

CAPÍTULO 5

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA

5.1. MÉTODOS DE MEDIDA EN CONTÍNUO

Los gases contaminantes presentes en aire ambiente sometidos a control por legislación en nuestro país, como resultado de transposiciones europeas, son el dióxido de azufre, el dióxido de nitrógeno, el monóxido de carbono, el ozono y el benceno.

En los últimos 15 años se ha producido un notable desarrollo de los sensores electroópticos y su aplicación a la medida de estos y otros gases, utilizando sus propiedades de absorción y emisión de luz. El aire muestreado entra en una cámara de reacción donde, ya sea por una propiedad óptica del gas que pueda medirse directamente o por una reacción química que produzca quimioluminiscencia o luz fluorescente, se mide esta luz por medio de un detector que produce una señal eléctrica proporcional a la concentración del contaminante muestreado.

El desarrollo paralelo de la electrónica en el procesado de las señales eléctricas generadas en estos sensores y de la automatización de procesos, han permitido la aparición de analizadores automáticos para la medida en continuo de la concentración de aire de los principales gases contaminantes inorgánicos, desplazando a los métodos tradicionales químicos de concentración de muestra y análisis posterior en laboratorio. Algunas de estas técnicas electro-ópticas ya han sido adoptadas como métodos de referencia para la medida de gases en aire ambiente, como es el caso de la quimioluminiscencia para óxidos de nitrógeno (NO_x) y la fotometría-UV para ozono.

Conceptualmente, la medida en continuo de gases contaminantes implica tres etapas: el muestreo, la técnica de medida implementada en el analizador y la recogida de la señal. La más importante es la etapa de medida, aunque las otras dos, si no se toman algunas precauciones, pueden ser importantes fuentes de error. El mantenimiento y la calibración periódica del analizador son también operaciones básicas para asegurar la calidad analítica de las medidas de concentración realizada.

El método de referencia de determinación de ozono troposférico según la Directiva 1992/72/CEE sobre contaminación atmosférica por ozono del Consejo de Europa (Real Decreto 1494/1995 de 8 de septiembre), es el método de absorción de radiación ultravioleta.

El método de referencia para la determinación de NO_x según la Directiva 1999/30/CEE traspuesto a nuestro ordenamiento jurídico interno como RD 1073/2002 del 18 de Octubre, es el método de quimioluminiscencia según la norma UNE-772-12-1993 equivalente a la norma ISO 7996:1985, tal y como ya aparecía en el RD 717/1987 sobre medida de NO_x y plomo en atmósfera (Ciemat (2002)).

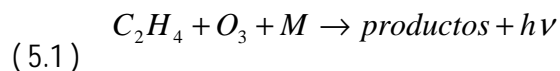
5.1.1. MEDIDA EN CONTINUO DE OZONO

Existen dos métodos en continuo de medida de ozono troposférico:

- Quimioluminiscencia en fase gas
- Fotometría ultravioleta

5.1.1.1. Quimioluminiscencia en fase gas

La quimioluminiscencia es una de las técnicas que existen para la medida continua de ozono en aire ambiente, y se basa en la detección de fotones producidos en la reacción exotérmica entre etileno y ozono:



La intensidad de la emisión de luz quimioluminiscente (350-550nm) es proporcional a la concentración de ozono de la muestra en aire siempre que el etileno esté en exceso. Otras olefinas alifáticas dan también quimioluminiscencia con ozono, a bajas presiones. La ventaja del sistema etileno-ozono es que a presiones cercanas a la atmosférica la emisión quimioluminiscente que se produce es fácilmente detectable, lo que permite simplificar el sistema de captación de muestra.

Los flujos regulados de aire de muestra y etileno se mezclan en la cámara de reacción donde los fotones producidos son detectados por un tubo fotomultiplicador, cuya fotocorriente de salida es posteriormente amplificada y procesada electrónicamente.

El método es adecuado para la medida de concentraciones de ozono en el rango de 0,001 a 100 ppm y la respuesta es lineal en este rango siempre que los flujos de muestra y de etileno se mantengan constantes. No existen interferencias conocidas, el tiempo de respuesta es del orden de 1 segundo y puede alcanzarse una precisión del 2% a 50 ppb de ozono (CIEMAT, 2002).

5.1.1.2. Fotometría ultravioleta

Este método utiliza para la medida continua de ozono la intensa banda de absorción que presenta este gas en la región ultravioleta del espectro cuyo máximo se sitúa muy cerca de la línea de emisión del mercurio en 254 nm.

Los analizadores automáticos actuales basados en esta técnica determina la concentración de ozono en aire a partir de la relación entre las intensidades de luz transmitidas secuencialmente, en la línea del espectro de 253,7 nm, por una muestra de aire ambiental filtrada de ozono (ciclo de referencia) y una muestra de aire ambiente (ciclo de medida), que llenan una cámara de absorción con una longitud de paso óptico entre 70 y 100 cm.

El conjunto lámpara UV-fotodetector asegura la monocromaticidad del sistema.

El filtro químico selectivo de ozono es un elemento crítico en estos analizadores, debido al carácter secuencial de la medida. La concentración de ozono se determina usando la ley de absorción de Lambert-Beer mediante un microprocesador incorporado.

Esta técnica presenta dos ventajas fundamentales con respecto a la quimioluminiscencia con etileno, como son una mayor estabilidad de las señales de cero y de gas y el no requerir reactivos químicos. No obstante, el método cuenta con algunas desventajas, por ejemplo mayor tiempo de respuesta (en torno a 30 segundos) y la posible interferencia de compuestos carbonílicos o aromáticos que absorben en la misma región del UV y que pueden quedar retenidos al filtrar el ozono en el ciclo de referencia, aunque normalmente las concentraciones de estos compuestos en aire son mucho menores que la del ozono. Es necesario efectuar una corrección por temperatura y presión del aire de muestra distintas a las de referencia (0°C y 1 atm). El límite de detección de esta técnica es de 1 ppb (CIEMAT, 2002).

5.1.2. MEDIDA EN CONTINUO DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)

La medida de los óxidos de nitrógeno en continuo se realiza con la técnica de la quimioluminiscencia, basado en la reacción con ozono en fase gas.

