



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE RADIOCARBONO EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS DE LA ZONA
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO Y CUERNAVACA CON ACELERADOR**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS ANTONIO ARANDA ALVARADO



Ciudad de México

2016



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.

Jurado Asignado

Presidente: Profesora María Rafaela Gutiérrez Lara

Vocal: Profesora Marisela Bernal Gonzáles

Secretario: Profesora Corina Solís Rosales

1° Suplente: Profesor José Agustín García Reynoso

2° Suplente: Profesor Noé Zúñiga Villarreal

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores, Instituto de Física, UNAM

Asesor del tema:

Dra. Corina Solís Rosales

Sustentante:

Carlos Antonio Aranda Alvarado

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de la colaboración de directa e indirecta de muchas personas que me brindaron apoyo y alimentaron mi perseverancia, gracias:

- Dra. Corina Solís Rosales, asesora de la presente, por aceptarme en el proyecto, por darme orientación y las herramientas necesarias para su culminación, por su paciencia y confianza.
- Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo por sus consejos y observaciones durante todo el desarrollo del proyecto y del trabajo escrito.
- Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí y Fis. Arcadio Huerta Hernández por su apoyo en el análisis de las muestras en el acelerador.
- Dra. Telma Gloria Castro Romero y Quim. Ma. Isabel Saavedra Rosado, por su ayuda en el muestreo en Cuernavaca y con la determinación de carbono en la muestras.
- Dra. María Rodríguez Ceja por la ayuda técnica en la preparación de las muestras de ^{14}C .
- Fis. Javier Aragón Navarro por involucrarme en el proyecto y apoyarme durante todo el proceso.
- A los sinodales por sus valiosas observaciones sobre el proyecto.
- Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Química, por darme los conocimientos y preparación profesional.
- Instituto de Física de la UNAM, por prestarme todos los recursos para realizar este trabajo.
- DGPA por su apoyo mediante el proyecto IG100313
- CONACyT por su apoyo mediante los proyectos 205317 y 232718.
- A mi Familia por su ejemplo y formación, por acompañarme siempre, por creer en mí y no dejar que me dé por vencido.

***Mamá, papá:
Con profundo amor y admiración.***

Índice

1.	Resumen.....	1
2	Introducción.....	3
2	Objetivo.....	6
2.1	Objetivos Secundarios.....	6
3	Hipótesis.....	6
4	Marco teórico.....	7
4.1	Antecedentes.....	7
4.2	Aerosoles.....	9
4.3	Carbono 14.....	10
4.4	Combustibles fósiles.....	11
4.5	Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores.....	12
5	Metodología de trabajo.....	13
5.1	Métodos y equipos utilizados.....	13
5.2	Muestreo.....	14
5.3	Grafitización.....	18
5.4	Espectrometría de Masas con Aceleradores.....	24
6.	Resultados.....	28
6.1	Muestreo.....	28
6.2	Grafitización.....	44
6.3	Preparación de muestras pequeñas (menores a 1 mg).....	46
6.3.1	Metodología.....	46
6.4	Espectrometría de Masas con Aceleradores.....	51

7	Conclusiones.....	61
8	Referencias.....	62

Lista de tablas

Tabla 1: Equipos.....	13
Tabla 2: Componentes del Analizador Elemental	20
Tabla 3: Fechas y tiempo de muestreo.....	28
Tabla 4: Datos Meteorológicos para los sitios de muestreo.....	30
Tabla 5: Masa Recolectada para cada sitio de muestreo	36
Tabla 6: Concentración de PM ₁₀ para los diferentes sitios de muestreo	39
Tabla 7: Depósito en la muestra	41
Tabla 8: Contenido de Carbono.....	44
Tabla 9: Desempeño de retención de agua	48
Tabla 10: Rendimiento de grafito.....	49
Tabla 11: F ¹⁴ C del material blanco a diferentes masas de carbón	51
Tabla 12: Determinación de F ¹⁴ C de filtros duplicados de aerosol	52

Lista de figuras

Figura 1: Muestreador de Aire de Alto Volumen	15
Figura 2: Mapa de Sitios de Muestreo	17
Figura 3: Diagrama de Proceso del Analizador Elemental.....	20
Figura 4: Diagrama del proceso de grafitización.....	22
Figura 5: Grafitizador y Analizador Elemental.....	23
Figura 6: Diagrama del LEMA.....	26
Figura 7: Humedad Relativa promedio	32
Figura 8: Velocidad del Viento promedio	33
Figura 9: Temperatura promedio	34
Figura 10: Presión barométrica.....	35
Figura 11: Proceso de grafitización	47
Figura 12: Comparación de ^{14}C entre ETH y LEMA	53
Figura 13: Fracción de carbono moderno para OXA II	54
Figura 14: Comparación de ^{14}C en todos los sitios.....	58

1. Resumen

El contenido de ^{14}C de la fracción carbonosa recolectada en los filtros de aerosoles puede utilizarse para estimar la contribución relativa de la quema de biomasa y de combustibles fósiles. La quema de biomasa (BB), como la combustión de biocombustibles domésticos (estufas para cocinar y calefacción, etc.), quemas agrícolas (residuos de cosecha, hojas) y los incendios, es una importante fuente de aerosoles carbonosos.

En este trabajo se determinó el contenido de ^{14}C en filtros de aerosoles con material particulado menor a 10 micras de diámetro (PM_{10}) recolectadas en dos ciudades urbanas: La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y la ciudad de Cuernavaca para comparar el aporte de productos de combustión de biomasa y de combustibles fósil.

Se implementó la metodología de conversión de carbono amorfo a grafito para realizar el análisis de ^{14}C por espectrometría de masas con acelerador. Se logró reducir el tamaño de la muestra hasta 50 microgramos del material estándar de referencia Ácido oxálico II NIST 4990C (OXA II), blancos libres de ^{14}C . Esta metodología se aplicó a filtros de aerosoles conteniendo el material particulado (PM_{10}) recolectado durante noviembre y diciembre de 2012 en la Ciudad de México y en la Ciudad de Cuernavaca con una población de aproximadamente 20 millones y 1.8 millones de habitantes, respectivamente. Se eligió esta época ya que de esta forma se pudo evitar la estación de lluvias y la temporada de incendios, factores que podrían haber afectado los resultados.

Se determinó que el contenido de ^{14}C es menor en la ZMVM, lo cual se esperaba por ser una zona altamente urbanizada y con actividades antropogénicas, mientras que Cuernavaca es una zona con menos actividades de este tipo. Éste último se puede considerar como un sitio de control debido a que la contribución de carbono fósil es bajo.

Se demostró que se pudo poner en marcha un sistema de muestreo de PM con resultados consistentes y que dicho sistema es capaz de trabajar con muestras de masa pequeña, que se grafitizan con un buen rendimiento y que al final se demostró que el método fue adecuado para los fines planteados.

2 Introducción

La presencia de material particulado en la atmósfera tiene graves efectos en la salud, en la visibilidad, en el clima y en los ecosistemas ⁽¹⁻⁶⁾, por lo tanto, se considera que es una de las principales preocupaciones en las políticas públicas con respecto al medio ambiente. La contaminación debida a los aerosoles se mide con frecuencia a través de PM₁₀ y PM_{2.5} (material particulado con un diámetro aerodinámico menor a 10 micras y 2.5 micras, respectivamente). Se ha encontrado que el material particulado que contiene carbono (negro de carbono y carbono orgánico) constituye una gran fracción de las partículas en los aerosoles, de una quinta parte a la mitad del promedio de PM_{2.5} en Norteamérica ⁽⁷⁾. En la Ciudad de México, el material geológico es el mayor componente de PM₁₀, del 38 al 58% de la masa medida, mientras que los compuestos orgánicos ocupan el segundo lugar, del 18 al 33% de la masa de PM₁₀ ^(8 - 13). La composición química de esta fracción es compleja, los datos de la composición de PM se utilizan generalmente en los modelos de balance de materia químicos, que combinan conjuntos de datos similares de varios tipos de fuentes para calcular la contribución de cada fuente a la contaminación ambiental ⁽¹¹⁾. En informes de estudios recientes se indica que cocinar alimentos contribuye aproximadamente el 10% (5 µg/m³) del contenido de PM_{2.5}, que puede representar aproximadamente el 20% de los aerosoles orgánicos. No obstante, en estudios recientes se ha mostrado que el contenido de radiocarbono de la fracción carbonosa recolectada en filtros se puede utilizar para calcular la contribución relativa de fuentes fósiles y no fósiles de carbono.⁽¹⁾ La quema de biomasa, como la combustión de biocombustibles domésticos (hornos para cocinar y calentar, etc.), la quema en agricultura y los incendios son una fuente importante a los aerosoles carbonosos que

dispersan y absorben la radiación solar incidente, por lo tanto afecta al albedo terrestre y también afecta a la visibilidad ^(9, 10, 12-14).

El análisis de ^{14}C es muy costoso, sin embargo la mayoría de los trazadores de carbono modernos propuestos para la quema de biomasa, tales como levoglucosano, no se pueden utilizar de una forma cuantitativa ya que dependen altamente de las condiciones de combustión o de la presencia de iones inorgánicos, por lo tanto se puede considerar el uso de ^{14}C en combinación con otros trazadores orgánicos como una alternativa viable; sin embargo, el tamaño tan pequeño de las muestras dentro del análisis es un factor limitante para la medición. El Grupo de radionúclidos ambientales (Environmental radionuclides group) de la Universidad de Berna y el grupo de Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA) en el Instituto Federal de Tecnología (EHT, por sus siglas en inglés) de Zúrich se acercaron a este problema mediante una medición directa de ^{14}C en aerosoles utilizando la técnica de EMA para analizar muestras gaseosas de CO_2 directamente. El CO_2 se obtiene de la combustión del material particulado en filtros de cuarzo, después, se introduce directamente el gas dentro del EMA a través de un sistema de fuente de iones gaseoso (GIS, por sus siglas en inglés) que se desarrolló en el ETH de Zúrich. Debido a que no todos los laboratorios de EMA tienen acceso a un sistema de GIS, no se ha difundido esta forma de analizar aerosoles y pequeñas muestras, en su lugar, la mayoría de los laboratorios de EMA utilizan grafito para analizar el ^{14}C .

Con el objetivo de obtener el grafito para el análisis de radiocarbono mediante EMA, el grupo del ETH también diseñó el equipo automatizado de grafitización AGE 3, que está acoplado a un sistema de análisis elemental "Vario MicroCube" de la marca Elementar. En este sistema

se pueden grafitizar siete muestras carbonosas (que pueden tener diversos orígenes como madera, carbón, colágeno, fibras vegetales, etc.) en dos pasos muy simples, el primero es la combustión y el segundo la grafitización, sin necesidad de utilizar líneas de vacío o nitrógeno líquido. La muestra orgánica (normalmente de 1 mg) se quema en el analizador elemental y el CO₂ producido se transfiere mediante He, como gas transportador, a una unidad de grafitización en donde se convierte el carbono a grafito por medio de la reducción con hidrógeno sobre un catalizador de hierro. Con el fin de extender el uso del AGE 3 para grafitizar carbono particulado en filtros de aerosoles, cuyo contenido de carbono puede ser de décimas de miligramos/cm², se probó la metodología de grafitización para muestras de 50 microgramos del material estándar de referencia Ácido oxálico II NIST 4990C (OXA II) y blancos libres de ¹⁴C. Después se compararon los resultados de ¹⁴C obtenidos de filtros procesados mediante grafitización en el AGE 3. Por último se aplicó la metodología de grafito para comparar el contenido de ¹⁴C en aerosoles atmosféricos (PM₁₀) recolectados durante noviembre y diciembre de 2012 en la Ciudad de México y en la Ciudad de Cuernavaca en donde vivían aproximadamente 20 millones y 1.8 millones de habitantes, respectivamente. Se eligió esta época ya que de esta forma se pudo evitar la estación de lluvias y la temporada de incendios, se consideró que estos factores podrían haber tenido impacto significativo en los resultados obtenidos.

2 Objetivo

Determinar la concentración de ^{14}C en muestras de aerosoles depositados en filtros de cuarzo en distintos sitios de la Zona Metropolitana del Valle de México y en Cuernavaca utilizando la técnica de Grafitización y la técnica de Espectroscopia de Masas con Aceleradores.

2.1 Objetivos Secundarios

Comprobar que la técnica de Grafitización se puede aplicar en muestras de masa pequeña.
Comparar los resultados obtenidos para la concentración de ^{14}C en el LEMA con los resultados obtenidos para un mismo conjunto de muestras en un equipo MICADAS del laboratorio del Instituto Federal de Tecnología de Zúrich (ETH) en Suiza.

3 Hipótesis

La concentración de ^{14}C en las muestras de aerosoles de la Zona Metropolitana del Valle de México será menor que en las muestras de aerosoles de Cuernavaca ya que en esta última zona la quema de combustibles fósiles es menor.

4 Marco teórico

4.1 Antecedentes

Durante el mes de marzo de 2006 se llevó a cabo en México, una campaña de medición de contaminantes atmosféricos emitidos desde la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en la que participaron 400 investigadores de Estados Unidos, Europa y México. Esta campaña fue parte del proyecto Iniciativa para una Megaciudad: Mediciones Ambientales, Locales y Globales de la Contaminación (MILAGRO, por sus siglas en inglés), su objetivo principal fue entender la evolución, transporte y alcance de la pluma urbana formada por gases y aerosoles que se emiten en una megaciudad. Se eligieron tres sitios de muestreo, el Instituto Mexicano del Petróleo (T0) dentro de la ZMVM y dos fuera de ella, uno en la Universidad Tecnológica de Tecámac (UTTEC), en el Estado de México, y el otro en el Rancho la Biznaga, en el Estado de Hidalgo. En las mediciones realizadas se analizó, de forma general las variables meteorológicas y la concentración de especies químicas, tanto en fase gas como en aerosoles, entre ellos la concentración de ^{14}C , sin embargo, muchos de estos análisis no se realizaron dentro de México, en el caso del ^{14}C , algunos análisis se hicieron en Estados Unidos o Suiza.

