

## CAPÍTULO 7

# TÉCNICAS ANALÍTICAS

## 7.1. MEDICIÓN DE OZONO CON CAPTADORES PASIVOS OGAWA

### 7.1.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

#### 7.1.1.1. Equipamiento necesario

- Captador pasivo compuesto de los siguientes elementos:
  - 1 Cuerpo captador ( con 2 discos espaciadores y 2 anillos)
  - 2 Taponos difusivos ( 1 en cada extremo)
  - 4 Rejillas de acero inoxidable
  - 1 Agarradera clip
  - 1 Botella de almacenamiento
  - 1 Bolsita ziploc
  - 1 Tapa para cerrar las botellas de almacenamiento



Figura 7.1. Partes del captador pasivo Ogawa (Ogawa, 2001)

- Filtros impregnados ( 2 por captador, uno en cada extremo)
  - Caja de guantes conteniendo las siguientes elementos auxiliares (Ogawa, 2001)
    - 1 Hojas de papel de filtro para el suelo de la caja de guantes
    - 1 Pinzas romas para manejar los filtros

#### 7.1.1.2. Filtros impregnados para medida de ozono troposférico

Los filtros impregnados son suministrados por los propios investigadores que desarrollaron el método de medida, proviniendo del Laboratorio "Environmental Science and Engineering" del Departamento de Salud Ambiental del la Escuela de Salud Pública de la Universidad de Harvard, en viales de cincuenta filtros.

Los filtros están impregnados de una disolución de nitrito sódico, el cual en contacto con el ozono presente en el ambiente se oxida para dar nitrato.

Los filtros impregnados deben ser guardados en su caja original en un lugar frío y oscuro, preferentemente a 5°C.

Los viales sólo deben ser abiertos en un ambiente protegido, dentro de una caja de guantes.

Al envejecer un filtro, se produce una lenta conversión de nitrito en nitrato. Para mejores resultados, es mejor que entre la fecha de impregnación y la del análisis no transcurran más de cuatro semanas. Sin embargo, debido a la logística, este intervalo de tiempo se sobrepasaba durante el estudio, por lo que se decidió a realizar blancos de laboratorio para subsanar dicho problema (Ogawa, 2001)

#### 7.1.1.3. Instrucciones de la caja de guantes

La caja de guantes se usa para ensamblar y desensamblar los captadores. Para preparar la caja de guantes se han de seguir las siguientes instrucciones:

##### 7.1.1.3.1. Preparación de papel de filtro impregnado para el suelo de la caja de guantes

1.- Preparar 100 ml de solución impregnante del papel de filtro:

- 2 g de reactivo nitrito sódico, en un volumen total de 100 ml de etanol.

- Guardarlo en una botella de plástico
- 2.- Preparar papel de filtro para el suelo de la caja de guantes. Situar hojas de papel de filtro en una superficie limpia y seca. Usando la botella anterior, impregnar las hojas con la solución y dejar secar.
  - 3.- Disponer 2 o más hojas de papel de filtro impregnado en el suelo de la caja de guantes de tal forma que cubra todo el suelo de la caja de guantes.

#### 7.1.1.3.2. Operación y Mantenimiento

- 1.- Cada 4 semanas, retirar y desechar el papel de filtro impregnado del suelo. Siempre, debe haber al menos una hoja de filtro impregnado en la caja de guantes.
- 2.- La cámara de guantes debe estar siempre bien cerrada, cuando no se estén introduciendo o sacando materiales de ella.
- 3.- Poner especial atención en evitar la aparición de grietas y fisuras en la junta de los guantes adheridos a la caja de guantes (Ogawa, 2001).

#### 7.1.1.4. Ensamblaje de los captadores pasivos

Los captadores se han de ensamblar dentro de la caja de guantes. Previamente al ensamblaje de los filtros se debe:

- Lavar todos los componentes del captador según la rutina de limpieza
- Situar las etiquetas de identificación en la parte trasera de cada clip.
- Situar lo siguiente en la caja de guantes: cajitas con rejillas limpias, cuerpos cilíndricos limpios y tapones difusivos limpios.
- Introducir también, los clips, bolsas ziploc y botellas de ámbar protectoras, así como el vial sellado de los filtros impregnados.