La rápida reacción en fase gas entre el NO y el Ozono produce moléculas excitadas de NO₂, las cuales pueden desexcitarse por dos caminos, emisión de luz (quimioluminiscencia) o relajación por colisiones con otras moléculas presentes (N₂, O₂, H₂O). En el primer caso la intensidad de luz emitida es proporcional a las concentraciones de ozono y NO_x a una presión determinada. Si uno de estos gases se encuentra en exceso, la emisión de luz es proporcional a la concentración del otro gas. La radiación de banda ancha emitida por las moléculas excitadas de NO₂ para longitudes de

onda mayores a 600 nm y centrada en 1200 nm, se detecta mediante un tubo fotomultiplicador sensible al rojo, con filtro ópticos para evitar el paso de radiación de longitud de onda menor a 600 nm, producida por reacciones de ozonólisis de otras moléculas presentes en aire, fundamentalmente alquenos.

La muestra de aire ambiental y una corriente de aire de ozono en exceso se mezcla en la cámara de reacción adyacente a la ventana del fotomultiplicador. La señal de salida del sistema es una tensión proporcional a la cantidad de NO que pasa por la cámara de reacción. La respuesta es lineal en un amplio rango (hasta 1000 ppm) y el límite de detección puede llegar a ser del orden de decenas de ppt, lo que se consigue minimizando por enfriamiento el ruido térmico del tubo fotomultiplicador.

La medida de la concentración de NO₂ mediante esta técnica es indirecta. Para su medida se descompone catalíticamente este gas a NO antes de la detección, obteniéndose de modo secuencial, si el analizador tienen una sola cámara o de modo continuo, si existen dos cámaras en paralelo, señales de NO y de NO_x (NO+NO₂) y por diferencia entre ellas la señal neta de NO₂.

Para obtener la reducción del NO₂ a NO se utilizan varios catalizadores:

- Acero inoxidable con alto contenido en carbón a 700°C; existe la posibilidad de oxidación de NH₃ a NO
- Molibdeno calentado a 300-400°C; es el sistema más ampliamente usado, aunque algunos estudios han mostrado que se descomponen otros compuestos de nitrógeno además del NO₂ (ácido nítrico, pentóxido de dinitrógeno, nitrito, nitratos y nitratos orgánicos)
- Oro calentado a 300 °C en corriente de CO (0,3%); este sistema convierte todos los compuestos de NO_y (nitrato de peroxiacetilo, HNO₃, HNO₂ y alquil-nitratos) a NO.

Los más recientes analizadores comerciales que implementan esta técnica tienen un límite de detección y una precisión de 0,5 ppb y una linealidad de +/- 1% del fondo de escala, para un tiempo promedio de la señal de 60 sg (CIEMAT, 2002)

5.2. MÉTODOS DE MEDICIÓN PASIVOS

Una técnica alternativa al uso de medidores en continuo, son los captadores o permeadores pasivos, que se han empleado para medir contaminantes como el SO₂ y el NO₂ (Krochmal and Kalina, 1997).

Estos dispositivos de toma de muestra, generalmente con forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición durante un apropiado periodo de muestreo, que varía desde un par de horas hasta un mes, la muestra regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y después se analiza cuantitativamente.

Los resúmenes del "First International Symposium on Diffusive Sampling" que tuvo lugar en Luxemburgo en el año 1986 definían a los captadores pasivos como:

"Un difusor pasivo es un dispositivo capaz de captar muestras de contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador".

Dicha definición implica la diferenciación de los denominados "denuders" en los cuales se combina el muestreo mediante bombeo con el muestreo pasivo. Además también denota la imposibilidad de utilizar estos captadores pasivos para medida de partículas. Finalmente el hecho de que sean gobernados por un proceso físico de difusión, se traduce en que las dimensiones físicas del captador son el principal factor que gobierna la velocidad de muestreo (Brown 2002).

5.2.1. FUNDAMENTOS DE LOS CAPTADORES PASIVOS

Los captadores pasivos para la captación de gases se rigen por la Ley de Fick que relaciona el flujo de un gas que difunde desde una región de alta concentración (extremo abierto del tubo), con el tiempo de exposición y el área del captador, que está expuesto al contaminante.

En el difusor pasivo existe un volumen de aire donde se produce un gradiente de concentraciones desde la parte externa del volumen en contacto con el ambiente exterior y con una concentración ambiental, hasta la parte interna, donde se encuentra el agente absorbente, y que tiene una concentración nula de dicho contaminante a determinar. Este gradiente de concentraciones producido es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta llegar al absorbente.

La Ley de Fick se basa en que las moléculas de gas difunden en todas direcciones con igual probabilidad. La suma de todos los movimientos resulta un transporte neto en la dirección de la concentración decreciente puesto que el número de moléculas que se mueve desde un punto en una determinada dirección es directamente proporcional a la concentración en dicho punto. Se puede entender también como si la difusión intentara eliminar el gradiente de concentraciones existente en un determinado espacio con el movimiento de moléculas hacia las zonas donde hay carencia de ellas. Esta ley, conocida como la Primera Ley de Fick de la difusión, fue descubierta empíricamente por Fick en el año 1855, aún desconociendo por aquel entonces la existencia de las moléculas.

La Ley de Fick se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$(5.2) \quad F = D \frac{[X]}{L}$$

siendo,

- F Flujo del contaminante X, en moles por centímetro cuadrado y minutos (mol/cm².min)
- D Coeficiente de difusión del gas, en centímetros cuadrados por minuto (cm²/min)
- [X] Concentración ambiental del contaminante X, en moles por centímetro cúbico (mol/cm³)
- L Longitud de la zona de difusión, en centímetros (cm)

La cantidad de gas Q en moles, que difunde a través de un captador pasivo con un área a (cm²) y una longitud L (cm) por unidad de tiempo es:

$$(5.3) \quad Q = F * a * t$$

Sustituyendo el valor de F de la expresión (5.2):

$$(5.4) \quad Q = D * \frac{[X]}{L} * a * t$$

Teniendo en cuenta que el cociente de captación, S (cm³/min) es:

$$(5.5) \quad S = \frac{D * a}{L}$$

Sustituyendo en la ecuación (5.4) se obtiene:

$$(5.6) \quad Q = S * [X] * t$$

y despejando

$$(5.7) \quad [X] = \frac{Q}{S * t}$$

Por lo tanto, conociendo el coeficiente de captación S del captador pasivo, la cantidad de gas en moles que ha difundido a través del captador (Q) y el tiempo que ha estado expuesto (t) se conocerá la concentración ambiental promedio del contaminante X en el aire durante el periodo muestreado (Galan Madruga et al., 2001).