En 2009 el Dr. Sönke Szidat, del ETH, publicó el artículo *Análisis de radiocarbono de Aerosoles carbonosos: Desarrollos recientes* en el que explica, entre otras cosas, la implementación novedosa de la técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA) como una forma más simple y robusta de determinar el contenido de ^{14}C en muestras de aerosoles, tomando como base esta técnica, poder identificar todas las principales

contribuciones a los aerosoles, originadas de combustibles fósiles, quema de biomasa y emisiones biogénicas. Desde entonces se ha enfocado en el estudio y perfeccionamiento de esta técnica, actualmente su trabajo se enfoca en la separación de las fracciones orgánicas y elementales de carbono en las muestras con el objetivo de identificar el contenido de radiocarbono de cada una de estas fracciones.

4.2 Aerosoles

Las partículas en la atmósfera provienen de fuentes naturales, como polvo aerotransportado, espuma de mar y volcanes, además de las actividades antropogénicas, como la combustión de combustibles fósiles. Un aerosol se define técnicamente como una suspensión de partículas finas de sólido o líquido en un gas. Se emiten directamente como partículas (aerosoles primarios) o se forman en la atmósfera mediante procesos de conversión “gas a partícula” (aerosoles secundarios). Los aerosoles atmosféricos generalmente se consideran como partículas que varían en tamaño de unos cuantos nanómetros (nm) a decenas de micrómetros (μm) de diámetro. Las partículas menores a $1 \mu\text{m}$ de diámetro generalmente tienen concentraciones atmosféricas en el rango de diez a varios miles por cm^3 .

Los aerosoles afectan el clima ya que alteran la forma en que se transmite la radiación electromagnética a la atmósfera, diferentes aerosoles pueden reflejar la luz solar, absorberla o dispersarla dependiendo de sus propiedades físicas. Los sulfatos y nitratos puros reflejan la radiación, provocando enfriamiento en la atmósfera, en contraste el negro de carbono así como el carbono orgánico absorben la radiación, provocando calentamiento en la atmósfera. ⁽²²⁾

4.3 Carbono 14

El carbono es uno de los elementos más versátiles de la naturaleza y además es uno de los pilares básicos para la vida en el planeta. Se le conocen tres isótopos, que son átomos del mismo elemento cuyos núcleos tienen una cantidad diferente de neutrones dando así una masa distinta. El ^{12}C es el que tiene 6 protones y 6 neutrones, el ^{13}C es el que tiene 6 protones y 7 neutrones; estos dos primeros se encuentran en la naturaleza en proporciones de 98.9% y 1.1% respectivamente, el último isótopo, ^{14}C , cuenta con 6 protones y 8 neutrones, razón por la cual es inestable y se convierte en nitrógeno 14. Éste isótopo “raro” del carbono se produce en la Tierra de forma natural, cuando un neutrón que proviene de la radiación cósmica impacta a un núcleo de nitrógeno en la atmósfera. Los organismos vivos incorporan cantidades en equilibrio de ^{12}C y ^{14}C que son constantes a lo largo de su vida, al morir, comienza a disminuir la concentración de ^{14}C ya que es un isótopo inestable. El tiempo de vida media del ^{14}C es de 5730 años lo que nos permite realizar estudios antropológicos, como el fechamiento propuesto por Williard F. Libby en 1946, en el que propone que se puede determinar el tiempo transcurrido desde la muerte de un organismo con base en la actividad del ^{14}C en sus restos.

Debido a que los aerosoles contienen partículas de carbono, podemos determinar la concentración de ^{14}C en la atmósfera y utilizarlo como una forma de encontrar lugares más contaminados por combustibles fósiles que otros, debido a que el carbono contenido en ellos no tiene ^{14}C y, por lo tanto, su reacción de combustión aporta sólo ^{12}C a la atmósfera, lo que provoca una disminución en la concentración de ^{14}C en las zonas con mayor actividad antropogénica.

4.4 Combustibles fósiles

Los combustibles fósiles provienen de la biomasa producida hace millones de años a través de procesos de transformación y que se fueron depositando en el fondo de mares, lagos y cuerpos de agua, y que se cubrieron por capas de sedimento. Estos procesos de transformación tomaron miles de años para obtener los recursos energéticos de los que disponemos en la actualidad, entre ellos podemos encontrar el petróleo, el carbón y el gas natural.

La composición fundamental de estos combustibles son átomos de carbono, debido al proceso anteriormente mencionado al que se sometió la biomasa, se considera que estos combustibles están libres de ^{14}C , ya que el tiempo en el que éste proceso se llevó a cabo supera la vida media de este isótopo.

4.5 Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores

En el año 2009 se presentó ante CONACyT el proyecto para la creación del Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Ciudad universitaria, dentro del marco de Apoyos Complementarios para el establecimiento de Laboratorios de investigación y Desarrollos Tecnológicos. Después de su aprobación, se creó en México el primer laboratorio de EMA que se puso en marcha en 2013. El equipo consta de un acelerador Tandetrón de 1 MV acoplado a dos espectrómetros de masas fabricado por la empresa holandesa High Voltage Engineering Europe. Con esta infraestructura, única en Latinoamérica, ahora es posible realizar análisis de radioisótopos como ^{14}C , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{129}I e isótopos de Pu.

5 Metodología de trabajo

5.1 Métodos y equipos utilizados

En la **Tabla 1** se muestra una lista con todas las técnicas tanto en la preparación de las muestras como en análisis para determinar la concentración de ^{14}C .

Tabla 1: Equipos

Técnica o Equipo	Descripción
Muestreador de Aire de Alto Volumen (Graseby Andersen SA – 2000H)	Colectar muestras de aerosoles en filtros de cuarzo
Analizador Elemental (vario MICRO cube de Elementar)	Combustión de muestras y separación de CO_2
Grafitizador AGE 3 (fabricado en el ETH de Zúrich)	Grafitización del CO_2 producido en la combustión
Acelerador de Partículas (Tandatron 1.0 MV de High Voltage Engineering Europa)	Análisis de ^{14}C

5.2 Muestreo

Se llevó a cabo una campaña de muestreo de aerosoles atmosféricos en filtros de cuarzo para partículas menores a 10 micrómetros de diámetro (PM_{10}) expuestos durante 48 horas utilizando un Muestreador de Aire de Alto Volumen (Graseby Andersen SA – 2000H) a una velocidad de 1.5 L/min., en la temporada seca y fría, se midió esta entre el 21 de noviembre y el 6 de diciembre de 2012.

Se intentó abarcar una amplia zona, por lo que los sitios de muestreo fueron la Red Automática de Monitoreo Atmosférico en el Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad Universitaria, Iztapalapa y Cuernavaca (a 80 km al sur de la Ciudad de México).

Los filtros que se utilizaron fueron de lana de cuarzo de 20 x 25 cm con un peso promedio de 5.8 mg/cm², la capacidad de retención es del 99.9% de aerosoles que se muestrean en el periodo de tiempo mencionado.

Para monitorear las variaciones bajo las condiciones meteorológicas durante el muestreo se registraron los siguientes parámetros: humedad relativa (HR), velocidad del viento, temperatura promedio y presión barométrica, estos datos se obtuvieron por parte de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico RAMA.

El muestreador de aire que se utilizó funciona aspirando aire y clasifica las partículas sólidas suspendidas en el mismo por medio de un separador aerodinámico, para que posteriormente quedan depositadas en el filtro de cuarzo (**Figura 1**).

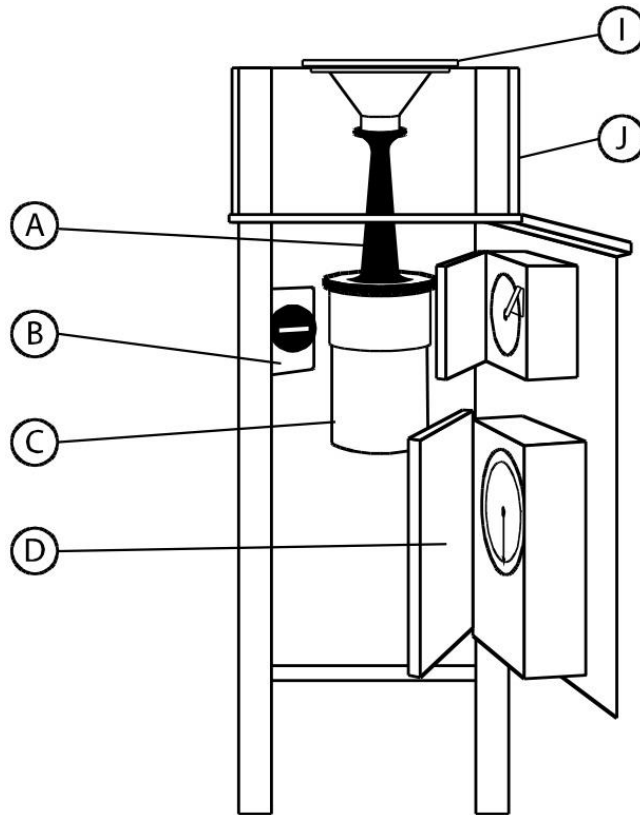


Figura 1: Muestreador de Aire de Alto Volumen

- A. Control de Flujo Volumétrico
- B. Indicado de Tiempo Corrido
- C. Control del Motor
- D. Contador de Tiempo Mecánico
- I. Soporte de Filtro
- J. Carcaza de Aluminio Anodizado

Se colocaron muestreadores en distintas zonas de la Ciudad de México (norte, sur y oriente; Gustavo A. Madero (Instituto Mexicano del Petróleo), Ciudad Universitaria e Iztapalapa (Cerro de la Estrella), respectivamente, con el objetivo de comparar los datos obtenidos, asimismo se colocó un Muestreador en la zona norte de Cuernavaca (poblado de Santa María Ahuacatlán) con fines de comparación, ya que es menos urbanizada y por lo tanto con menos contaminación debida a la actividad antropogénica, la **Figura 2** muestra un mapa en el que se indican las zonas de muestreo.

Para obtener una masa considerable de partículas suspendidas, cada muestreador trabajó durante 48 horas con cada filtro, posteriormente se cambió el filtro para continuar con la recolección de muestras, realizando este procedimiento para obtener un total de 7 filtros por cada zona muestreada.

En la **Figura 2** se presenta la ubicación geográfica de los sitios de muestreo.

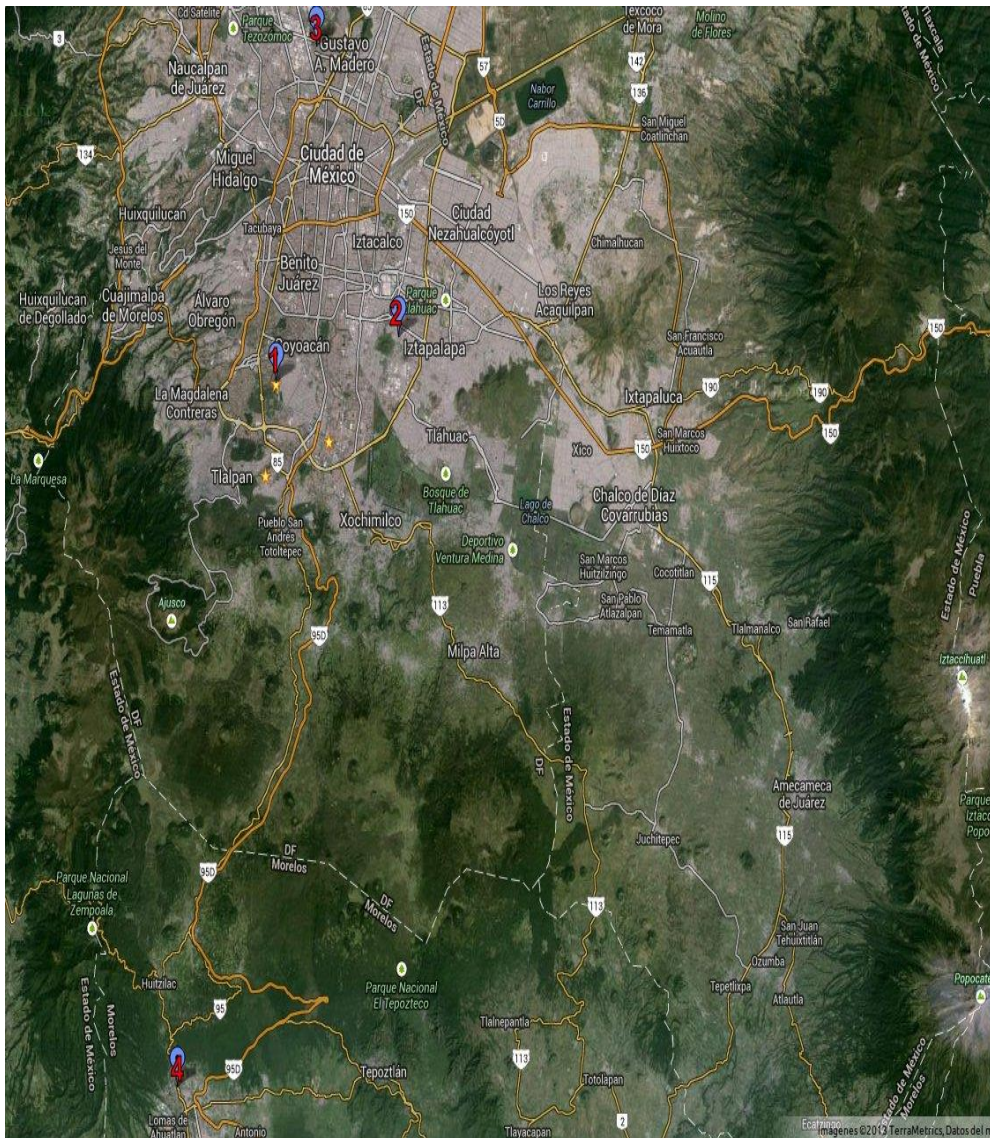


Figura 2: Mapa de Sitios de Muestreo

- Sitio 1: Ciudad Universitaria (CU)
- Sitio 2: Iztapalapa (I)
- Sitio 3: Instituto Mexicano del Petróleo (T₀)
- Sitio 4: Cuernavaca (C)

5.3 Grafitización

Con el fin de determinar la concentración de ^{14}C de las muestras es necesario realizar una técnica previa de Grafitización utilizando el equipo AGE 3, esta técnica tiene como propósito separar todo el Carbono contenido en la muestra mediante su combustión, de tal forma que el Carbono en forma de moléculas orgánicas se transforma a Carbono en estado elemental. Una vez realizado este procedimiento se puede proceder a determinar el contenido de ^{14}C en la muestra mediante la técnica de EMA.