Para el ensamblaje se deben usar las pinzas romas para evitar dañar el filtro y para evitar contaminaciones al tocarlos con las manos o los guantes. Debemos limpiar las pinzas con una toallita húmeda con agua Milli-Q, secarlas cuidadosamente y situarlas en el interior de la caja de guantes.

Todos los componentes deben estar completamente secos durante el ensamblaje. Esto requiere que las pinzas sean limpiadas con una toallita húmeda y completamente secas antes de manipular los filtros y las rejillas.

Para realizar el ensamblaje se debe seguir el siguiente procedimiento:

- 1 Situar en la caja de guantes un captador cilíndrico derecho sobre una toallita, o sujetarlo entre dos dedos. Evitar tocar la parte interior de los extremos con los dedos.
- 2 Usando las pinzas, situar una rejilla en un extremo del cilindro. Tener cuidado en no doblar o dañar la rejilla. Asegurarse de que la rejilla está plana en el anillo de Teflon dentro del extremo del cilindro.
- 3 Abrir el vial que contiene los filtros impregnados. Usar las pinzas para tomar uno de los filtros por el borde. Situar el filtro en el extremo del cilindro. Ser cuidadoso de no dañar el filtro, y comprobar que se sitúa plano encima de la rejilla. Cuidado de no contaminar los otros filtros sin usar.
- 4 Situar una segunda rejilla sobre el filtro impregnado, tomando las mismas precauciones que antes.
- 5 Tomar un tapón difusor por su extremo. Evitar tocar las partes planas. Situarlo sobre el extremo del cuerpo difusor.
- 6 Luego, dar la vuelta al cuerpo y repetir las operaciones 2 a 5 para poner la rejilla, el filtro impregnado, otra rejilla y el tapón en el otro extremo.
- 7 Introducir el captador en un clip de sujeción ( que ha sido previamente etiquetado antes de entrarlos dentro de la caja de guantes), sin tocar la parte plana de los tapones.

- 8 Situar el captador completo dentro de una bolsita ziploc. Expulsar el aire de la bolsa y cerrarla.
- 9 Situar la bolsa sellada en una botella de protección y firmemente poner las tapas al vial presionando los extremos de las tapas. Después de que todas las muestras hayan sido preparadas retirar las botellas ámbar de la caja de guantes.
- 10 Poner las etiquetas correspondientes en la parte exterior de la botella.
- 11 Asegurarse de que la etiqueta de la botella es la misma que la etiqueta del captador.



Figura 7.2. Ensamblaje de los filtros captador pasivo Ogawa (Ogawa, 2001).

## 7.1.2. DESENSAMBLAJE Y PREPARACIÓN DE FILTROS MUESTREADOS PARA ANÁLISIS

### 7.1.2.1. Preparación de los viales de extracción

Para preparar los viales se deben seguir las siguientes instrucciones:

- Los viales de extracción deben ser lavados al menos 3 veces con agua MQ.
- Se debe eliminar el agua sobrante y dejarlos secar en una toallita grande.
- Cubrirlos con otra toallita por encima para protegerlos de la suciedad y del polvo.
- Cuando estén completamente secos se guardan para que permanezcan limpios.

### 7.1.2.2. Preparación de la caja de guantes

Después de la exposición, los captadores serán desmontados y los filtros retirados en la caja de guantes, por lo tanto debemos colocar en ella:

- Viales limpios y secos con las tapas, previamente identificados con el nombre de la muestra.
- Vaso de precipitados para los componentes usados del captador y placas Petri
- Pinzas romas para manejar los filtros
- Microespátula para facilitar la retirada de los tapones
- Toallita o trozo de papel de laboratorio que no deje pelusilla.

Se limpian las pinzas, la microespátula y las placas Petri o vasos de precipitados con toallitas húmedas y dejarlas secar.