5.2.2. FACTORES CLAVE EN LOS CAPTADORES PASIVOS

5.2.2.1. Elección del absorbente

El funcionamiento del captador pasivo depende críticamente de la selección y uso del absorbente adecuado el cual debe tener una eficiencia de absorción elevada para el contaminante que se quiera medir. De esta forma, la presión de vapor residual del contaminante muestreado en la superficie del absorbente será muy pequeña con relación a la concentración del contaminante en el ambiente y la velocidad de captación será próxima a la del estado estacionario.

En el caso en el que se utilice un absorbente débil, la presión de vapor del contaminante muestreado no será nula, por lo tanto la diferencia de concentraciones entre el ambiente y el captador, que es la fuerza impulsora del proceso de difusión, será menor y el flujo de contaminante decrecerá con el tiempo de muestreo.

Otra manifestación de una mala elección del absorbente es la retrodifusión o difusión inversa. Esto puede suceder cuando después de un tiempo de muestreo la concentración del contaminante es mayor en la superficie del absorbente que la concentración en el ambiente externo, por lo tanto la fuerza impulsora de la difusión va en dirección contraria (Brown 2002).

5.2.2.2. Geometría del Captador

La geometría del captador es un ipso clave que afecta al coeficiente de captación efectivo S, tal y como muestra la propia definición:

$$(5.8) \quad S = \frac{D * a}{L}$$

La sección transversal del captador, *a*, y la longitud de difusión en el interior del captador, *L*, determinan principalmente el coeficiente de captación S o velocidad de captación para un contaminante determinado.

El coeficiente de captación es por tanto fijo para un gas o vapor concreto y puede únicamente ser alterado con cambios en el tamaño o forma de los captadores.

Los captadores que tienen forma de tubo (muestreo a través de una sección pequeña y larga) tienen generalmente coeficientes de muestreo pequeños, del orden de 1 ml/min o menos). Los captadores en forma de disco o placa (badge-type) tienen un coeficiente de captación intermedio, del orden de 10 ml/min. Los captadores radiales, en forma de tubo, pero muestreando a través de las

paredes y no desde un extremo abierto, tienen los coeficientes de muestreo más elevados, del orden de 100 ml/min.

5.2.2.3. Efectos de los factores ambientales

Los factores ambientales pueden afectar a los captadores pasivos. Entre ellos podemos destacar la velocidad del aire, variaciones bruscas de la concentración de contaminantes y la temperatura. El más importante de todos ellos es la temperatura y la presión, las cuales afectan directamente el coeficiente de difusión D y pueden afectar también la capacidad de absorción del absorbente. Por otro lado, la humedad también influye afectando la capacidad del absorbente (Brown 2002).

5.2.2.3.1. Temperatura y Presión

En el caso de difusores pasivos ideales, la dependencia del flujo de contaminante muestreado con respecto a la temperatura y la presión está marcada por el coeficiente de difusión del analito. La dependencia del coeficiente de difusión, y por lo tanto del flujo de difusión se muestra en la siguiente expresión:

$$(5.9) \quad D = f(T^{n+1}, P^{-1}) \quad 0,5 < n < 1$$

La dependencia del Flujo de contaminante F con la temperatura es del orden de 0,2-0,4 % K⁻¹. En el caso de un captador no ideal, la dependencia con la temperatura del flujo de contaminante será compensada con la dependencia del coeficiente de absorción del analito con la temperatura.

En cualquier caso, es necesario conocer la media de temperaturas y presiones a lo largo del periodo de muestreo.

5.2.2.3.2. Humedad

La humedad puede afectar a la capacidad de absorción de absorbentes hidrofílicos, tal como el carbón vegetal. La humedad normalmente reduce el tiempo de exposición a una concentración determinada previo a la saturación del absorbente, puesto que aparece una concentración de analito en la superficie absorbente por presión de vapor que hace que el muestreo pase a ser no lineal.

La condensación en las paredes internas expuestas en los captadores tipo tubos o en las rejillas de corriente producidas por elevadas humedades puede alterar el comportamiento de absorción. Algunos absorbentes sólo son efectivos en condiciones húmedas, por lo que una sequedad excesiva puede llegar a paralizar el proceso de absorción.

5.2.2.3.3. Variaciones bruscas de la concentración exterior

Las ecuaciones obtenidas de la Ley de Fick asumen que el proceso se produce en condiciones estacionarias. Sin embargo, normalmente la concentración de contaminantes en el ambiente varía ampliamente a lo largo del tiempo. La cuestión que se plantea es si un captador pasivo dará una buena respuesta integrada o por lo contrario perderá los picos de contaminación antes de que puedan ser atrapados por el absorbente. El problema ha sido discutido teóricamente (Bartley et al ,1983) y prácticamente y han demostrado que no hay problema siempre y cuando el tiempo de muestreo total sea como mínimo diez veces superior que la constante de tiempo del captador pasivo.

La constante de tiempo del captador pasivo se define como el tiempo que necesita una molécula para difundir a través del captador en condiciones estacionarias. La constante de tiempo, τ ,

para la mayoría de los captadores comerciales está entre 1 y 10 segundos y viene determinada por la expresión:

$$(5.10) \quad \tau = l^2 / D$$

donde τ es la constante de tiempo del captador pasivo (en s).

5.2.2.3.4. Velocidad del viento

El movimiento del viento y la orientación de la muestra pueden afectar al funcionamiento de los captadores pasivos debido a su influencia sobre la longitud de paso difusiva. La masa captada por difusión es función de la longitud, l , y de la sección transversal A , de la zona de difusión en el captador. La longitud de paso difusiva nominal viene definida por la geometría del captador y es la distancia entre la superficie del absorbente y la cara externa del captador.

En Europa el promedio de la velocidad del viento está en el rango de 1-10 m/s, pero puede descender a niveles de 0,5 m/s temporalmente en el caso de condiciones meteorológicas estables (situaciones de inversión) y/o en valles o zonas montañosas. Más aún, para el caso de fuentes de emisión local, la concentración de contaminantes es inversamente proporcional a la velocidad del viento, por lo que cualquier error de muestreo a bajas velocidades será ampliado en el promedio temporal de la medida obtenida.

Bajo condiciones de calma, vientos de baja velocidad, no hay suficiente movimiento de aire para rellenar las moléculas de gas cercanas al captador que han sido eliminadas por difusión. En tales condiciones, la longitud de difusión efectiva será mucho mayor que la nominal. Esto es debido a que existe una capa límite entre el aire estancado cerca del captador y el aire ambiente exterior.