El proceso de Grafitización está compuesto de dos etapas que se realizan en dos equipos acoplados; la primera etapa se lleva a cabo en un analizador elemental y la segunda en un equipo de grafitización, Vario MICRO y AGE 3, respectivamente.

En la primera etapa, con el fin de separar los gases de reacción, se somete la muestra a combustión en donde se coloca una fracción de filtro junto con el depósito de aerosoles de aproximadamente 0.7 cm^2 , el gas de interés es el CO_2 , por ser el producto de reacción y que contiene todo el carbono de la muestra. Posteriormente se trasladará este gas y se convertirá a grafito en la segunda etapa dentro del equipo de Grafitización.

En esta primera etapa se realiza un análisis elemental que considera la determinación de uno o más elementos químicos en la muestra que puede contener un compuesto o una mezcla de especies químicas; prácticamente, todos los materiales orgánicos contienen carbono e hidrógeno.

El analizador somete a combustión la muestra para convertir los elementos de las muestras en gases (CO_2 , H_2O y N_2). Primero se oxida la muestra en una atmósfera de oxígeno puro utilizando un catalizador de óxido de cobre, los compuestos producto de esta zona de combustión incluyen CO_2 , H_2O y N_2 , los gases resultantes son homogeneizados y se someten a las mismas condiciones de presión, temperatura y volumen. Posteriormente se exponen a una despresurización a través de una columna donde se separan de forma secuencial en estado estable, se detecta su concentración en función de sus conductividades térmicas (**Figura 3**).

El sistema utiliza señales en estado estable para obtener aproximación preliminar cromatográfica al separar los mismos, esta aproximación involucra separar una mezcla continua de gases a través de la columna cromatográfica. Al eluir los gases, cada gas se separa por pasos en estado estable, con cada subsecuente adición de gas. Después, cada paso se convierte en la referencia para una señal. En la **Tabla 2** se muestran los componentes del analizador elemental.

El principio del análisis de carbono consiste en oxidar la muestra calentándola en una atmósfera de oxígeno para formar CO_2 , posteriormente se mide con un detector infrarrojo.

Por lo general, el calentamiento se realiza en un horno de inducción de alta frecuencia que proporciona más rapidez y exactitud, la muestra se coloca en un crisol metálico para proceder a realizar una combustión completa, esto nos garantiza la obtención de resultados precisos.

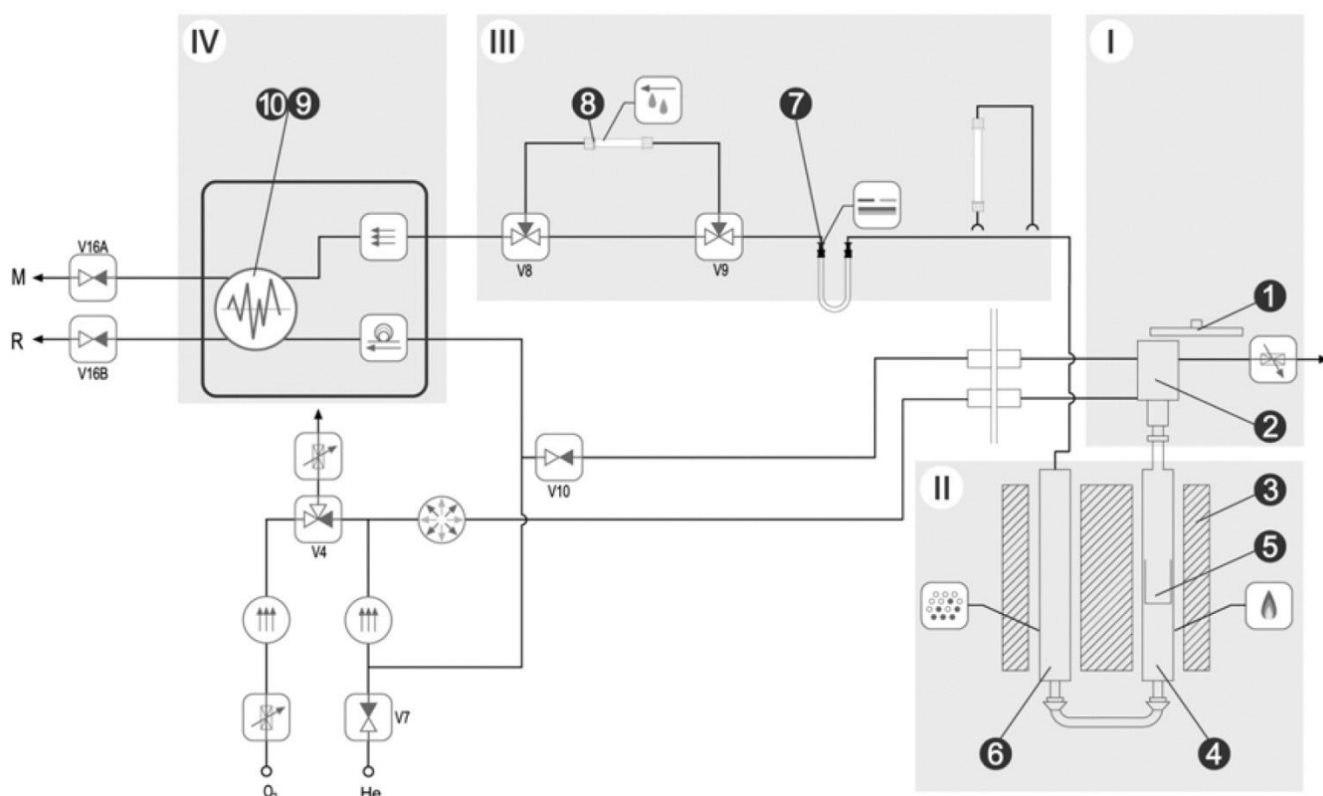


Figura 3: Diagrama de Proceso del Analizador Elemental

Tabla 2: Componentes del Analizador Elemental

Parte	Nombre	Función
1	Carrusel	<ul style="list-style-type: none"> Sostiene las muestras Transporta las muestras a la válvula
2	Válvula de Bola	<ul style="list-style-type: none"> Sostiene la muestra actual Disipa el aire de la muestra con una mezcla de He/O₂ Transporta la muestra al Tubo de Combustión
3	Horno	<ul style="list-style-type: none"> Sostiene los Tubos a temperatura constante
4	Tubo de Combustión	<ul style="list-style-type: none"> Realiza la combustión completa de la muestra
5	Crisol de Cenizas	<ul style="list-style-type: none"> Almacena los residuos de la muestra
6	Tubo de Reducción	<ul style="list-style-type: none"> Enlaza el exceso de oxígeno Reduce NO_x a N₂ Enlaza compuestos halogenados volátiles
7	Columna de Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> Adsorción física de los componentes a medir en el gas de mezcla

Parte	Nombre	Función
		<ul style="list-style-type: none"> Permite una desorción de los componentes individuales por nivel de temperatura
8	Tubo de Absorción Adicional	<ul style="list-style-type: none"> Enlaza trazas de H₂O restantes en el adsorbedor
9	Celda de Referencia	<ul style="list-style-type: none"> Reacciona a las fluctuaciones en la composición de la mezcla de gases para análisis con una señal eléctrica
10	Celda de Medición	

La segunda etapa consiste en la grafitización de la muestra, se realiza con un equipo automatizado (AGE 3), que se muestra en la **Figura 4**, que se desarrolló de forma especialmente para la preparación de muestras para medición de radiocarbono usando la técnica EMA.

El AGE 3 produce grafito por medio de la reducción de CO₂ en un catalizador de hierro usando hidrógeno, el CO₂ empleado proviene de la combustión realizada anteriormente en el Analizador Elemental.

Las muestras se combustionan en el Analizador Elemental produciendo CO₂ que se absorbe en una columna empacada con zeolita ubicada a la salida del analizador elemental. Posteriormente se libera de la trampa de zeolita para su transporte al reactor mediante un proceso de expansión gaseosa. Se añade hidrógeno y argón para reducir el CO₂ en el reactor a una temperatura de 580 °C en presencia de un catalizador de hierro y con un enfriador/trampa de agua (*peltier*).

Las válvulas, hornos y sensores de temperatura y presión se controlan mediante un software de computadora que se ejecuta durante todos los pasos de esta técnica, desde la combustión en el Analizador Elemental hasta la Grafitización en el reactor.

Entre las especificaciones encontramos que se requiere un contenido de carbón entre 1 y 2 mg, para muestras pequeñas, como es en este caso, basta con que sean mayores a 0.2 mg. El contenido de la muestra debe tener > 3% de Carbono para que se pueda procesar, mientras que el peso máximo de la misma es de 200 mg. Con estas especificaciones se produce de 0.2 a 1.0 mg de grafito empleando de 3.0 a 5.0 mg de hierro como catalizador.

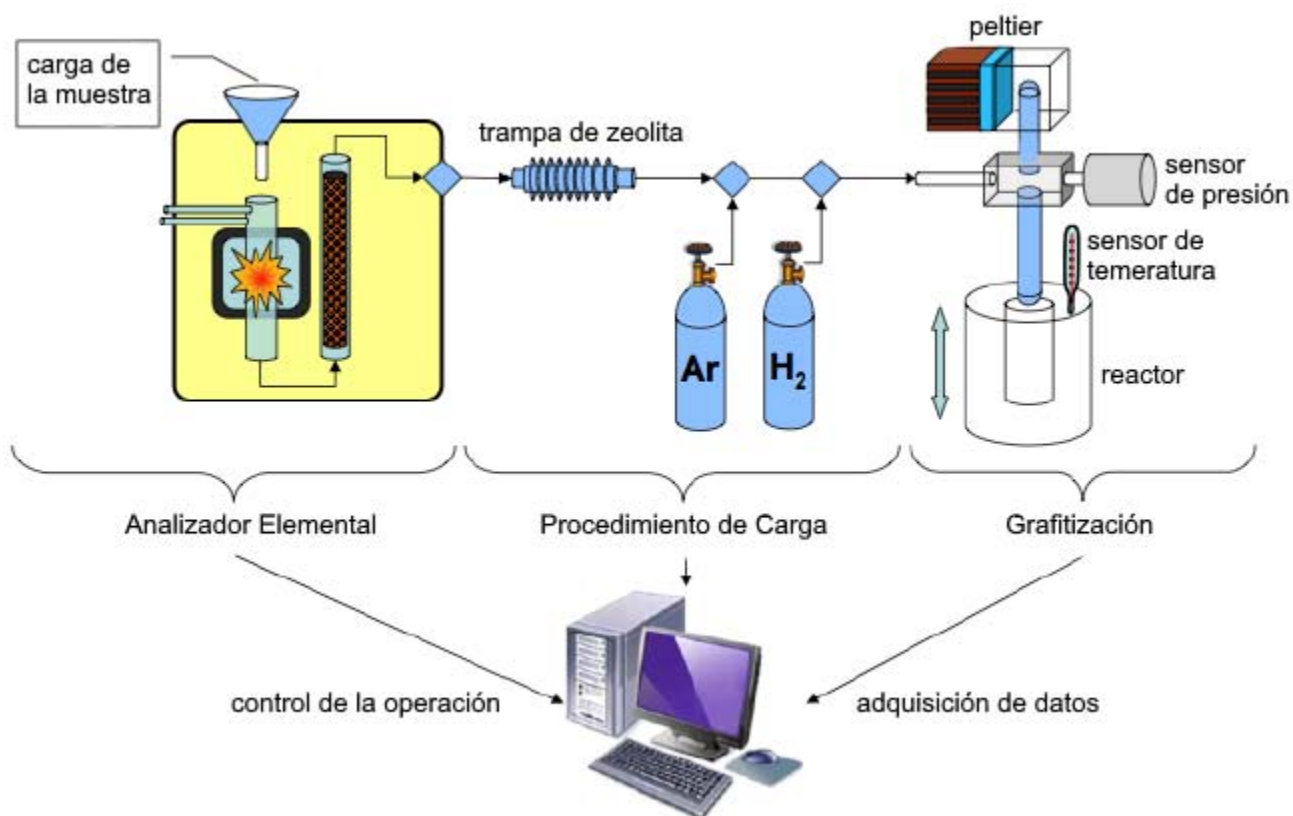


Figura 4: Diagrama del proceso de grafitización



Figura 5: Grafitizador y Analizador Elemental

En la **Figura 5** se muestran los equipos que se utilizaron para el proceso de grafitizar las muestras de aerosoles, dicho equipo está montado en el LEMA; se puede identificar el analizador elemental (derecha) el equipo de cómputo que analiza los datos (centro) y el equipo de grafitización AGE 3 (izquierda).