Dentro de la caja de guantes se debe reservar un espacio en la parte posterior de la caja de guantes para poner las bolsitas y los clips cuando se hayan sacado los filtros.

Se desmonta un captador de una sola vez, y entre captador y captador, las pinzas y la microespátula se limpian con una toallita o papel.

Cuando algo se limpia con una toallita húmeda, se debe secar con una toallita seca para que todo esté completamente limpio y seco.

### 7.1.2.3. Desmontaje de las muestras

Se coloca dentro de la caja de guantes un grupo de no más de 10 captadores en la parte posterior de la caja de guantes. Las botellas no deben ser abiertas fuera de la caja de guantes.

Para evitar que se pierda la identificación de las muestras, se tiene especial cuidado en colocar los filtros extraídos del captador en viales identificado con el mismo nombre que la muestra.

El desmontaje se realiza del siguiente modo:

1. Retirar el captador de la botella protectora y de su bolsita ziploc
2. Tomar un vial limpio e identificado con el mismo nombre que la muestra
3. Quitar el cuerpo cilíndrico del clip
4. Mantener el cuerpo del captador sobre la placa Petri. Sujetar el captador con los dedos, en posición vertical.
5. Retirar el tapón de arriba del captador (usar la microespátula como cuña si es necesario) y situar el tapón en el vaso de precipitados para tapones usados.
6. Manteniendo el cuerpo sobre la placa Petri, ladearlo para que el filtro y las dos rejillas se separen del cuerpo cilíndrico y así poder sacar el filtro con las pinzas. Tener cuidado de no dañar las rejillas.
7. Situar el filtro en el vial identificado.
8. Situar las rejillas en la placa Petri para rejillas usadas
9. Dar la vuelta al captador y retirar el filtro del otro extremo usando las mismas técnicas descritas en 4 a 8
10. Situar el filtro extraído en el mismo vial que el primer filtro y tapar el vial con seguridad de que está bien cerrado.
11. Después de poner los dos filtros en el vial, limpiar bien las pinzas, la microespátula con una toallita seca.
12. Repetir el proceso descrito para cada captador.
13. Guardar los viales con los filtros en un lugar fresco (pero no refrigerado), en la oscuridad hasta el momento de la extracción para su posterior análisis (Ogawa, 2001).

#### **7.1.2.4. Limpieza de los componentes del captador**

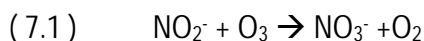
Cuando un captador se desensambla o previamente a ser utilizado se debe limpiar exhaustivamente según la siguiente rutina:

1. Desmontar el captador en los componentes principales:
2. Separar el cuerpo cilíndrico del clip de sujeción
3. Separar los tapones y las rejillas de acero inoxidable del cuerpo cilíndrico
4. Los cuerpos cilíndricos son enjuagados con agua MQ y se les quita la humedad con un paño
5. Los tapones y las rejillas se enjuagan con agua MQ en grupos separados y se colocan en el ultrasonidos por un intervalo de tiempo de 30 minutos. Posteriormente enjuagar abundantemente con agua MQ
6. Dejar secar todas las partes del captador (cilindros, rejillas y tapones) en una toallita seca y cubrirlas con toallitas para protegerlas de la suciedad y del polvo.
7. Comprobar los clips de sujeción para quitarles la suciedad y el polvo. Si es necesario enjuagar con agua MQ y dejar secar en toallitas.

Todas las partes del captador deben estar completamente limpias y secas antes de volver a montar el captador (Ogawa, 2001).

#### **7.1.3. ANÁLISIS DE FILTROS MUESTREADOS**

El principio analítico del método pasivo Ogawa para medida de ozono está basado en el siguiente principio: El nitrito impregnado en el filtro reacciona con el ozono presente en el ambiente y se convierte a nitrato el cual se extrae de los filtros y se analiza por cromatografía iónica (Koutrakis et al., 1993)



### 7.1.3.1. Preparación de muestras para análisis

#### 7.1.3.1.1. Preparación de los Viales de Cromatografía Iónica

Los viales utilizados en el análisis de cromatografía iónica se lavan con agua ultra pura (Milli-Q o equivalente). Posteriormente se secan a temperatura ambiente mientras se cubren con toallitas limpias, y se almacenan en contenedores limpios y cubiertos.