Bajo condiciones de vientos fuertes, la longitud de difusión efectiva se reduce. Esto es debido a que el viento afecta la capa de aire estático del captador reduciendo la longitud efectiva de difusión y alterando la ecuación de difusión.

El problema de la variación de la longitud de paso efectiva puede ser minimizado incorporando una carcasa protectora del viento.

Los captadores tipo tubo normalmente no se ven afectados por las bajas velocidades del aire, excepción de aquellos que no tengan una carcasa protectora si que pueden verse afectados.

Los captadores tipo disco generalmente tienen una gran superficie transversal y una pequeña longitud de paso, por lo que estos pueden verse más afectados por las velocidades del viento que los diseños tipo tubo y típicamente necesitan unas velocidades del viento mínimas de 0,5 a 0,2 m/s. Algunos captadores tipo disco que no tengan una carcasa protectora adecuada pueden verse afectados por altas velocidades del viento.

Los captadores tipo radial necesitan una velocidad del viento mínima de 0,25 m/s (Brown, 2000; Ferm, 2002; Hafkenschied, 2002)

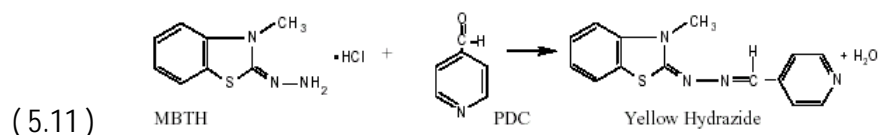
5.2.3. DESARROLLO DE CAPTADORES PASIVOS PARA MEDIR OZONO

La tecnología de captadores pasivos para captación de ozono troposférico se ha venido desarrollando en la última década. Algunos de ellos, no han cumplido todos los requisitos exigibles a un método de captación de contaminantes, sobre todo por no ser específicos del ozono troposférico, sino por comportarse como captadores pasivos de contaminantes oxidantes en general (O_3 , NO_x , SO_x ...) (Hackney et al., 1995).

Grosjean y Hisham (1992) desarrollaron un sistema pasivo colorimétrico de muestreo de ozono usando como colorante el carmín de índigo. Sin embargo, este sistema mostraba una interferencia positiva con NO_2 (de aproximadamente un 15 %), el cual es otro importante oxidante atmosférico

que habitualmente se encuentra en altas concentraciones. Kanno y Yanagisawa (1992), desarrollaron un captador pasivo de ozono el cual se basaba en la reacción de ozono con yoduro potásico liberándose yodina, siendo esta determinada por colorimetría. El inconveniente de este método es que es inespecífico, siendo un captador de oxidantes totales, y mostrando una interferencia positiva con NO₂.

Sin embargo, otros de ellos sí que han cumplido este requisito de especificidad respecto al ozono, siendo actualmente los más empleados para la medición del ozono troposférico por captación pasiva. Entre ellos podemos destacar los captadores pasivos Ogawa®, desarrollados por Koutrakis et al (1993) en la Universidad de Harvard, basados en la oxidación del nitrito a nitrato por ozono, los captadores pasivos Radiello®, desarrollados por Cocheo (1999) en la Fondazione Salvatore Maugeri y los captadores pasivos Passam AG®, desarrollados por Monn y Hangartner (1995) en la Swiss Federal Institute of Technology. Estos dos últimos están basados en la reacción del 4-4'-dipiridiletileno con el ozono para dar 4-piridilaldehído, que reacciona con el 3-metil-2benzotiazolinonahidrazona (MBTH) para producir la correspondiente hidracida de color amarillo tal y como se muestra en la figura adjunta. Ambos tres han sido probados con éxito probado en diversos emplazamientos geográficos.



5.2.4. DESARROLLO DE CAPTADORES PASIVOS PARA MEDIR NOX

Todas las técnicas desarrolladas para medir NO₂ se basan en la adsorción del NO₂ por la trietanolamina (TEA) donde se convierte a nitrito.

El producto de reacción de la TEA ha sido objeto de varias investigaciones. Levaggi et al (1972) propusieron que el NO₂ reacciona con la TEA para dar nitrito de trietanolamina y nitrato de trietanolamina. Más tarde, Gold (1977) encontró que la reacción de NO₂ concentrado producía productos en los que el nitrito y el nitrato de trietanolamina guardaban relación (1:1). Sin embargo, los resultados de Levaggi et al y Gold (1972), llevan a un factor de conversión del NO₂ a nitrito de sólo 0,5, lo cual es contrario al factor de conversión de 1 (Palmes et al, 1976). Aoyama y Yashiro (1983) detectaron nitrosodietanolamina como producto de la reacción. Palmes y Johnson (1987) demostraron que la hidratación de la TEA es importante para el análisis cuantitativo del NO₂.

La técnica de muestreo, descrita previamente por Atkins et al,(1986) se trata de un tubo abierto por un extremo . En el extremo cerrado se coloca un filtro con unas rejillas impregnadas de trietanolamina (TEA). El NO₂ retenido complejándose con el TEA se determina espectrofotométricamente tras reducir el complejo a nitrito y hacerlo reaccionar con sulfaniamida y naftiletilendiamida, utilizando una variante de la reacción Saltzman. El NO₂ retenido puede medirse también con cromatografía iónica (Glasius et al., 1999).

Existen algunos diseños en forma de disco con diferentes geometrías, pero con el mismo principio básico. Uno de ellos, descrito por Mulik et al denominado "captador pasivo de alta eficiencia" consistía en una serie de barreras de difusión colocadas en cada una de los extremos de una cavidad donde estaba el elemento absorbente, en este caso un filtro de fibra de vidrio impregnado del absorbente TEA para muestrear NO₂. Un captador alternativo fue desarrollado por Krochmal y Gorski cuyas variaciones eran en el área del filtro absorbente y en la longitud de paso. Los autores determinaron que dicho captador se veía afectado por la humedad y la temperatura. Dicho método se utilizó como base en una norma polaca. De Santis et al.(1997) desarrollaron un sistema de disco dual a partir del diseño del captador de disco de Willems y Hofschreuder que utiliza como agente absorbente una mezcla de TEA-acetona.