5.4 Espectrometría de Masas con Aceleradores

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA) es una técnica “ultra sensible” que permite llevar a cabo un análisis isotópico en la que se ionizan átomos extraídos de la muestra, se aceleran a altas energías, se separan de acuerdo a su cantidad de momento, carga y energía para que posteriormente se cuenten de forma individual conforme a su número atómico y masa. En este estudio los átomos de interés son los de ^{14}C , que son isótopos de los átomos de Carbono. Al tener el conteo de los átomos de ^{14}C entonces podemos determinar su concentración en cada muestra.

La principal diferencia entre la técnica EMA y la Espectroscopia de Masas convencional radica en las energías con las que se aceleran los iones, en la EM las energías son del orden de 1 keV, mientras que en EMA son de millones de eV; estas energías se obtienen usando aceleradores de iones diseñados originalmente para investigaciones en física nuclear.

La EM se diseñó originalmente con iones de carga que se extraen de una muestra, se aceleran a una energía típica de 10 keV y finalmente se separan conforme a su masa atómica con el uso de un campo magnético uniforme dirigido normalmente al plano de movimiento.

En una Cámara de Faraday se determinan los iones con un buen valor de ME/q^2 , en ésta cámara se determina la medición de la concentración de átomos con masa M en la muestra.

La EMA se basa en el acoplamiento de un espectrómetro de Masas a un Acelerador tipo Van de Graaf o Cockroft-Walton, que consiste en desprender iones de la muestra mediante un

proceso de *sputtering*, en el que se bombardea la muestra con Cs^+ en una fuente de iones. Estos iones se someten a una diferencia de potencial para que se introduzcan posteriormente dentro de deflectores electrostáticos sobre los que actúan campos eléctricos y magnéticos con el fin de separar el isótopo de interés, en este caso el ^{14}C , que debe de cumplir con una relación energía/carga o momento/carga.

El objetivo de utilizar un acelerador es someter al haz de iones negativos a una diferencia de potencial hasta la terminal o *stripper* y usar nuevamente esa diferencia de potencial para acelerar a los iones, ahora positivos, hasta la salida del acelerador que vuelve a estar en potencial cero, justo como a la entrada. Es así como el haz alcanza energías de MeV, lo cual nos asegura tener medidas factibles en el detector final. Otra tarea del acelerador es llevar a cabo el proceso denominado *stripping*, que consiste en desprender electrones de los iones y romper las moléculas que tengan una masa igual a la del isótopo que se está estudiando.

En la zona de alta energía se continúa con el aislamiento del radioisótopo y se coloca un detector de ionización gaseosa para la medición final de ^{14}C y dos cámaras de Faraday que recogen la corriente de ^{12}C y ^{13}C . De esta forma se puede saber la relación isotópica que se busca, ya sea $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$.

Esta técnica es tan sensible que nos permite detectar cocientes isotópicos del orden de 10^{-15} .

Las mediciones de ^{14}C con EMA no se ven afectadas por la baja actividad específica o por las bajas energías de los electrones ya que en ella se determinan las relaciones isotópicas $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ en las muestras respecto a las relaciones en una muestra estándar.

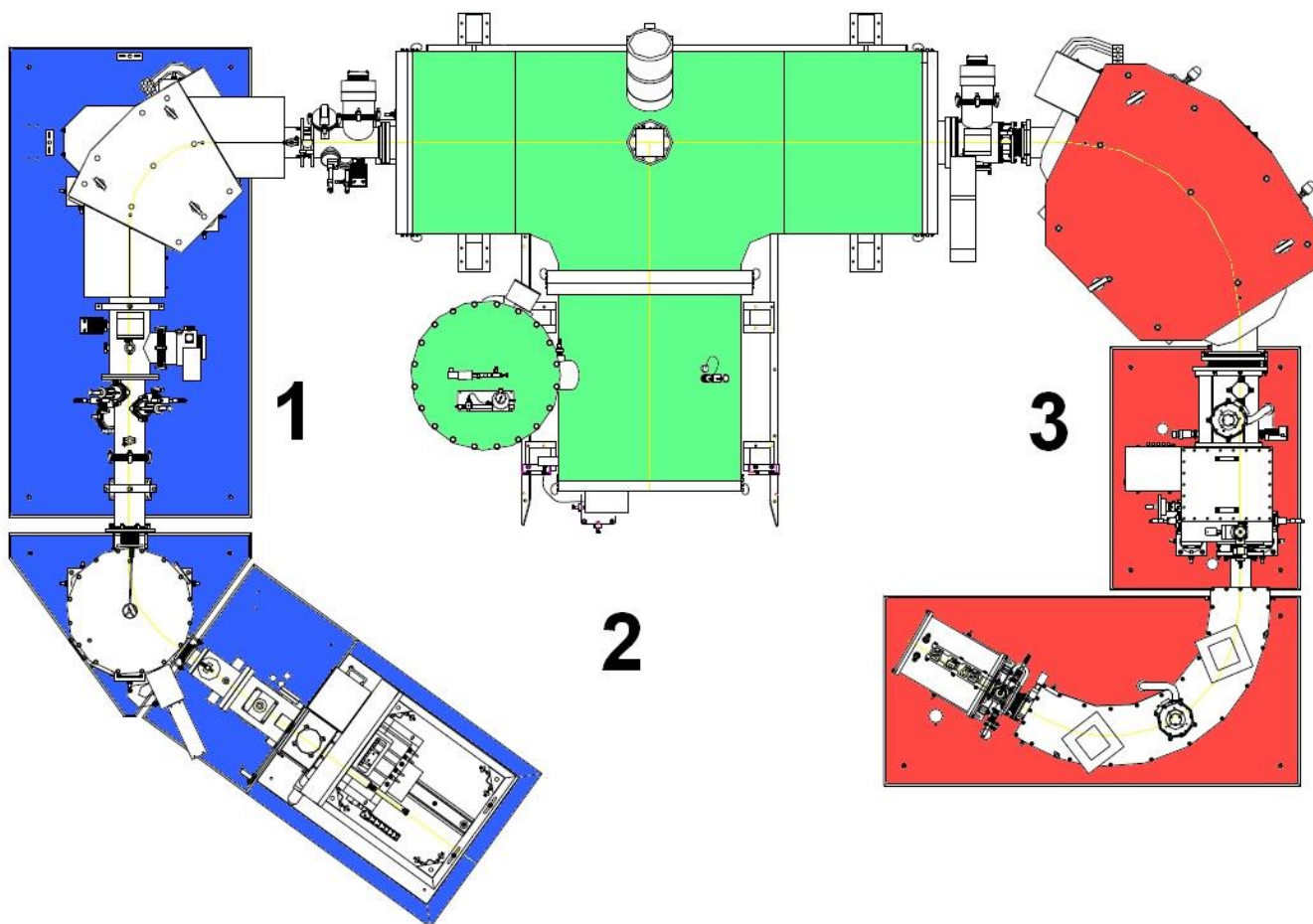


Figura 6: Diagrama del LEMA

Este es un diagrama general de la instalación del Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores en el Instituto de Física de la UNAM en el cual se identifican las siguientes secciones:

1. Inyector Bouncer
2. Acelerador
3. Espectrómetro de Masas de Alta energía

Con el análisis de EMA se obtienen valores de ^{14}C de las muestras que se analizaron, los estándares cuyas concentraciones son conocidas (NIST SRM 4990C ácido oxálico II (OXAI), materiales de referencia) y en blancos que no poseen ^{14}C (ácido ftálico). El valor promedio de los blancos se sustrae del de las muestras. Estos valores son normalizados al estándar OXA II. Posteriormente se realiza un análisis en el que se obtiene la Fracción de ^{14}C ($F^{14}\text{C}$), que es igual al porcentaje de radiocarbono en la muestra, mediante un programa desarrollado en el LEMA.

6. Resultados

6.1 Muestreo

En la **Tabla 3** se presentan las fechas y tiempo de muestreo en los diferentes sitios muestreados:

Tabla 3: Fechas y tiempo de muestreo

Clave	Sitio de Muestreo	Inicio de Muestreo	Termino de Muestreo	Tiempo de muestreo(min)
CU-1	Ciudad Universitaria	22/nov/2012 10:30	24/nov/2012 10:30	2880
CU-2	Ciudad Universitaria	24/nov/2012 10:45	26/nov/2012 10:25	2860
CU-3	Ciudad Universitaria	26/nov/2012 10:30	28/nov/2012 10:40	2890
CU-4	Ciudad Universitaria	28/nov/2012 10:50	30/nov/2012 10:27	2843
CU-5	Ciudad Universitaria	30/nov/2012 10:32	02/dic/2012 10:30	2878
CU-6	Ciudad Universitaria	02/dic/2012 10:30	03/dic/2012 10:30	1440
CU-7	Ciudad Universitaria	05/dic/2012 05:40	07/dic/2012 05:00	2840
I-01	Iztapalapa	19/nov/2012 10:30	21/nov/2012 10:30	2880
I-02	Iztapalapa	21/nov/2012 19:00	23/nov/2012 19:00	2880
I-03	Iztapalapa	23/nov/2012 19:00	26/nov/2012 19:00	4320
I-04	Iztapalapa	26/nov/2012 19:10	28/nov/2012 19:10	2880
I-05	Iztapalapa	28/nov/2012 19:20	30/nov/2012 19:20	2880
I-06	Iztapalapa	30/nov/2012 19:30	02/dic/2012 19:30	2880
I-07	Iztapalapa	02/dic/2012 19:40	04/dic/2012 19:40	2880

Clave	Sitio de Muestreo	Inicio de Muestreo	Termino de Muestreo	Tiempo de muestreo(min)
I-08	Iztapalapa	04/dic/2012 19:50	06/dic/2012 19:50	2880
T0-01	IMP	21/nov/2012 16:00	23/nov/2012 16:00	2880
T0-02	IMP	23/nov/2012 16:05	25/nov/2012 16:05	2880
T0-03	IMP	25/nov/2012 16:05	27/nov/2012 16:05	2880
T0-04	IMP	27/nov/2012 16:15	29/nov/2012 16:15	2880
T0-05	IMP	29/nov/2012/ 16:20	01/dic/2012 16:20	2880
T0-06	IMP	01/dic/2012 16:25	03/dic/2012 16:25	2880
T0-07	IMP	03/dic/2012 16:30	05/dic/2012 16:30	2880
C-1	Cuernavaca	24/nov/2012 16:30	26/nov/2012 16:56	2913
C-2	Cuernavaca	26/nov/2012 17:05	28/nov/2012 16:59	2868
C-3	Cuernavaca	28/nov/2012 17:07	30/nov/2012 17:05	2872
C-4	Cuernavaca	30/nov/2012 17:15	02/dic/2012 16:42	2849
C-5	Cuernavaca	02/dic/2012 16:51	04/dic/2012 16:50	2880
C-6	Cuernavaca	04/dic/2012 16:55	06/dic/2012 17:05	2880
C-7	Cuernavaca	06/dic/2012 17:15	08/dic/2012 10:00	2448
C-8	Cuernavaca	09/dic/2012 17:00	11/dic/2012 17:08	2892
C-9	Cuernavaca	11/dic/2012 17:12	13/dic/2012 16:55	2862
C-10	Cuernavaca	13/dic/2012 17:05	15/dic/2012 22:05	3180

Se puede apreciar que hubo un tiempo de muestreo consistente y similar en la mayoría de las muestras recolectadas durante el periodo de la campaña, por lo que se puede esperar que los

filtros contengan cantidades comparables de material particulado.