Los tapones de los viales se usan sin ser limpiados.

#### 7.1.3.1.2. Extracción de los Filtros Muestreados

Se debe colocar dentro de la caja de guantes los siguientes utensilios:

- Pipeta automática de 5 ml
- Vaso de precipitados con agua MQ.
- Viales portadores de filtros muestreados
- Placa Petri para guardar los tapones mientras se pipetea en el interior con agua.

El protocolo de extracción de los filtros muestreados es el siguiente:

1. Los filtros se guardan en los viales tras ser desmontados de los captadores en un lugar oscuro y seco.
2. Puesto que los filtros son más estables cuando se guardan en seco en los viales de extracción se consiguen mejores resultados cuando se realiza la extracción de los filtros justo antes de ser analizados en el cromatografía iónica. Guardar el líquido de extracción oscuro y refrigerado.
3. No se deben abrir los viales fuera de la campana de aire limpio o fuera de la caja de guantes.
4. Dentro de la campana, comprobar que el filtro se encuentra en el fondo del vial.
5. Pipetear 5 ml de agua Milli-Q en cada uno de los viales de extracción usando la pipeta calibrada. Este procedimiento debe hacerse dentro de la caja de guantes. Después de añadir el agua se tapan los viales y se sacan de la caja de guantes
6. Asegurarse que los tapones están bien colocados.
7. Realizar la extracción situando los tubos con agua durante unos 30 minutos en el Ultrasonidos.
8. Tras los 30 minutos se filtran las muestras en una jeringuilla y se vierte el líquido filtrado en los viales para el análisis por IC, tal y como se describe a continuación.

#### 7.1.3.1.3. Filtración de las Muestras Extraídas

1. Limpiar una jeringuilla de 10 ml enjuagando cuidadosamente con agua MQ
2. Filtrar de una sola vez todos los filtros correspondientes a una misma semana de muestreo.
3. Unir la jeringuilla con el filtro Whatman GD/X de nylon con recubrimiento de polipropileno de 25 mm de diámetro y 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.
4. Verter el contenido de un vial en la jeringuilla.
5. Filtrar el líquido sobre el vial de cromatografía iónica previamente identificado
6. Retirar el émbolo de la jeringuilla y sacar el filtro del fondo de la jeringuilla.
7. Separar la jeringuilla del filtro Whatman
8. Con unas pinzas afiladas, retirar del filtro Whatman los restos de papel de filtro impregnado que se han acumulado en el orificio del filtro Whatman.
9. Volver a unir la jeringuilla con el filtro y expulsar la mayoría de agua que queda retenida en el filtro forzando aire a través de la jeringuilla
10. Hacer pasar agua a través del filtro Whatman para limpiarlo
11. Forzar aire a través del conjunto jeringuilla-filtro Whatman para eliminar el agua del filtro.
12. Repetir este punto hasta que ya no salga líquido del filtro Whatman

13. Separar la jeringuilla del filtro y expulsar toda el agua remanente en la jeringuilla
14. Eliminar el filtro Whatman cuando se dificulte la filtración (Ogawa, 2001).

### 7.1.3.2. Análisis de las muestras por cromatografía iónica

#### 7.1.3.2.1. Descripción del método de medida

La cromatografía iónica es un método de medida cualitativo y cuantitativo basado en la separación de los diferentes iones que contiene una determinada disolución haciéndolos pasar a través de una columna intercambiadora de iones y midiendo la señal recibida en los diferentes tiempos de respuesta característicos de cada ión.

En la cromatografía iónica de alta resolución, la separación de los iones tiene lugar gracias al proceso de cambio iónico entre la fase móvil y los grupos de cambio enlazados covalentemente a la fase estacionaria. La fase estacionaria es típicamente una resina de baja capacidad basada en poliestireno entrecruzado con divinilbenceno con un grupo funcional con una carga fija (grupo amonio cuaternario para aniones y grupo sulfonato para cationes) y un contraión asociado que hace a esta eléctricamente neutra.