El muestreo conjunto de NO y NO₂ puede ser llevado a cabo con los tubos Palmes si el NO ha sido oxidado previamente a NO₂. El NO muestreado difunde junto con el NO₂, a través de la rejilla impregnada de TEA donde encuentra una capa oxidante y difunde de forma inversa como NO₂. El NO se determina como diferencia entre tubos que llevan la capa oxidante y tubos que no la llevan. En la versión de Palmes, la capa oxidante es una rejilla impregnada de ácido crómico la cual debe ser insertada inmediatamente antes del muestreo y retirada inmediatamente después.

Otro captador que puede ser utilizado tanto para medir NO como NO_x es el captador distribuido por Ogawa. La tecnología fue desarrollada por Hirano en Yokohama, Japón. Es un captador de dos caras. En una de ellas se determina NO₂ y en la otra NO_x. La cantidad de NO se calcula como la diferencia entre ambos extremos. El absorbente para captar NO₂ es TEA y para captar NO_x es un reactivo propio de la empresa Ogawa. Un estudio conjunto realizado por la USEPA, la Escuela de Salud Pública de Harvard y el ManTech Environmental Technology demostró una buena correlación entre los captadores Ogawa y las medidas promediadas de una semana de los captadores en continuo.

Cocheo al frente de La Fundación Salvatore Maugeri también ha desarrollado un captador con geometría radial para muestrear NO₂, el cual, como los anteriores está basado en un filtro o cartucho impregnado de TEA para captar el NO₂ (Brown, 2000).

5.2.5. MÉTODO DE MEDICIÓN PASIVO OGAWA

En 1991 Koutrakis et al (1993) desarrollan en la Universidad de Harvard, asentándose en las experiencias de Febo (1986), el captador pasivo para ozono Ogawa, basado en la impregnación de los filtros captadores con una solución de iones nitrito que al reaccionar con ozono se oxidan a ión nitrato, siendo estos determinados posteriormente por cromatografía iónica, y asociando la concentración resultante con la concentración de ozono que ha reaccionado en el filtro. La determinación por cromatografía iónica es totalmente selectiva y sin interferencias.

El captador pasivo Ogawa® tiene un uso ampliamente contrastado en campañas de medición del ozono troposférico en la ciudad de Toronto en 1995 (Liu et al., 1995), en Ciudad de México en 1995 (Cortez-Lugo et al., 1995) y en California en el año 1997 (Geyh et al., 2000; Liu et al., 1997). El gobierno de los Estados Unidos, en el Servicio de Parques Nacionales utiliza actualmente desde el año 1994 la metodología de captadores pasivos Ogawa® para medir el ozono troposférico en una treintena de Parques Nacionales (Ray, 1996; Ray and Flores, 1994a; Ray and Flores, 1994b).

El captador pasivo Ogawa® consta de un cuerpo polimérico cilíndrico (de 2 cm de diámetro x 3 cm de longitud) y un broche dentado (4 x 3 cm). Tiene dos cavidades en los extremos del cilindro, cada una de las cuales custodia entre dos rejillas de acero inoxidable un filtro impregnado. Las cápsulas de difusión cubren y fijan los filtros y las rejillas.

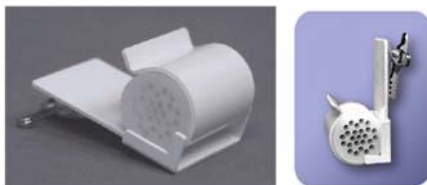


Figura 5.1. Captador pasivo Ogawa (Ogawa, 2001)

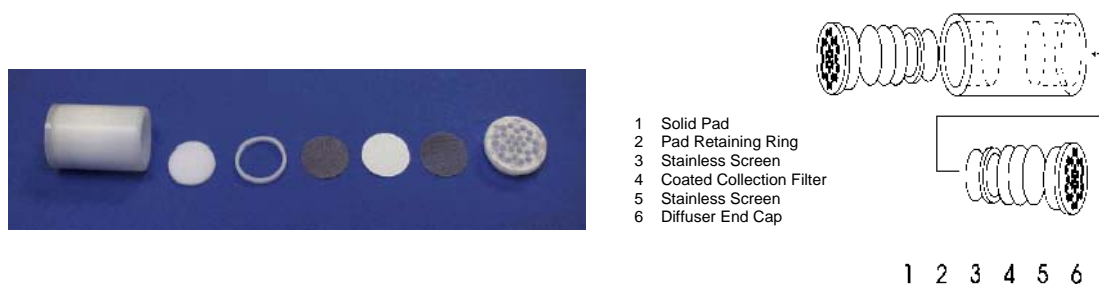


Figura 5.2. Partes del captador pasivo Ogawa (Ogawa, 2001)

Previo al ensayo, el captador ensamblado debe ser sellado en una bolsa de plástico autocerrable dentro de una botella de poliestireno. Excepto durante la exposición en el muestreo, todos los captadores están contenidos en las bolsas de autocierre dentro de las botellas, refrigerados y en la oscuridad. Los captadores expuestos y los vacíos se ensamblan y desensamblan en una cámara hermética de manipulación, en la que se hace recircular en continuo nitrógeno seco libre de contaminantes.

Los filtros usados para medir ozono mediante este método están impregnados con una solución de nitrito sódico, carbonato potásico y glicerol, mientras que los filtros que miden NO₂ están impregnados de trietanolamina en una parte y de un reactivo propio de Ogawa para medir NO_x.

Los dos filtros impregnados de cada tubo para ambos casos, una vez empleados en el muestreo, son sometidos a un proceso de extracción por ultrasonidos con el objeto de proceder posteriormente a su análisis por cromatografía iónica.

La concentración de nitrato obtenida se relaciona con los niveles de inmisión de ozono troposférico. Para el caso de los óxidos de nitrógeno, se determina la cantidad de nitrito extraído el cual se relaciona con los niveles de NO₂ en el aire ambiente.

Los límites de detección mediante este método se reflejan en la Tabla 5.1. Las velocidades de difusión son de 21,8 cm³/min para el caso de los captadores de ozono, 60 cm³/min para el caso de NO_x y 56 cm³/min para el caso de NO₂.