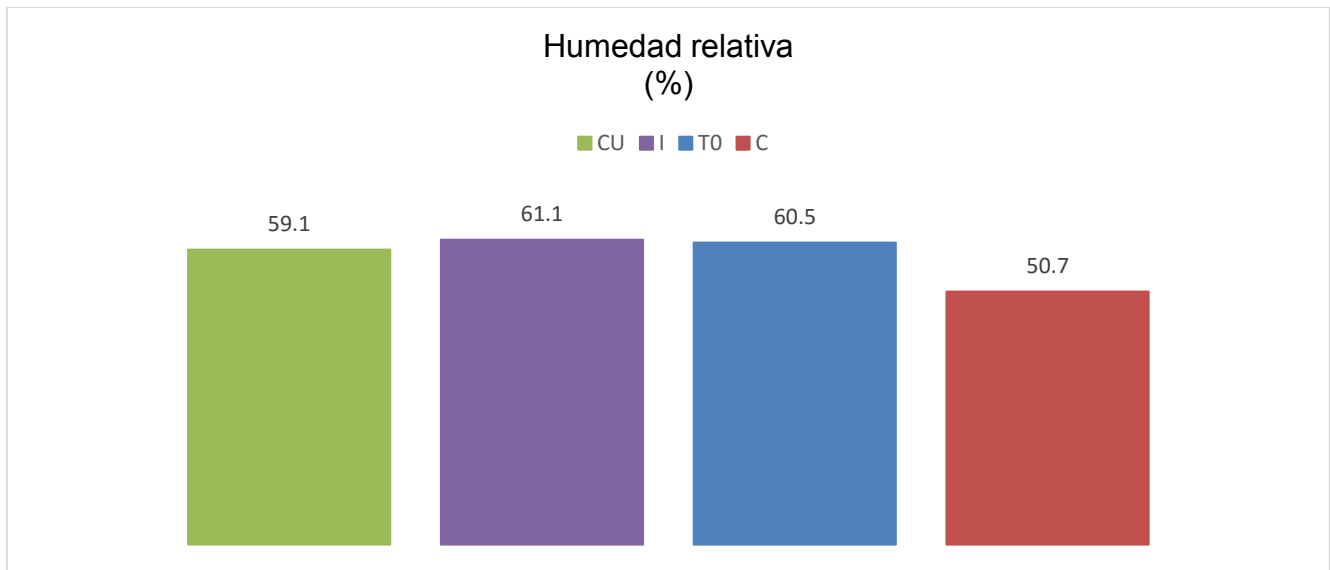
En la tabla 4 se presentan los datos meteorológicos correspondientes a las fechas en las que se realizó cada recolección de muestra de aerosoles:

Tabla 4: Datos Meteorológicos para los sitios de muestreo

Clave	Humedad Relativa (%)	Velocidad del Viento (m/s)	Temperatura promedio (°C)	Presión Barométrica (mmHg)
CU-1	58.21	2.37	22	591.82
CU-2	58.21	2.37	22	591.82
CU-3	58.54	3.87	23	586.74
CU-4	58.54	3.87	23	586.74
CU-5	58.54	3.87	23	586.74
CU-6	58.54	3.87	23	586.74
CU-7	63	2.07	22	591.82
I-01	63.24	2.57	23	586.74
I-02	63.24	2.57	23	586.74
I-03	63.24	2.57	23	586.74
I-04	63	2.07	22	591.82
I-05	63	2.07	22	591.82
I-06	45	2.36	23	594.36
I-07	63.85	1.45	22	596.9
I-08	63.85	1.45	22	596.9

Clave	Humedad Relativa (%)	Velocidad del Viento (m/s)	Temperatura promedio (°C)	Presión Barométrica (mmHg)
T₀-01	63.24	2.57	23	586.74
T₀-02	53.62	1.15	24	584.2
T₀-03	63	2.07	22	591.82
T₀-04	60.92	1.09	22	584.2
T₀-05	60.92	1.09	22	584.2
T₀-06	60.92	1.09	22	584.2
T₀-07	60.92	1.09	22	584.2
C-1	63	2.07	22	758.95
C-2	58.21	2.37	22	758.95
C-3	53.62	1.15	24	758.95
C-4	53.62	1.15	24	758.95
C-5	53.62	1.15	24	758.95
C-6	45	2.36	23	758.95
C-7	45	2.36	23	758.95
C-8	45	2.36	23	758.95
C-9	45	2.36	23	758.95
C-10	45	2.36	23	758.95

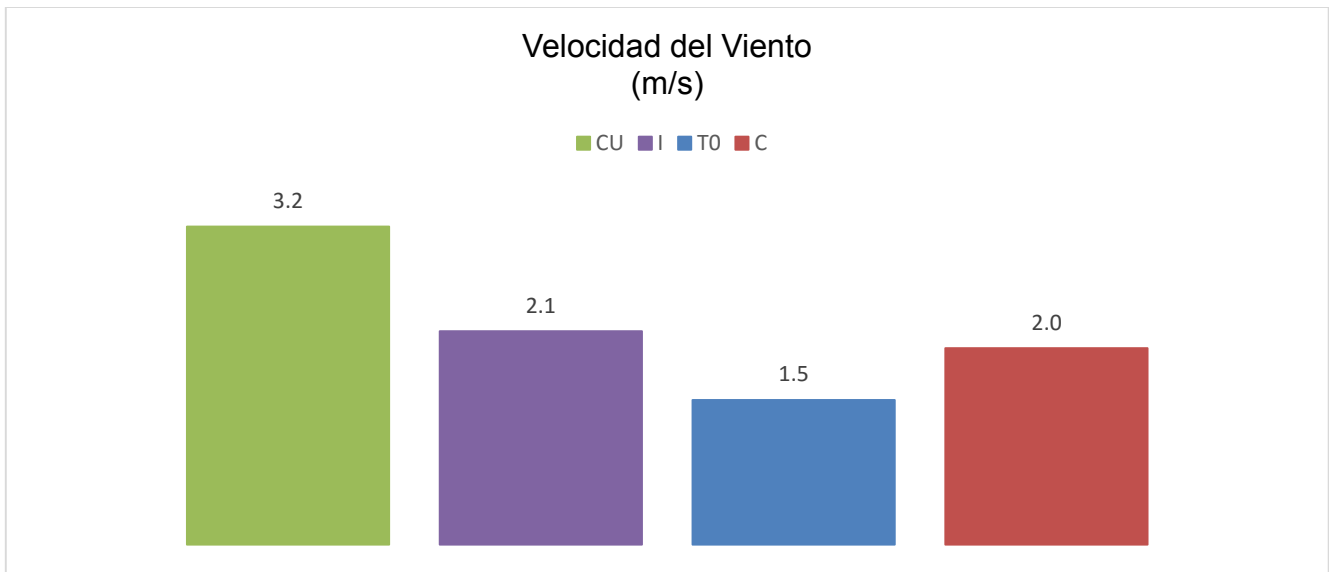
Los gráficos de humedad relativa (**Figura 7**), velocidad del viento (**Figura 8**), temperatura promedio (**Figura 9**) y de la presión barométrica (**Figura 10**) presentan las comparaciones de estos parámetros entre cada sitio de muestreo.



CU: Ciudad Universitaria; I: Iztapalapa; T₀: IMP; C: Cuernavaca

Figura 7: Humedad Relativa promedio

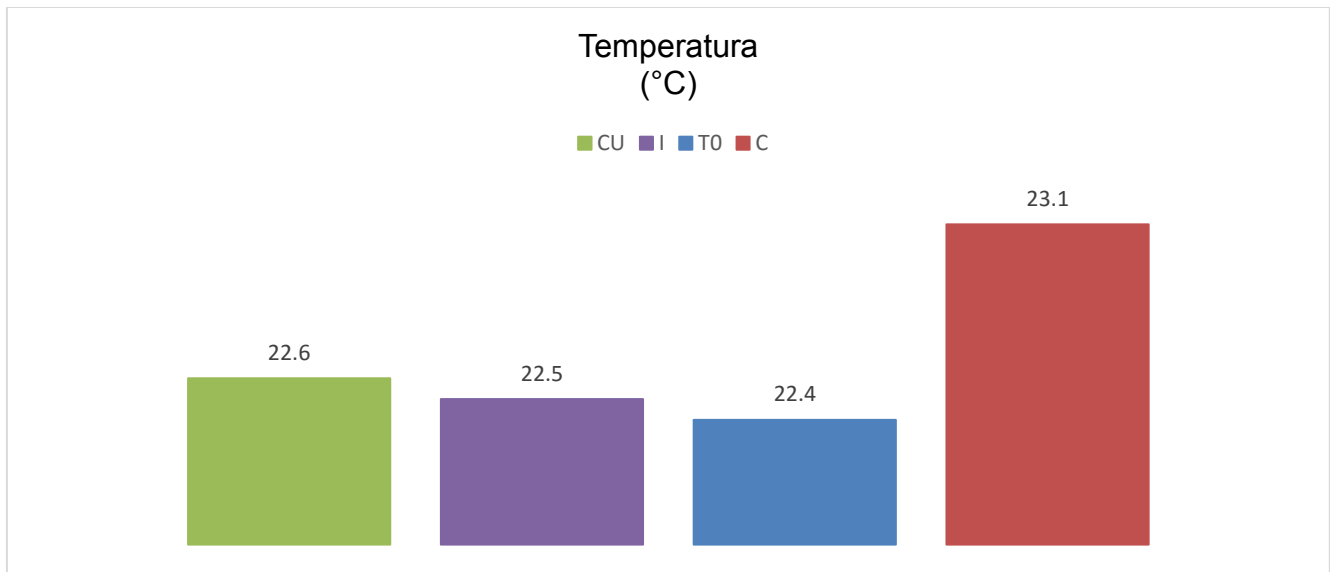
En la **Figura 7** se puede apreciar que la humedad es uniforme en los sitios de la Ciudad de México, así como una ligera variación a la baja en Cuernavaca debido a que es una zona más calurosa. CU presenta un máximo de 63 y un mínimo de 58.21; Iztapalapa un máximo de 63.85 y un mínimo de 45; T₀ un máximo de 63.24 y un mínimo de 53.62; Cuernavaca un máximo 63 y un mínimo de 45.



CU: Ciudad Universitaria; I: Iztapalapa; T₀: IMP; C: Cuernavaca

Figura 8: Velocidad del Viento promedio

Las velocidades del viento variaron relativamente poco a partir valor promedio, 2.2 m/s, entre +45.45 y -31.82 %. En CU con el valor de velocidad del viento más alto se puede esperar una mayor dispersión de partículas suspendidas, en T₀ la menor dispersión ya que tuvo el valor de velocidad del viento más bajo. CU presenta un máximo de 3.87 y un mínimo de 2.07; Iztapalapa un máximo de 2.57 y un mínimo de 1.45; T₀ un máximo de 2.57 y un mínimo de 1.09; Cuernavaca un máximo 2.37 y un mínimo de 1.15 m/s.

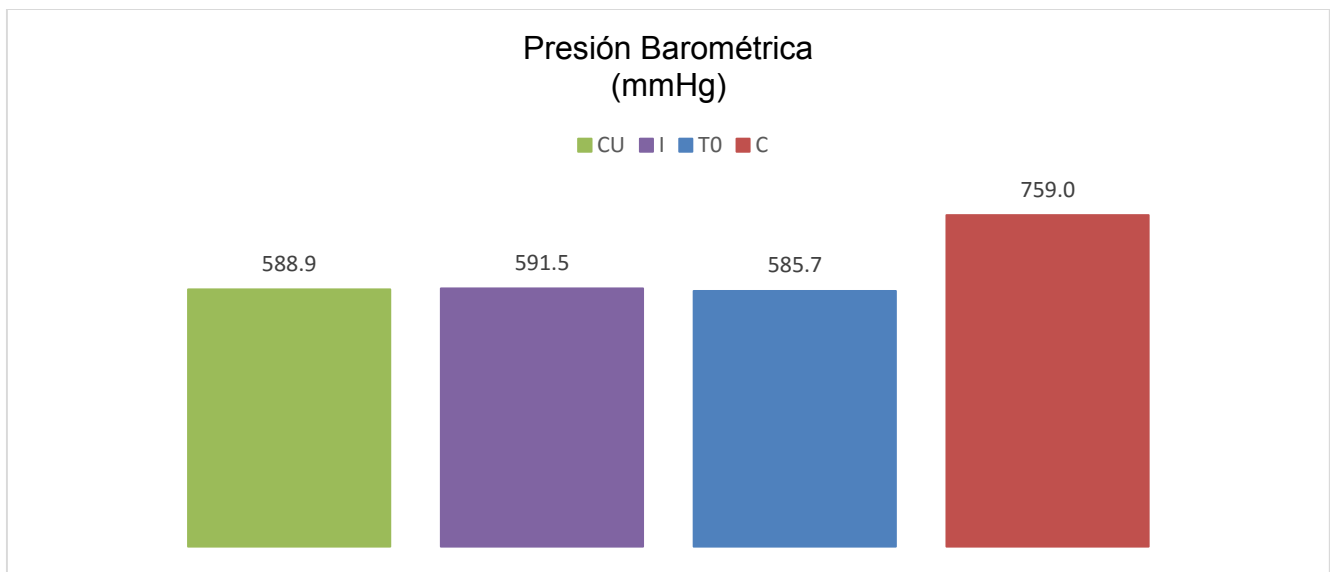


CU: Ciudad Universitaria; I: Iztapalapa; T₀: IMP; C: Cuernavaca

Figura 9: Temperatura promedio

En la **Figura 8** se observa que al igual que con la humedad relativa, la temperatura se mantiene prácticamente igual en la Ciudad de México. En Cuernavaca podemos observar una Temperatura promedio 0.5 °C, mayor que el sitio más cálido de la Ciudad de México (CU).

Además, CU presenta un máximo de 23 y un mínimo de 22; Iztapalapa un máximo de 23 y un mínimo de 22; T₀ un máximo de 24 y un mínimo de 22; Cuernavaca un máximo 24 y un mínimo de 22.



CU: Ciudad Universitaria; I: Iztapalapa; T₀: IMP; C: Cuernavaca

Figura 10: Presión barométrica

Siguiendo con las tendencias antes observadas, la Ciudad de México se comporta de formas muy similares en los diferentes sitios mientras que Cuernavaca se sale un poco de estos intervalos, en este caso es una zona que se encuentra a menor altura con respecto al nivel del mar y por lo tanto se espera una mayor presión barométrica como se ve reflejado en la **Figura 10**.

CU presenta un máximo de 591.82 y un mínimo de 586.74; Iztapalapa un máximo de 596.9 y un mínimo de 586.74; T₀ un máximo de 597.82 y un mínimo de 584.2; Cuernavaca presentó mediciones constantes de 758.85.

