concentration Mexico City atmosphere at nighttime.

reduced dramatically when the water content goes from 2 to 0.2 g of cloud water per m³. Besides that, considering solubility and dissociation alone, the ratio of formic acid to acetic acid in liquid water in the atmosphere is expected to increase with rising pH (Khan et al., 1995). The Mexico City Atmospheric Monitoring Network reported average pH values of 6.3–6.7, measured in precipitation in March 2000. Although, formic and acetic acids have very similar Henry's law constants, formic acid has a much higher overall solubility due to greater dissociation (see Table 5). Also, the Henry's law constants are increased when the temperature decreases. The acetic acid levels found in the particles at DL could be explained

due to the relative humidity (RH) was higher and, the temperature registered was cooler than in CU and LM sites.

Based on these thermodynamics properties, plus the arguments given in relation to the KOH coated-denuder, might indicate a very loose attachment of both acids to the suspended phase. This could be particularly true for the formic acid. Also, in-particle formation of formic and acetic acids followed by volatilization can not be ruled out. In any case, PM_{2.5} might act as a temporal sink or a moderate source of formic and acetic acids in polluted atmospheres, as the one prevailing in Mexico City.

Finally, it is necessary to consider the possible

EXHIBICION
FALLA DE...

Table 5
Vapor pressure, dissociation constant and Henry's law constant for C₁-C₂ carboxylic acids as function of the temperature

Temperature (K)	Formic			Acetic		
	P^* (mmHg)	$K_a \times 10^{10}$ ^b	K_H^* (mol/kg atm)	P^* (mmHg)	$K_a \times 10^{10}$ ^b	K_H^* (mol/kg atm)
275.1	20			5.3		
283.3	30			8.5		
297.0	40			18.2		
298.0		1.77	5530 ± 265		1.8	2502 ± 290
305.4	60			28.7		

^a Perry (1966).

^b Bard (1970).

^c Khan et al. (1995).

TESIS CON
FALLA DE COPIEN

sampling artifacts, as well as the PAN hydrolysis into alkaline annular denuders (Parmar and Grosjean, 1990); also the possible reaction of ozone with the carbon-carbon double bond in alkenes, that have been trapped in the sampling system. Unfortunately, the basic properties of ozone scavengers, e.g. the KI coated denuders, precludes their use.

Acknowledgements

This work was supported by Fundación Miguel Alemán, by the Massachusetts Institute of Technology and by the 'Comisión Ambiental Metropolitana' with funding provided by the 'Fideicomiso Ambiental del Valle de México'. MIT and CAM retain the right to reproduce and distribute this work for government and educational purposes regardless of any other copyright statement. M.T. Limón thanks Instituto Mexicano del Petróleo for the Ph.D. scholarship and to use its facilities that enabled her to participate in this work.

References

- Andreae MO, Talbot RW, Li SM. Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid. *J Geophys Res* 1987;92:6635–6641.
- Andreae MO, Talbot RW, Andreae TW, Harris RC. Formic and acetic acids over the Central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J Geophys Res* 1988;93:116–1624.
- Arlender DW, Crann DR, Farmer JC, Menzia FA, Western HH. Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere. *J Geophys Res* 1990;95:16391–16403.
- Baboukas ED, Kanakidou M, Mihalopoulos N. Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. *J Geophys Res* 2000;105:14459–14471.
- Bard AJ. *Equilibrio Químico*. Madrid: Harper & Row Publishers, 1970 152 pp.
- Baumgardner D, Raga GB, Kok G, Ogren JJ. Evolution of aerosols properties in Mexico City. *Geophys Res* 2000;105:163–167.
- Calvert JG, Stockwell WR. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ Sci Technol* 1983;17:428A–443A.
- Chapman EG, Sklarew DS, Flickinger JS. Organic acids in springtime Wisconsin precipitation samples. *Atmos Environ* 1986;20:1717–1726.
- Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere: occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos Environ* 1996;30:1233–4249.
- Crann DR, Charlson RJ, Kights RL, Crittenden AL, Appel BR. A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atmos Environ* 1977;11: 929–937.
- Dayan U, Miller JM, Keene WC, Galloway JN. An analysis of precipitation chemistry data from Alaska. *Atmos Environ* 1985;19:951–957.
- EPA. Compendium method IO-4.2. Determination of reactive acid and basic gases and strong acidity of fine-particles (< 2.5 μm).
- Ferek RJ, Lazrus AL, Haugenon PL, Winchester JW. Strong and weak acidity of aerosol collected over the northeastern United States. *Environ Sci Technol* 1983;17:315–324.
- Galloway JN, Keene GE, Miller JM. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J Geophys Res* 1982;87:8771–8786.
- Gillet RW, Ayers GP, Noller BN. Rainwater acidity at Jabiru, Australia in the wet season of 1983/84. *Sci Total Environ* 1990;92:129–144.
- Guiang SF, Krupa SV, Pratt GC. Measurement of S(IV) and organic anions in Minnesota rain. *Atmos Environ* 1984;18:1677–1682.
- Grosjean D, Cauwenberghie KV, Schmid JP, Kelley PE, Pitts Jr JN. Identification of C_3 – C_{10} aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ Sci Technol* 1978;12:313–317.
- Grosjean D. Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile sources emissions, in situ formation and removal processes. *Environ Sci Technol* 1989; 23:1506–1514.
- Hanst PL, Wong NW, Bragin J. A long-path infrared study of Los Angeles smog. *Atmos Environ* 1982;16:969–981.
- Jacob DJ. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J Geophys Res* 1986;91:9807–9826.
- Kawamura K, Kaplan IR. Organic compounds in rainwater of Los Angeles. *Environ Sci Technol* 1983;17:497–501.
- Kawamura K, Kaplan IR. Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal Chem* 1984;56:1916–1920.
- Kawamura K, Kaplan IR. Determination of organic acids (C_1 – C_{10}) in the atmosphere, motor exhausts and engine oils. *Environ Sci Technol* 1985;19:1082–1086.
- Kawamura K, Kaplan IR. Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos Environ* 1986;20:115–124.
- Kawamura K, Steinberg S, Kaplan IR. Homologous series of C_1 – C_{10} monocarboxylic acids and C_1 – C_6 carbonyl in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmos Environ* 2000;34:4175–4191.
- Keene WC, Galloway JN, Holden JD. Measurement of weak acidity in precipitation from remote areas of world. *J Geophys Res* 1983;88:5122–5130.