Tabla 5.1. Límites detectados mediante el sistema Ogawa para ozono y NO_x (Ogawa, 1998; Ogawa, 2001)

TIPO DE LÍMITE	CONTAMINANTE	LÍMITE DETECCIÓN EN 24 H	LÍMITE DETECCIÓN EN 168 H
MÍNIMO	O ₃	2,7 ppb	0,39 ppb
	NO ₂	2,3 ppb	0,32 ppb
	NO _x	2,3 ppb	0,32 ppb
MÁXIMO	O ₃	< 0,8 ppm	< 0,11 ppm
	NO ₂	< 25 ppm	< 3,6 ppm
	NO _x	< 25 ppm	< 3,6 ppm

5.2.6. MÉTODO DE MEDICIÓN PASIVO RADIELLO

El captador pasivo Radiello, se presentó como novedad en la Conferencia internacional "Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s" que tuvo lugar en Venecia en Mayo de 1999. Tras las medidas realizadas en el laboratorio y en campo, se ha contrastado su sensibilidad y especificidad hacia el ozono (Cocheo, 1999; Cocheo et al., 1999).

El captador Radiello tiene una geometría radial, la cual permite unas velocidades de difusión del gas extremadamente elevadas y constantes. El diseño radial permite una superficie de difusión mayor lo cual repercute en una mayor sensibilidad para medir la concentración de los contaminantes.

El captador Radiello está compuesto por los siguientes componentes:

- Soporte triangular
- Cartucho captador. Dicho cartucho varía según el tipo de contaminante que se va a medir

- Cuerpo difusor que restringe el tipo de moléculas que se difunden a través de él y minimiza la sensibilidad del sistema frente a la velocidad del viento y las turbulencias. El cuerpo difusor varía en función del gas que va a ser muestreado.
- El adaptador sirve para cambiar la orientación del tubo difusor, permitiendo el muestreo en posición vertical y horizontal.
- La carcasa protectora conveniente para muestreo en exteriores está diseñada para proteger los filtros de las inclemencias atmosféricas como lluvia, viento, etc.



Figura 5.3. Captador pasivo Radiello montado (R&P-Co, 2001)



Figura 5.4. Cartucho o filtro impregnado



Figura 5.5. Captador desensamblado

La novedad que presenta este sistema de captación pasivo es que a diferencia de los anteriores, en los que la difusión se producía axialmente, en este caso la difusión se produce radialmente, con lo cual hay mayor superficie de difusión y facilita la reacción del contaminante con el filtro (Cocheo et al., 1999).

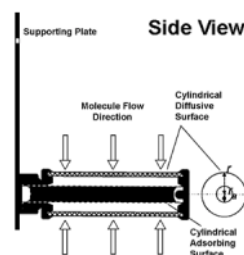
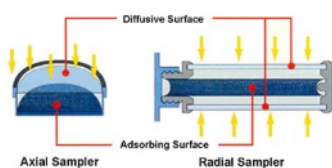


Figura 5.6. Figura 4.6 Fundamento de la difusión radial (R&P-Co, 2001).

El captador pasivo Radiello® para medición de ozono está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso adsorbente, relleno de DPE (1,2-di(4-dipiridil)etileno) impregnado en gel de sílice. El DPE tras la exposición, por ozonólisis se convierte en un aldehído (4-piridilaldehído). Después del muestreo se le hace reaccionar con una solución ácida de MTBH produciendo un azida de color amarillo, la cual se mide su absorbancia. La determinación espectrofotométrica a 430 nm de la absorbancia se relaciona con los niveles de ozono en el ambiente.

El captador pasivo Radiello® para medición de NO₂ está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso adsorbente, impregnado con trietanolamina (TEA). Al reaccionar el NO₂ con el TEA, forma nitrito que pueden ser analizados mediante cromatografía iónica (R&P-Co, 2001).

5.3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA EN CONTÍNUO FRENTE A MÉTODOS PASIVOS

Los procesos de medida en los analizadores automáticos son llevados a cabo por el propio analizador, sin intervención del operario, ni transporte de muestras de la zona de muestreo al laboratorio de análisis, evitando así la manipulación. Funcionan en continuo, dando perfiles del contaminante en cortos intervalos de tiempo, generando datos en tiempo real, lo que permite realizar medidas en intervalos horarios o de fracciones de tiempo menores, y descubrir máximos, mínimos, episodios, o posibles ciclos diarios, y proporcionando una idea inmediata de lo que está ocurriendo en la atmósfera en ese instante.

La gran capacidad de estos captadores automáticos se obtiene a expensas de los altos costes que implica su inversión inicial y su operación. Estos instrumentos tienden también a ser más susceptibles a problemas técnicos en comparación con los captadores pasivos, cuando no se cuenta con los programas de mantenimiento adecuados y con personal técnico cualificado, ya que requieren de técnicos especializados para la operación rutinaria de los equipos y de métodos más sofisticados de aseguramiento y control de calidad. Estos captadores automáticos producen gran cantidad de datos que usualmente necesitan de sistemas telemétricos para su recopilación y computadoras para su posterior procesamiento y análisis.

Existen redes de vigilancia de la contaminación que necesitan de la rápida respuesta, en horas o menor, que proporciona un analizador automático, por ejemplo cuando se pretenden detectar valores máximos de concentraciones de contaminantes y situaciones de alerta para implementar medidas de contingencia. Pero su uso no siempre es imprescindible, ya que presentan una serie de inconvenientes: el precio de adquisición es elevado; son pesados y presentan dificultad en el transporte; manifestando además una dificultad intrínseca funcional de emplazarlos en algunos puntos de muestreo debido a su dependencia de una fuente generadora de corriente alterna así como de un personal especializado en su manejo.

Todo ello unido a que cuando se quieren estudiar efectos a largo plazo no se requiere tener datos de frecuencia menor a la diaria, hace necesario el desarrollo de otras técnicas, complementarias a ésta, que puedan solventar los inconvenientes que presentan los analizadores en continuo y que además puedan servir como indicativos de los niveles de concentración de contaminantes que se dan en un área determinada (Hangartner, 1996).

Las ventajas del método de sistemas pasivos se basan en el hecho de solventar las dificultades esenciales que manifiestan los instrumentos automáticos en continuo (Koutrakis, P., 1993). Algunas de sus características más conspicuas como son el bajo coste de adquisición y analítico, la sencillez en su manipulación, y la facilidad de transporte, así como la versatilidad de ubicación en el momento de localizarlos en los muestreos, hacen de los sistemas pasivos la herramienta idónea para la ejecución de estudios de base de detección de ozono troposférico que abarquen grandes áreas espaciales (a nivel provincial o regional; (Liu et al., 1995)).