En ninguno de los días de muestreo se presentaron precipitaciones que pudieran afectar la recolección de muestras. En general se puede ver que los datos meteorológicos se comportaron de forma constante a través del muestreo en cada sitio.

En la **Tabla 5** se presentan las masas recolectadas en los filtros (p_c), que se calcularon restando el peso final del filtro (p_f) al peso inicial antes de la recolección (p_i) utilizando la siguiente ecuación:

$$p_c = p_f - p_i \quad (1)$$

Tabla 5: Masa Recolectada para cada sitio de muestreo

Clave	Masa Inicial (g)	Masa Final (g)	ΔMasa (g)	ΔMasa (mg)
CU-1	3.939	4.144	0.2044	204.4
CU-2	3.655	3.826	0.1708	170.8
CU-3	3.910	4.155	0.2455	245.5
CU-4	3.870	4.126	0.2558	255.8
CU-5	3.860	4.051	0.1907	190.7
CU-6	3.870	3.973	0.1028	102.8
CU-7	3.845	4.088	0.2430	243.0
I-01	3.670	3.950	0.2763	280.0
I-02	3.710	3.980	0.2788	278.8
I-03	3.630	4.050	0.4154	415.4
I-04	3.830	4.390	0.5581	558.1
I-05	3.860	4.190	0.3321	332.1
I-06	3.900	4.370	0.4688	468.8
I-07	3.890	4.330	0.4279	427.9
I-08	3.890	4.350	0.4559	455.9
T₀-01	3.960	4.170	0.2197	219.7
T₀-02	3.890	4.100	0.2070	207.0

Clave	Masa Inicial (g)	Masa Final (g)	ΔMasa (g)	ΔMasa (mg)
T₀-03	3.810	4.120	0.3101	310.1
T₀-04	3.860	4.290	0.4302	430.2
T₀-05	3.880	4.150	0.2701	270.1
T₀-06	3.900	4.160	0.2563	256.3
T₀-07	3.890	4.150	0.2615	261.5
C-1	3.818	3.949	0.1309	130.9
C-2	3.947	4.147	0.2002	200.2
C-3	3.827	3.972	0.1449	144.9
C-4	3.949	4.077	0.1285	128.5
C-5	3.970	4.070	0.0997	99.7
C-6	3.973	4.172	0.1988	198.8
C-7	3.957	4.072	0.1146	114.6
C-8	3.962	4.093	0.1308	130.8
C-9	3.945	4.065	0.1203	120.3
C-10	3.928	4.101	0.1731	173.1

Se pueden observar masas similares en todos los filtros, por lo que se considera un muestreo regular y sin alteraciones debido a las condiciones meteorológicas que se describieron con anterioridad.

Para determinar la concentración de partículas suspendidas en la muestra se utilizó la ecuación (2) y en la Tabla 6 se muestran los datos obtenidos:

$$C = M/V \quad (2)$$

Donde

V: Volumen de Aire Muestreado (m^3)

C: Concentración de PM_{10} (mg/m^3)

M: Masa Colectada (mg)

En la **Tabla 6** se presentan los resultados de la concentración de PM_{10} para los diferentes sitios de muestreo.

Tabla 6: Concentración de PM₁₀ para los diferentes sitios de muestreo

Clave	ΔMasa (mg)	Gasto Volumétrico de muestreo (m³/min)	Gasto Volumétrico de muestreo ajustado (m³/min)	Volumen de aire muestreado (m³)	Concentración (mg/m³)	Concentración de partículas suspendidas (μg/m³)
CU-1	204.4	1.19	1.85	5325.12	0.0384	38.38
CU-2	170.8	1.16	1.52	4378.87	0.0390	39.01
CU-3	245.5	1.16	1.78	5136.28	0.0478	47.80
CU-4	255.8	1.24	1.7	4908.50	0.0521	52.11
CU-5	190.7	1.28	1.83	5269.94	0.0362	36.19
CU-6	102.8	1.20	1.60	2303.01	0.0446	44.64
CU-7	243.0	1.21	1.88	5403.90	0.0450	44.97
I-01	280.0	1.17	1.74	5006.39	0.0559	55.93
I-02	278.8	1.17	1.57	4524.49	0.0616	61.62
I-03	415.4	1.17	1.63	7033.53	0.0591	59.06
I-04	558.1	1.18	1.59	4581.47	0.1218	121.82
I-05	332.1	1.11	1.47	4236.77	0.0784	78.39
I-06	468.8	1.16	1.82	5230.01	0.0896	89.64
I-07	427.9	1.16	1.50	4321.53	0.0990	99.02
I-08	455.9	1.19	1.59	4590.69	0.0993	99.31
T₀-01	219.7	1.17	1.52	4388.10	0.0501	50.07
T₀-02	207.0	1.18	1.60	4596.26	0.0450	45.04
T₀-03	310.1	1.32	1.82	5242.83	0.0591	59.15
T₀-04	430.2	1.13	1.71	4929.51	0.0873	87.27

Clave	ΔMasa (mg)	Gasto Volumétrico de muestreo (m³/min)	Gasto Volumétrico de muestreo ajustado (m³/min)	Volumen de aire muestreado (m³)	Concentración (mg/m³)	Concentración de partículas suspendidas (μg/m³)
T₀-05	270.1	1.14	1.5	4312.57	0.0626	62.63
T₀-06	256.3	1.12	1.49	4294.38	0.0597	59.68
T₀-07	261.5	1.14	1.47	4242.30	0.0616	61.64
C-1	130.9	1.17	1.49	4290.38	0.0305	30.51
C-2	200.2	1.18	1.43	4118.71	0.0486	48.61
C-3	144.9	1.18	1.70	4905.71	0.0295	29.54
C-4	128.5	1.18	1.48	4249.18	0.0302	30.24
C-5	99.7	1.17	1.42	4100.41	0.0243	24.31
C-6	198.8	1.16	1.7	4902.33	0.0406	40.55
C-7	114.6	1.16	1.47	5223.43	0.0219	21.93
C-8	130.8	1.16	1.40	4045.43	0.0323	32.33
C-9	120.3	1.16	1.45	4169.90	0.0288	28.85
C-10	173.1	1.18	1.43	4128.82	0.0419	41.92

Se encuentran concentraciones de PM₁₀ muy similares en todas las muestras tomadas en CU, con un promedio de 43.30 μg/m³, máximo en 52.11 μg/m³ y mínimo en 36.19 μg/m³; Iztapalapa cuenta con los valores más altos con un máximo de 121.82 μg/m³, mínimo de 55.93 μg/m³ y un promedio de 83.10 μg/m³; T₀ también presenta una concentración bastante uniforme en sus concentraciones de PM₁₀ con un promedio de 60.78 μg/m³, máximo de 87.27 μg/m³ y mínimo de 45.04 μg/m³; Cuernavaca presentó un promedio de 32.88 μg/m³, con máximo de

48.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y mínimo de 24.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Se registró el peso del filtro previo al muestreo, asimismo se calculó el área promedio de los filtros para determinar su peso por centímetro cuadrado. El área total del filtro es de 516.13 cm^2 , y el peso de cada filtro se registra en la **Tabla 7**.

El área del filtro en la que se depositó la muestra es de 428.02 cm^2 , por lo que se calculó el peso recolectado por cm^2 utilizando la ecuación (3):

$$\text{Peso por cm}^2 = \frac{\text{Masa recolectada}}{428.02 \text{ cm}^2} \quad (3)$$

Se recortaron áreas de 0.716 cm^2 para realizar el análisis posterior, por lo que es necesario conocer la masa depositada en esta área. Se pesó cada área recortada de muestra y se le restó el valor que tendría sin depósito de aerosoles.

$$\text{Depósito} = \text{Peso de la muestra con depósito} - \text{Peso de la muestra sin depósito} \quad (4)$$

Tabla 7: Depósito en la muestra

Clave	Peso Filtro completo s/d (mg)	Peso Muestra s/d (mg)	Peso/cm^2 s/d (mg/cm^2)	Peso por muestra c/d (mg)	Deposito (μg)
CU-01	3939.400	5.467	7.633	5.955	487.496
CU-02	3654.700	5.072	7.081	5.651	578.613
CU-03	3909.500	5.426	7.575	6.462	1036.492

Clave	Peso Filtro completo s/d (mg)	Peso Muestra s/d (mg)	Peso/cm² s/d (mg/cm²)	Peso por muestra c/d (mg)	Deposito (µg)
CU-04	3869.800	5.371	7.498	6.214	843.464
CU-05	3860.400	5.358	7.480	6.047	689.260
CU-06	3870.000	5.371	7.498	5.640	268.687
CU-07	3845.300	5.337	7.450	5.816	479.591
I-01	3679.300	5.106	7.129	5.960	853.598
I-02	3706.300	5.144	7.181	5.941	797.626
I-03	3636.800	5.047	7.046	6.102	1055.081
I-04	3957.500	5.492	7.668	6.388	895.876
I-05	3858.100	5.354	7.475	6.322	967.202
I-06	3902.800	5.416	7.562	6.138	721.540
I-07	3897.200	5.409	7.551	6.176	766.937
I-08	3890.100	5.399	7.537	6.123	724.416
T ₀ -01	3826.900	5.311	7.415	6.126	815.003
T ₀ -02	3893.200	5.403	7.543	6.540	1137.114
T ₀ -03	3812.500	5.291	7.387	6.028	737.237
T ₀ -04	3862.700	5.361	7.484	5.791	429.943
T ₀ -05	3880.400	5.385	7.518	5.837	451.985
T ₀ -06	3903.800	5.418	7.564	5.905	487.153
T ₀ -07	3893.200	5.403	7.543	5.859	455.989
C-01	3818.200	5.299	7.398	6.057	758.202
C-02	3947.100	5.478	7.648	6.234	755.934

Clave	Peso Filtro completo s/d (mg)	Peso Muestra s/d (mg)	Peso/cm² s/d (mg/cm²)	Peso por muestra c/d (mg)	Deposito (µg)
C-03	3827.100	5.311	7.415	6.150	838.975
C-04	3948.500	5.480	7.650	6.258	777.616
C-05	3970.400	5.510	7.693	6.200	689.973
C-06	3973.200	5.514	7.698	6.138	623.587
C-07	3957.300	5.492	7.667	6.246	754.028
C-08	3962.300	5.499	7.677	5.846	346.839
C-09	3944.500	5.474	7.642	6.759	1284.293
C-10	3928.300	5.452	7.611	6.064	612.401

s/d: sin depósito

c/d: con depósito

6.2 Grafitización

Se grafitizaron las muestras y se obtuvo su contenido de Carbono total (**Tabla 8**) en el analizador elemental del AGE 3.

Para homogenizar, sólo se analizaron siete muestras de cada sitio.

Tabla 8: Contenido de Carbono

Clave	% de C total Vario AGE 3	C total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CU-1	13.6	5.22
CU-2	10.8	4.21
CU-3	7.7	3.68
CU-4	11.46	5.97
CU-5	10.46	3.79
CU-6	18.1	8.08
CU-7	20.03	9.01
Prom.	13.16	5.71
I-01	9.2	5.15
I-02	11.28	6.95
I-03	10.47	6.18
I-04	19.9	24.24
I-05	7.5	5.88
I-06	21.5	19.27

Clave	% de C total Vario AGE 3	C total (µg/m³)
I-07	10.6	10.50
Prom.	12.92	11.17
T₀-01	10	5.01
T₀-02	9.37	4.22
T₀-03	6.9	4.08
T₀-04	18	15.71
T₀-05	20	12.53
T₀-06	21.3	12.71
T₀-07	25	15.41
Prom.	15.80	9.95
C-1	8.31	2.53
C-2	9.74	4.73
C-3	8.05	2.38
C-4	6.6	2.00
C-5	5.75	1.40
C-6	11.05	4.48
C-7	8.34	1.83
Prom.	8.26	2.76

$$C_{total} = \frac{\text{Conc.de partículas suspendidas} * C_{total}}{100} \quad (5)$$

6.3 Preparación de muestras pequeñas (menores a 1 mg)

Se realizó un análisis para determinar si el método de grafitización empleado es viable en muestras con masas pequeñas (menores a 1 mg), ya que el método está estandarizado para masas de (1 mg de carbono).

6.3.1 Metodología

Para cuantificar el rendimiento obtenido en el AGE 3 se obtuvo una serie de muestras de grafito de distintos tamaños, desde 50 μg hasta 1 mg, del estándar OXA II. La eliminación de agua es un paso crucial al preparar las muestras, el rendimiento de la combustión y grafitización se probó utilizando tres métodos de eliminación de agua; enfriado de Peltier por aire (0 °C), enfriado de Peltier por agua (-25 °C) y mediante absorción química con Perclorato de magnesio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$). Se sometieron las muestras a reducción en reactores a 580 °C durante 140 minutos (para muestras grandes y pequeñas) en presencia de H_2 ($\text{PH}_2/\text{PCO}_2 = 2.3$).

En la figura 10 se muestra la grafitización de muestras de varios tamaños con dos de los tres métodos de retención del agua producida en la reacción: con $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y por enfriado de Peltier por aire. Puede verse que aún en muestras de 50 μg se presenta la conversión de CO_2 en grafito.