TESIS CON
FALLA DE COPIAR

- Keene WC, Galloway JN. Organic acidity in precipitation of North America. *Atmos Environ* 1984;18:2491–2497.
- Keene WC, Galloway JN, Holden JD. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J Geophys Res* 1986;91:14466–14474.
- Khan I, Brimblecombe P, Clegg SL. Solubilities of pyruvic acid and the lower (C₁–C₄) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions. *J Atmos Chem* 1995;22:285–302.
- Khwaja H. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmos Environ* 1995;29:127–139.
- Lawrence JE, Koutrakis P. Measurement of atmospheric formic and acetic acids: methods, evaluation and results from field studies. *Environ Sci Technol* 1994;28:957–964.
- Li SM, Winchester JW. Geochemistry of organic and inorganic ions of late winter Arctic aerosols. *Atmos Environ* 1989;23:2401–2415.
- Ludwig J, Klemm O. Organic acids in different classes of atmospheric particulate material. *Tellus* 1988;40B:340–347.
- Norton RB, Roberts JM, Huebert BJ. Thropospheric oxalate. *Geophys Res Lett* 1983;10:517–520.
- Norton RB. Measurements of formate and acetate in precipitation at Niwot Ridge and Boulder, Colorado. *Geophys Res Lett* 1985;12:769–772.
- Parmar SS, Grosjean D. Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders. *Atmos Environ* 1990;24A:2695–2698.
- Perry JH. Manual del Ingeniero Químico. Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, México, 1966:241 pp.
- Pierson WR, Brachaczek WW. Dew chemistry and acid deposition in Glendora, California, during the 1986 carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Sci Technol* 1990;12:8–27.
- Puxbaum H, Rosenberg C, Gregori M, Lanzerstorfer C, Ober E, Winiwarter W. Atmospheric concentrations of formic and acetic acids and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmos Environ* 1988;22:2841–2850.
- Sanhueza E, Elbert W, Randon A, Arias MC, Hermoso M. Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savanna. *Tellus* 1989;41B:170–176.
- Satsumabayashi H, Kurita H, Yokouchi Y, Ueda H. Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long range transport in central Japan. *Atmos Environ* 1990;24A:1443–1450.
- Schultz Tokos JJ, Tanaka S, Morikami T, Shigetani H, Hashimoto Y. Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *J Atmos Chem* 1992;14:85–94.
- Talbot RW, Beecher KM, Harris RC, Browell EV, Gregory GL, Sabacher DI, Becek SM. Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical north Atlantic troposphere: relationship to Saharan dust. *J Geophys Res* 1986;91:5173–5182.
- Talbot RW, Beecher KM, Harris RC, Cofer III WR. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at ad-latitude temperate site. *J Geophys Res* 1988;93:1638–1652.
- Talbot RW, Andreae MO, Berressein H, Jacob DJ, Beecher KM. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. *J Geophys Res* 1990;95:16799–16881.
- Van Vaeck L, Van Cauwenbergh K. Characteristic parameters of particulate size distribution of primary organic constituents of ambient aerosols. *Environ Sci Technol* 1985;19:707–716.
- Winiwarter W, Puxbaum H. Organic acid gas and liquid-phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus* 1988;40B:348–357.

TECIS COV
FALLA DE ORIGEN