El uso de esta tecnología de captadores pasivos nos proporciona un medio para obtener información fiable y de fácil mantenimiento. Puesto que son más baratos que los captadores en continuo, se pueden utilizar en mayor cantidad, por lo que ofrecen la posibilidad de llevar a cabo campañas a gran escala cubriendo grandes áreas de muestreo, estudios de base, observación de tendencias e ingreso de información sobre las modalidades de contaminación del aire. Los aparatos de muestreo pasivo no son costosos y ya que todos los análisis se pueden realizar de manera centralizada, no se requiere de personal técnico en la localización donde por lo general se encuentra buen recurso de laboratorio (Hangartner, 1996)..

La técnica de los captadores pasivos esta muy indicada para hacer estudios de base o discriminatorios para la evaluación de la distribución espacial de los contaminantes y son muy

utilizados para identificar zonas calientes donde existen elevadas concentraciones de dichos contaminantes (Hangartner, 1996).

En la Tabla 5.2. aparecen resumidas las ventajas e inconvenientes de ambos métodos de muestreo.

Tabla 5.2. Comparación ambos métodos de medida

MÉTODO DE MEDIDA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
CAPTADORES PASIVOS	<ul style="list-style-type: none"> Muy bajo coste de adquisición y analítico. Muy sencillos en la manipulación Útiles para estudios de base Estudio de efectos a largo plazo Estudio de amplias zonas de muestreo Versatilidad del emplazamiento Realización de estudios de base 	<ul style="list-style-type: none"> No son útiles para algunos contaminantes Medidas semanales, quincenales o mensuales Transporte de muestras y análisis en el laboratorio Determinan promedio del tiempo de muestreo Datos con incertidumbre
ANALIZADORES AUTOMÁTICOS	<ul style="list-style-type: none"> Comprobados científicamente Datos horarios Datos fiables Información en tiempo real Determina máximos, mínimos y ciclos diarios y situaciones de alerta No hay transporte de muestras Altas prestaciones 	<ul style="list-style-type: none"> Complejos técnicamente Costosos en inversión y en mantenimiento Requieren personal técnico cualificado Son equipos pesados Necesitan electricidad Poco versátiles en el emplazamiento

5.3.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS PASIVOS FRENTE A LOS MÉTODOS CONTINUOS

5.3.1.1. Validación Método de Medida de NO₂

Recientes estudios han indicado que las medidas con captadores pasivos para medida de NO_x en aire ambiente presentan incertidumbre de un 34 % aproximado (95 % confianza) en el Reino Unido en una comparación de interlaboratorio (Kirby et al., 2000).

Sin embargo, en el estudio de "Validation of Nitrogen Dioxide Tube Methodology" realizado en el Reino Unido proporcionan excelentes correlaciones entre los difusores pasivos utilizados y el analizador quimioluminiscente para medida de NO_x obteniendo coeficientes de correlación entre 0.97-0.99 (Smith et al., 1997).

Annika Hagenbjörk-Gustafsson et al (1999) realizaron la validación del captador pasivo de Disco Willems para medida de NO₂ obteniendo coeficientes de regresión de 0.95 tal y como se muestra en la figura adjunta.

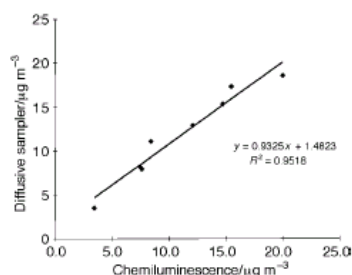


Figura 5.7. Validación método pasivo para NO₂ realizado por Annika Hagenbjörk-Gustafsson et al (1999)

5.3.1.2. Validación Método de Medida de Ozono

Con respecto al ozono, en el estudio llevado a cabo en Méjico proporcionaba una correlación entre las lecturas de ozono con captadores pasivos y las obtenidos mediante un captador en continuo expuestos simultáneamente con un coeficiente de correlación de 0.97. En la figura 4.8 se aprecia que el error relativo que se produce entre las mediciones por captadores pasivos y el captador continuo disminuyen conforme se incrementa la concentración de ozono (Cortez-Lugo et al., 1995).

En el estudio de las concentraciones de ozono superficial en la atmósfera de la comunidad de Madrid usando captadores pasivos, realizado por el Instituto de Salud Carlos III se comparó la validez de los datos obtenidos con captadores pasivos y los obtenidos mediante un analizador de ozono por absorción ultravioleta (Figura 5.9.) y se obtuvieron coeficientes de correlación de 0.94. (Galan Madruga et al., 2001)

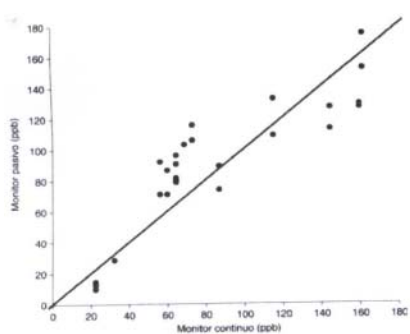


Figura 5.8. Validación método pasivo para O₃ (Cortez-Lugo et al., 1995)

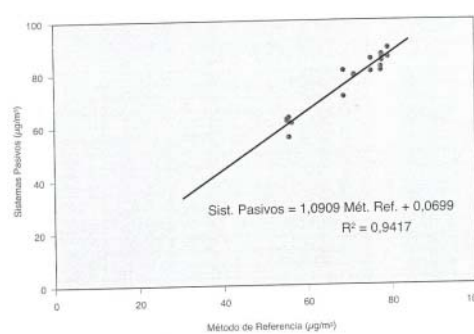


Figura 5.9. Validación método pasivo para O₃ (Galan Madruga et al., 2001)

La USEPA llevó a cabo un estudio en Dallas Texas en el año 1998 para validar el uso de los captadores pasivos Ogawa para Ozono obteniendo correlaciones entre el método pasivo y el captador continuo de R² entre 0.90 –0.97. La figura 4.10 muestra el valor de R² de 0.948 para medias de 24 horas (Varns and Mulik, 26-29 April 1999.)

En la International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive sampling se presentaron los resultados llevados a cabo por Gerboles, Detimmerman y De Saeger validando el uso de captadores pasivos con geometría axial, concretamente los captadores Radiello obteniendo valores del coeficiente de correlación de 0.87. La incertidumbre expandida para condiciones de campo varía entre un 30 a un 36% con concentraciones mayores a 100 µg/m³ (Gerboles et al., 2002).