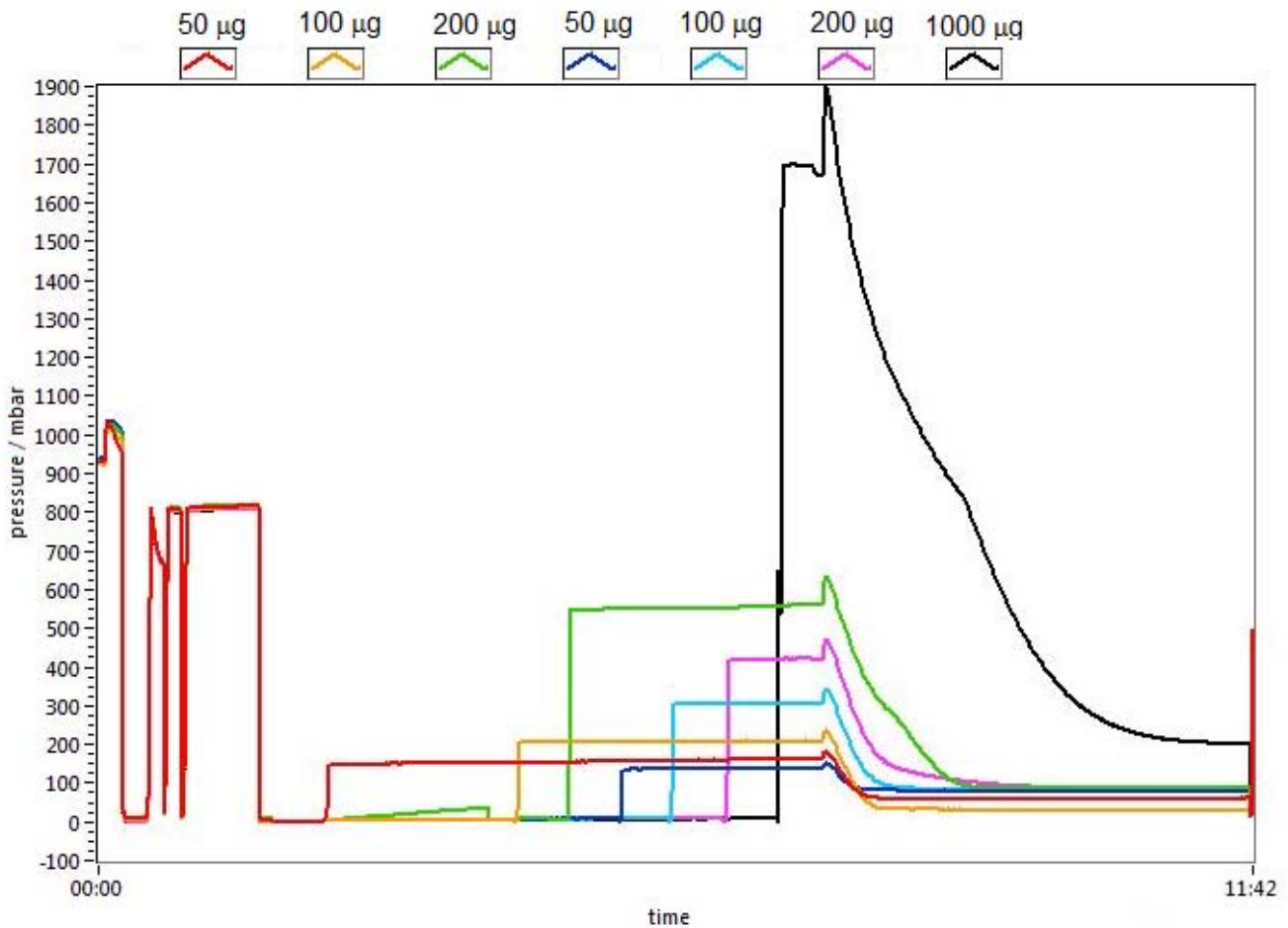


Figura 11: Proceso de grafritización

En la **Figura 11** se muestra el proceso de grafritización de CO₂ del estándar OXAll en muestras de 50, 100 y 200 µg y 1 mg. Para retener el agua de la reacción se usó Mg(ClO₄)₂ y un enfriador tipo *Peltier*.

Se comparó el desempeño del AGE 3 con tres métodos de retención del agua producida durante la grafritización de los estándares y blancos (OXA II) (**Tabla 9**). El desempeño se midió a través de la corriente del ¹²C en el EMA. Las corrientes más altas se obtuvieron reteniendo el agua con Mg(ClO₄)₂ y congelándola con un *Peltier* enfriado por agua. Se optó por trabajar con el primer método.

Tabla 9: Desempeño de retención de agua

Masa promedio de carbono (μg)	Trampa de agua	Corriente de ^{12}C (μA)	n
71	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	1.3 ± 0.2	4
70	Agua	1.2 ± 0.2	4
67	Aire	0.8 ± 0.2	6
122	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	1.6 ± 0.9	2
117	Agua	1.7 ± 0.6	2
117	Aire	1.2 ± 0.4	3

n: número de filtros analizados

Corriente de ^{12}C en el sistema EMA: promedio de 20 mediciones, una sola medición corresponde a 10 ciclos de 30 segundos.

Se calculó el rendimiento de grafito utilizando $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ para absorber el agua. En la **Tabla 10** se muestran los rendimientos utilizando distintas concentraciones de carbono. Los rendimientos obtenidos se consideraron aceptables aún en muestras de masa pequeña ya que los rendimientos son altos ($> 79\%$) en comparación con el tamaño de la muestra y las desviaciones estándar son pequeñas (máxima de 7 y mínima de 2).

Para la determinación del rendimiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$Rendimiento = \frac{((P)(CO_2+H_2))_{inicial} - ((P)(CO_2+H_2))_{final}}{(3P)(CO_2)_{inicial}} \quad (6)$$

Donde:

P: presión en los reactores

3CO₂: presión teórica de una reacción al 100% (PH₂/PCO₂=2.3)

Tabla 10: Rendimiento de grafito

n	Masa de carbono (µg)	DE	Rendimiento (%)	DE
2	55	6	80	3
3	70	4	79	3
3	100	2	87	7
2	130	2	93	5
2	180	8	92	2
2	200	4	90	4
4	245	6	89	4
3	272	8	82	4
7	670	5	92	2

DE: Desviación estándar

Como se puede observar en la Tabla 10, los rendimientos obtenidos como resultado son suficientes para considerar que el método es apto para grafitizar las muestras de aerosoles que se recolectaron durante esta campaña.

6.4 Espectrometría de Masas con Aceleradores

Se determinó la fracción de ^{14}C ($F^{14}\text{C}$) del material blanco (ácido ftálico: $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) a diferentes masas de carbono, consultar la **Tabla 11** y en las muestras de aerosol por duplicado para estudiar su reproducibilidad (**Tabla 12**)

Tabla 11: $F^{14}\text{C}$ del material blanco a diferentes masas de carbón

n	Masa de carbono (μg)	$F^{14}\text{C}$ grafito	Error (%)
2	100	0.0034	10
2	250	0.0025	11
2	400	0.0014	11

En esta tabla se puede apreciar que al aumentar la masa de carbono en la muestra se presenta una disminución en el límite de detección (de 0.034 a 0.0014 conforme aumente la masa. Por ello es deseable, en la medida de lo posible, realizar las mediciones de ^{14}C en muestras pequeñas, menores a 1 mg; es decir, la precisión de los resultados aumenta conforme disminuye la masa de la muestra.

Tabla 12: Determinación de F ¹⁴C de filtros duplicados de aerosol

Id. de la Muestra	F¹⁴C Grafito	Peso (µg de C)
A.1.1	0.18 ±0.02	67
A.1.2	0.19 ±0.02	116
B.1.1	0.44 ±0.01	102
B.1.2	0.44 ±0.01	100
C.1.1	0.58 ±0.01	101
C.1.2	0.57 ±0.01	97
D.1.1	0.82 ±0.01	117
D.1.2	0.81 ±0.01	126

Para validar los resultados obtenidos en el LEMA, se determinaron varias muestras de aerosoles de distintas masas tanto en el LEMA como en el ETH en Suiza. Los resultados se muestran en la **Tabla 13** y en la **Figura 12**.

Tabla 13: Comparación de los valores de F ¹⁴C de filtros analizados en el ETH de Zúrich y en el LEMA.

Id. de la Muestra	F¹⁴C LEMA	F¹⁴C ETH
001	0.63	0.60
002	0.63	0.66
003	0.62	0.64
004	0.66	0.68
005	0.64	0.65
006	0.40	0.39
007	0.46	0.41
008	0.52	0.48
009	0.44	0.44
010	0.48	0.44
011	0.46	0.43
012	0.41	0.40

Se obtuvo una pendiente de 1.16, tomando en cuenta que se trata de muestras pequeñas, esto indica que los valores obtenidos en los dos laboratorios, son razonablemente comparables. Este ejercicio nos sirve como una validación del método que se empleó durante la campaña.

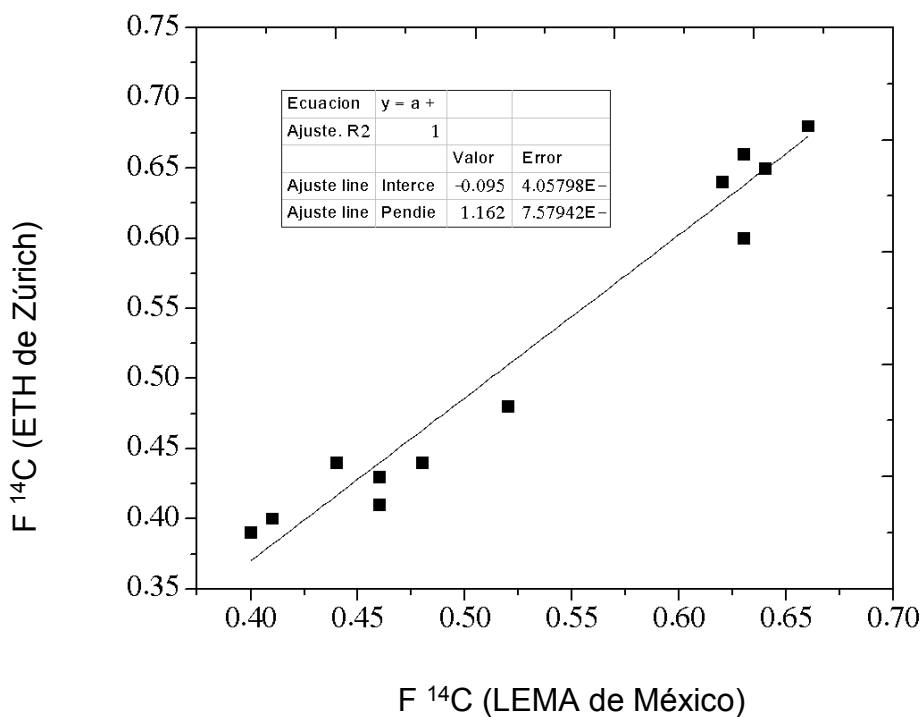


Figura 12: Comparación de ¹⁴C entre ETH y LEMA

En la **Figura 13** se muestra la fracción de ^{14}C ($F^{14}\text{C}$) para distintas masas del estándar OXA III.

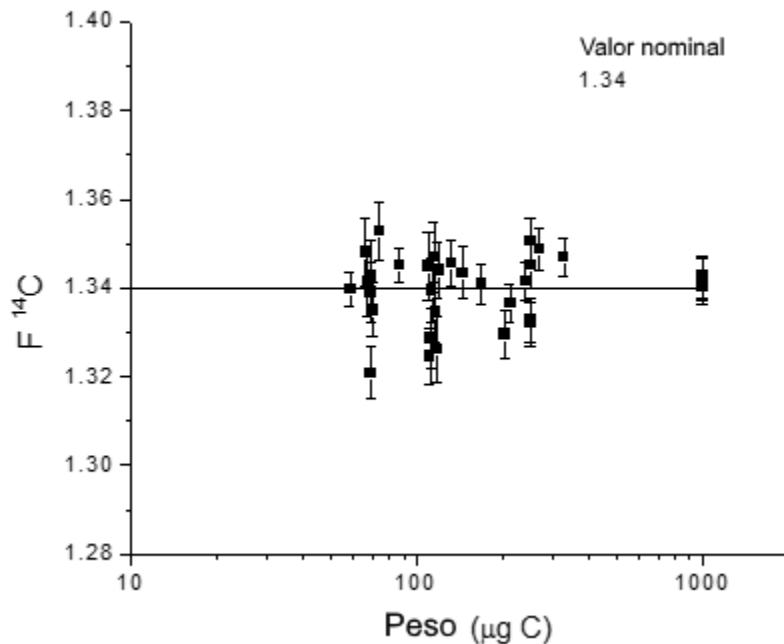


Figura 13: Fracción de carbono moderno para OXA II

Se obtuvieron mayores corrientes al eliminar agua de los *Peltiers* enfriados por agua ($-25\text{ }^\circ\text{C}$) o con $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. El rendimiento de grafito fue de aproximadamente 80% para muestras de 50 μg y ligeramente mayor para las muestras con mayor masa.

Los resultados obtenidos son similares al valor nominal, con respecto al tamaño de la muestra. Por lo que se puede concluir que se pueden preparar y grafitizar muestras en el AGE 3 y realizar el análisis EMA de ^{14}C de muestras con masa pequeña ($< 50\ \mu\text{g C}$) con un buen factor

de recuperación de carbono (mayor al 80%) ya que el grafito con $F^{14}\text{C}$ es similar al valor nominal estándar.