Los componentes básicos de un cromatógrafo iónico con supresión química son los siguientes:

- La fase móvil es impulsada por una bomba a través del sistema cromatográfico a un caudal determinado.
- Las muestras son introducidas al sistema a través de una válvula de inyección mediante un bucle o lazo de volumen fijo
- La muestra es transportada dentro de la columna separadora por la fase móvil. La columna es la parte más importante del cromatógrafo, donde tiene lugar la separación de los distintos iones, debido al intercambio de los contraiones de la fase estacionaria por los iones de la muestra y la diferente afinidad de estos por la fase estacionaria. Las características de la fase estacionaria vienen dadas por el tipo de soporte, el tamaño de poro, la capacidad de cambio iónico y el tipo de grupo funcional.
- Después de la separación de los diferentes iones el efluente puede pasar directamente al detector o por el contrario a una segunda columna que contiene una resina catiónica fuerte en forma protónica (sistema de doble columna o supresión química). El resultado de esta segunda columna supresora es que la alta conductividad de los ácidos minerales es detectada en presencia de la débil conductividad del agua con una alta sensibilidad y además disminuye considerablemente la conductividad de la fase móvil.
- Después de la separación y en algunos casos supresión, se colocan detectores en línea para la identificación y cuantificación de los diferentes iones. Existen dos tipos de detectores: universales como el de conductividad que responden a todos los iones presentes en la solución y específicos (espectrofotométricos, electroquímicos, etc) que sólo responden a unos determinados iones (CIEMAT, 2002)

#### 7.1.3.2.2. Descripción del cromatógrafo iónico utilizado

Los análisis se han llevado a cabo con un cromatógrafo iónico de la marca Metrohm, el cual tiene los siguientes elementos:

- Sistema de separación (733 IC Separation Centre) provisto de supresión química y una bomba supresora (752 Pump Unit)
- Columna de separación aniónica (METROSEP Anion Dual 2 IC) cuya fase estacionaria es polimetacrilato con grupos de amonio cuaternario.
- Bomba peristáltica con amortiguador de pulsos (709 IC Pump)
- Detector de conductividad termostático (732 IC Detector)

- Captador automático con capacidad de 127 muestras (766 IC Sample Processor)
- El programa analítico utilizado es el IC Metrodata.



Figura 7.3. Cromatógrafo iónico Metrhom utilizado para realizar los ensayos.

#### 7.1.3.2.3. Reactivos necesarios

- Eluyente o fase móvil: Disolución de carbonato/bicarbonato potásico con las siguientes concentraciones:

- 1,29 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 2,00 mM  $\text{NaHCO}_3$

Previo a la utilización de la fase móvil se filtra a través de un filtro Fluoropore™ de la marca Millipore con un tamaño de poro de 0,5  $\mu\text{m}$  en un sistema de filtración a vacío de la casa Millipore de 250 ml de capacidad con una bomba de vacío de 750 mmHg. La fase móvil se bombea con un caudal de 0,7 ml/min.

- Disolución regenerante: Disolución de ácido sulfúrico de concentración 50mM.

- Soluciones estándar: Se realizan el calibrado con disoluciones de nitrato a distintas concentraciones a partir de nitrato sódico. Típicamente se preparan los siguientes patrones de nitrato:

- 0,5 ppm  $\text{NO}_3$
- 1,0 ppm  $\text{NO}_3$
- 1,5 ppm  $\text{NO}_3$
- 2,0 ppm  $\text{NO}_3$
- 5,0 ppm  $\text{NO}_3$
- 10,0 ppm  $\text{NO}_3$

Para preparar todas las disoluciones se secan las sales previamente en estufa aproximadamente durante unas dos horas a 110°C y luego se guardan en un desecador previo a su uso.