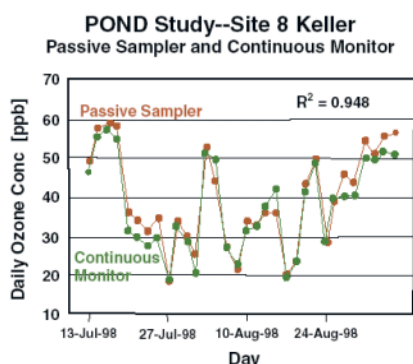


Figura 5.10. Validación método pasivo para O₃ (Cortez-Lugo et al., 1995)

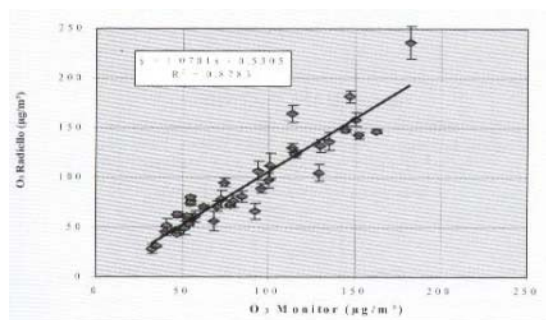


Figura 5.11. Validación método pasivo para O₃ (Gerboles et al., 2002).

BIBLIOGRAFÍA

- Brown, R.H., 2000. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1): 1-9.
- Brown, R.H., 2002. General principles of diffusive sampling. In: E. De Saeger (Editor), The proceedings of the International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling held in Montpellier, 26-28 September 2001. European Communities.
- CIEMAT (Editor), 2002. Química analítica de los Contaminantes Medioambientales. Serie ponencias. Ed. Ciemat, Madrid, España.
- Cocheo, V., 1999. Short and long time exposure ozone passive sampling by means of radiello., Air quality in Europe: Challenges for the 2000's. Ed. V. Cocheo, E. De Saeger, D. Kotzias., Venice, Italy, pp. 174-174.
- Cocheo, V., Boaretto, C., Cocheo, L. and Sacco, P., 1999. Radial path in diffusion: the idea to improve the passive sampler performances., International Conference Air Quality in Europe Challenges for the 2000s. Ed. V. Cocheo, E. De Saeger, D. Kotzias., Venice, Italy.
- Cortez-Lugo, M., Romieu, I., Palazuelos-Rendon, E.D. and Hernández-Ávila, M., 1995. Estudio de validación y reproducibilidad de monitores pasivos a ozono. *Salud Pública de México*, 37(3).
- Ferm, M., 2002. The theories behind diffusive sampling. In: R.H. Brown, T.L. Hafkenschied, K.J. Saunders, A. Borowiak and E. De Saeger (Editors), The proceedings of the International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling held in Montpellier, 26-28 September 2001. European Communities.
- Galan Madruga, D., Fernández Patier, R., Diaz Ramiro, E. and Herce Garraleta, M., 2001. Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of Comunidad de Madrid using passive samplers. *Revista de Salud Ambiental*, 1(1): 20-29.
- Gerboles, M., Detimmerman, F. and De Saeger, E., 2002. Validation of a radial diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air. In: R.H. Brown, T.L. Hafkenschied, K.J. Saunders, A. Borowiak and E. De Saeger (Editors), The proceedings of the International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling held in Montpellier, 26-28 September 2001.
- Geyh, A.S., Xue, J.P., Ozkaynak, H. and Spengler, J.D., 2000. The Harvard Southern California chronic ozone exposure study: Assessing ozone exposure of grade-school-age children in two Southern California communities. *Environmental Health Perspectives*, 108(3): 265-270.
- Glasius, M., Carlsen, M.F., Hansen, T.S. and Lohse, C., 1999. Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes. *Atmospheric Environment*, 33(8): 1177-1185.
- Hackney, J.D., Koutrakis, P. and Yanagisawa, Y., 1995. Development of personal ozone samplers: Three Approaches. Synopsis Research Report Number 63, The Health Effects Institute.
- Hafkenschied, T.L., 2002. Diffusive sampler validation using measurement uncertainty as a performance characteristic. In: R.H. Brown, T.L. Hafkenschied, K.J. Saunders, A. Borowiak and E. De Saeger (Editors), International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling. Proceedings. European Communities.
- Hangartner, M., 1996. Diffusive Sampling as an Alternative approach for developing countries, World Congress on Air Pollution in Developing Countries. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, Costa Rica.
- Kirby, C., Fox, M. and Waterhouse, J., 2000. Reliability of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement: in situ properties of the triethanolamine absorbent. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(4): 307-312.
- Krochmal, D. and Kalina, A., 1997. Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. *Environmental Pollution*, 96(3): 401-407.

- Liu, L.J.S., Delfino, R. and Koutrakis, P., 1997. Ozone exposure assessment in a Southern California community. *Environmental Health Perspectives*, 105(1): 58-65.
- Liu, L.J.S., Koutrakis, P., Leech, J. and Broder, I., 1995. Assessment of Ozone Exposures in the Greater Metropolitan Toronto Area. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(4): 223-234.
- Ogawa, 1998. NO, NO₂, NO_x and SO₂ Sampling Protocol Using The Ogawa Sampler.
- Ogawa, 2001. Protocol for Ozone Measurement using the ozone Passive sampler badge. 3rd Revision.
- R&P-Co, 2001. Radiello ® Model 3310 Passive Sampling System .Passive Gas Sampling System for Industrial, Indoor/Outdoor and Personal Exposure Assessment, Rupprecht & Patashnick Co., Inc.
- Ray, J.D., 1996. Ambient ozone measurements in the National Parks using passive samplers 1995-1996., National Park Service. Air resources Division.
- Ray, J.D. and Flores, M., 1994a. Evaluation of passives samplers for field measurements of ambient ozone in the National parks;, *Proceedings of the 1994 EPA/AW&MA International Symposium on measurement of Toxic and Related Pollutants*, pp. 418-23.
- Ray, J.D. and Flores, M., 1994b. Passive ozone sampler Study II:, 1993 results. Report, AQD.
- Smith, S., Bush, T., Stevenson, K. and Moorcroft, S., 1997. Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology. 144/1592/97. SSE/AQ/0209.
- Varns, J.L. and Mulik, J.D., 26-29 April 1999. The Passive Ozone Network in Dallas (POND Concept) - a Modeling Opportunity with Community Involvement -NERL/RTP, NC, USEPA, 31st Annual Air Pollution Workshop,, Corvallis, OR, USA.