De forma posterior se realizó la determinación de $F^{14}\text{C}$ en aerosoles atmosféricos de tres sitios en la Cd. de México y Cuernavaca, los resultados se muestran en la **Tabla 14**. Al realizarla y al analizar los datos pudimos determinar la concentración de ^{14}C en las muestras grafitizadas. Se determinó la concentración de ^{14}C de todos los sitios.

El método de Espectrometría de masas cuenta el número de átomos de ^{14}C (Cuentas de ^{14}C), calcula la relación de este número con la cantidad total de Carbono para obtener la concentración de ^{14}C como “Fracción de ^{14}C ”.

En la **Tabla 14** se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 14: Valores de incertidumbre para la determinación de F¹⁴C en los sitios de muestreo

Clave	Fecha	F¹⁴C	Incertidumbre σ
CU-01	22/11/2012	0.417	0.008
CU-02	24/11/2012	0.460	0.009
CU-03	26/11/2012	0.388	0.001
CU-04	28/11/2012	0.440	0.005
CU-05	30/11/2012	0.473	0.006
CU-06	02/12/2012	0.500	0.011
CU-07	05/12/2012	0.410	0.009
F¹⁴C Promedio		0.441	
I-01	19/11/2012	0.470	0.009
I-02	21/11/2012	0.500	0.016
I-03	23/11/2012	0.560	0.018
I-04	26/11/2012	0.510	0.009
I-05	28/11/2012	0.530	0.009
I-06	30/11/2012	0.545	0.006
I-07	02/12/2012	0.530	0.018
I-08	04/12/2012	0.550	0.011
F¹⁴C Promedio		0.524	
T0-01	21/11/2012	0.389	0.004
T0-02	23/11/2012	0.410	0.004

Clave	Fecha	F¹⁴C	Incertidumbre σ
T0-03	25/11/2012	0.480	0.006
T0-04	27/11/2012	0.438	0.004
T0-05	29/11/2012	0.439	0.004
T0-06	01/12/2012	0.436	0.004
T0-07	03/12/2012	0.401	0.003
F¹⁴C Promedio		0.427	
C-01	24/11/2012	0.666	0.005
C-02	26/11/2012	0.660	0.004
C-03	28/11/2012	0.664	0.004
C-04	30/11/2012	0.687	0.005
C-05	02/12/2012	0.654	0.005
C-06	04/12/2012	0.656	0.004
C-07	06/12/2012	0.671	0.004
F¹⁴C Promedio		0.665	

La **Figura 14** muestra el comportamiento de ^{14}C en cada uno de los sitios muestreados.

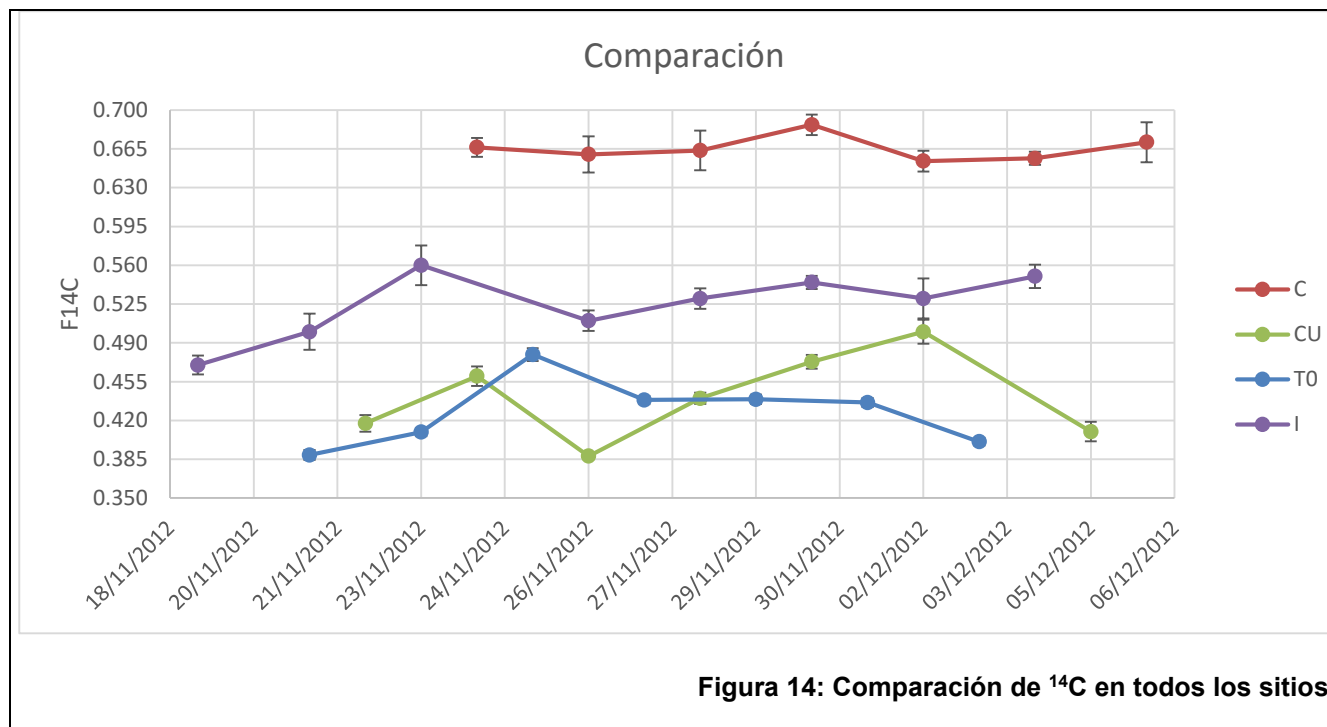


Figura 14: Comparación de ^{14}C en todos los sitios

Al observar los resultados obtenidos en la figura anterior, se observa con claridad que los valores de $F^{14}\text{C}$ para C son mayores que para cualquier sitio en la Zona Metropolitana del Valle de México. En promedio, Cuernavaca tiene una $F^{14}\text{C}$ de 0.665, esto indica que en este sitio hay una mayor contribución de carbono de origen contemporáneo, dicho de otra forma, existe una menor contribución de carbono fósil en la quema de combustibles.

Por otro lado se observa que todos los sitios de la Ciudad de México tienen una $F^{14}\text{C}$ menor a 0.6, en este caso indica que está presente una contribución mayor de carbono de origen fósil en las actividades de quema de combustibles.

Los datos meteorológicos en los sitios de la Zona Metropolitana del Valle de México no presentan una relación evidente con el contenido de $F^{14}\text{C}$, CU fue el sitio con un velocidad del

viento mayor (3.18 m/s en promedio) y presenta en promedio una $F^{14}C$ de 0.441, en segundo lugar está Iztapalapa con una velocidad promedio del viento 2.14 m/s y con $F^{14}C$ de 0.524, por último, T_0 con 1.45 m/s de velocidad del viento promedio y con una $F^{14}C$ de 0.427.

Además, se puede observar que estos tres sitios son independientes entre sí, especialmente el sitio de Iztapalapa. Éste sitio se encuentra aislado de las corrientes de aire provenientes del noreste, en cambio CU y T_0 están en la misma trayectoria de los vientos que vienen del norte de la ciudad. Iztapalapa recibe vientos de direcciones diferentes, más hacia el noreste.

Los valores más grandes de $F^{14}C$ indican un mayor aporte de biomasa que puede tener su origen en un mayor uso de maderas para cocinar alimentos en la zona de Iztapalapa, mientras que los otros dos sitios (CU y T_0) tienen actividades más urbanizadas que involucran más quema de combustibles fósiles, lo que da como resultado que reciban más CO_2 de origen fósil por los vientos que vienen de la zona industrial y en donde hay más tránsito de transporte pesado y que utiliza diésel.

En el estudio MILAGRO se realizó una determinación de la concentración de ^{14}C en el sitio T_0 que tuvo valores de $F^{14}C$ en el intervalo de 0.42 a 0.75 con un promedio de 0.60. Estos valores son mayores a los que se obtuvieron en este estudio, probablemente debido a que en marzo se presenta la temporada de incendios forestales, quema de biomasa, lo que se traduce como un aumento en el contenido de ^{14}C .

En este caso los resultados no se pueden comparar de forma directa debido a que se realizaron en estaciones del año diferentes, durante el proyecto MILAGRO se presentaron lluvias y la

temperatura fue más elevada, además de la temporada de incendios que antes se mencionó, mientras que durante la campaña de 2012 fue una época fría sin precipitaciones.

7 Conclusiones

Se determinó que el contenido de ^{14}C es menor en los tres sitios ubicados en la Ciudad de México, lo cual se espera por ser una zona altamente urbanizada y con actividades antropogénicas que involucran la quema de combustibles fósiles, mientras que Cuernavaca es una zona con menos actividades de este tipo. Éste último se puede considerar como un sitio de control debido a que la contribución de carbono fósil es bajo de forma relativa.

Se encontró que dentro de la Zona Metropolitana del Valle de México los sitios se comportan de forma independiente, la concentración de ^{14}C está claramente relacionada a las actividades propias de la zona y se ve afectada por la meteorología del sitio, en mayor parte por la dispersión de partículas producto de la velocidad del viento.

Por otro lado se demostró que se pudo poner en marcha un sistema de muestreo de PM con resultados consistentes y comparables a los obtenidos en el ETH de Zúrich que tiene más de 30 años de experiencia en la espectrometría de masas con aceleradores. En el esquema implementado, se demostró que es posible trabajar con muestras de masa pequeña (hasta de $50\ \mu\text{g}$), dentro del analizador elemental, en donde se grafitizan con un buen rendimiento y que al final se puede utilizar el método para los fines planteados.

8 Referencias

- [1] Pope, C., D. Bates, D., M. Raizenne, M. Environ. Health. Perspect. 103, (1995), 472-480.
- [2] Dockery, D., C. Pope. Rev Public Health 15, (1994), 107-132
- [3] Watson, J. G., J. Air Waste Manag. 52, (2002), (6), 628–713.
- [4] Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: “Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of 30 Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007.
- [5] Zambrano García, A., Medina Coyotzin, C., Rojas Amaro, A., López Veneroni, D., Chang Martínez, L., Sosa Iglesias, G. Atmos. Chem. Phys., 9, (2009), 6479-6494.
- [6] M. A. Martínez-Carrillo, C. Solís, E. Andrade, K. Isaac-Olivé, M. Rocha, G. Murillo, Rosa Icela Beltrán-Hernández y C.A. Lucho-Constantino, Microchemical Journal 96, (2010), 386–390.
- [7] Blanchard, C. Spatial and temporal characterization of particulate matter. NARSTO. 2004. Particulate Matter Assessment for Policy Makers: A NARSTO Assessment. P. McMurry,

M. Shepherd, and J. Vickery, eds. Cambridge University Press, Cambridge, England.
ISBN 0 52 184287 5.

- [8] Vega, E., G. Sanchez, E. Ortiz, M. Ruiz, J. Chow, J. Watson, S. Edgerton. *The Science of the Total Environment*. 287, (2002), 167-176.
- [9] Chow J., J. G. Watson, S. A. Edgerton, E. Vega, E. Ortiz E. *The Journal of the Air & Waste Management Association*. 52, (2002), 423-434.
- [10] Chow J., J. Watson J. *Energy & Fuels* 16, (2002), 222-260.
- [11] Molina L. T., S. Madronich, J. S. Gaffney, E. Apel, B. de Foy, J. Fast, R. Ferrare, S. Herndon, J. L. Jimenez, B. Lamb, A. S. Osornio-Vargas, P. Russell, J. J. Schauer, P. S. Stevens, M. Zavala. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10, (2010), 7819-7983.
- [12] Fine, P. M., G. R. Cass, B. R. T. Simoneit. *Environ, Sci, Technol.* 35, (2001), 2665-2675.
- [13] Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T Simoneit, *Environ, Sci, Technol* 35, (2001), 1716-1728.
- [14] Wang T., A. Ding, J. Gao, W. S. Wu. *Geophys. Res. Lett.* 33, (2006), L21806.
- [15] N:A. Marley y cols., *The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009.

- [16] <http://www.tutiempo.net/clima> (consultado el 26 de diciembre de 2015)
- [17] Elizabeth Vega, Silvia Eidels, Hugo Ruiz, Diego López-Veneroni, Gustavo Sosa, Eugenio Gonzalez, Jorge Gasca, Virginia Mora, Elizabeth Reyes, Gabriela Sánchez-Reyna, Rafael Villaseñor, Judith C. Chow, John G. Watson, Silvia A. Edgerton. *Particulate Air Pollution in Mexico City: A Detailed View*. Aerosol and Air Quality Research, vol. 10, páginas 193–211, 2010.
- [18] Joël Bourquin, *AGE 3 user manual v3.0pre*, ETH Zurich, 2013
- [19] Elementar Analysensysteme GmbH, *CHNOS Elemental Analyzer: vario MICRO, Operating Instructions Manual*.
- [20] Tisch Environmental, Inc., *Operations Manual: TE-600 Series, PM10*, 2010
- [21] Aarón Ruiz Gómez, *Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS): Aplicación a la Datación por Radiocarbono*.
Tomado de:
http://isagoge.atspace.com/documentos/Archivo_isagoge2/ESPECTROMETRIA_DE_MASAS_CON_ACCELERADORES.pdf
Consultado el 29 de diciembre de 2015
- [22] Adam Voiland, *Aerosols: Tiny Particles, Big Impact*, NASA Earth Observatory, 2010

[23] S. Szidat, *Radiocarbon Analysis of Carbonaceous Aerosols: Recent Developments*, Young Academics in Switzerland Part II, Chimia, 2009.