#### 7.1.3.3. Cálculo de las concentraciones muestreadas

Con los patrones de concentración conocida de Nitrato se pasan por el cromatógrafo iónico y se hace un calibrado con las variables concentración (ppm Nitrato) vs área de pico.

Una vez obtenida la recta de calibrado se puede obtener la concentración de Nitrato (ppm= $\mu\text{g/ml}$ ) que se ha extraído de la muestra.

Conociendo el volumen de extracción (5 ml), el tiempo muestreado (min), la relación existente entre el nitrato extraído y el ozono ambiental (1 mol de ozono oxida a un mol de nitrito y lo transforma en nitrato) y el coeficiente de captación efectivo se puede obtener la concentración de ozono para ese punto de muestreo.



$$(7.2) \quad C_{O_3} = \frac{M_{NO_3^-} * V_{extraccion} * \left( \frac{PM_{O_3}}{PM_{NO_3^-}} \right)}{S_{efectivo} * t} * 106$$

donde,  $C_{O_3}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es la concentración de ozono obtenida con el captador pasivo Ogawa,  $M_{NO_3^-}$  ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) es la masa de nitrato que ha reaccionado con el ozono ambiental y que ha sido analizada en el cromatógrafo iónico,  $V_{extracción}$  (ml) es el volumen de extracción del nitrato empleado en el análisis,  $PM_{O_3}$  ( $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$ ) es el peso molecular del ozono,  $PM_{NO_3^-}$  ( $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$ ) es el peso molecular del nitrato,  $S_{efectivo}$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) es el coeficiente de captación efectivo correspondiente a dicho periodo de muestreo (según los tres métodos) y  $t$  (min) es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo.

Para pasar de ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de ozono a ppb recordar la siguiente relación

$$(7.3) \quad C_{Ozono} (ppb) = \frac{C_{ozono} (\mu\text{g} / \text{m}^3) * 22,4}{PM_{O_3}}$$

## 7.2. MEDICIÓN CON CAPTADORES PASIVOS RADIELLO DE OZONO Y NO<sub>2</sub>

### 7.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En el caso de la medida de ozono y NO<sub>2</sub> con captadores pasivos Radiello, la preparación de muestras y el desensamblaje y preparación de cartuchos muestreados para análisis se realiza de la misma forma.

#### 7.2.1.1. Equipamiento necesario

- Captador pasivo compuesto de los siguientes elementos:
  - 1 Cuerpo difusivo de policarbonato con una membrana azul microporosa (25  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 1,7 mm de espesor de membrana) de polietileno de alta densidad (HDPE) de 16 mm de diámetro y 64 mm de longitud.
  - 1 Soporte triangular de policarbonato con bolsillito transparente para colocar la identificación
  - 1 Adaptador vertical de policarbonato que se debe aplicar sobre el soporte vertical
  - 1 Pegatinas identificativas
- Cartuchos impregnados código 172 para medir ozono
- Cartuchos impregnados código 166 para medir NO<sub>2</sub> (2002)



Figura 7.4. Componentes de un captador pasivo Radiello (2002)

#### **7.2.1.2. Cartuchos impregnados para medida de ozono troposférico**

Los cartuchos adsorbentes (código 172) son tubos de polietileno microporoso rellenos con gel de sílice impregnada de 4,4'-dipiridiletileno.

Los cartuchos deben ser protegidos de la luz directa, por lo tanto se deben guardar en un lugar oscuro. Es suficiente con guardarlos en un armario o en un cajón. Bajo estas condiciones el valor del blanco se mantiene por debajo de 0,015 unidades de absorbancia hasta un máximo de 60 días. Como norma general, el aumento del valor del blanco repercute en una bajada de la sensibilidad analítica.

Para la realización del presente estudio, los cartuchos limpios y los cartuchos muestreados se han guardado durante todo el periodo en la nevera. Después de la exposición, los cartuchos han de ser guardados en la misma forma, junto con los blancos no expuestos (2002)

#### **7.2.1.3. Cartuchos impregnados para medida de NO<sub>2</sub>**

Los cartuchos adsorbentes (código 166) son tubos de microfibra de poliéster impregnados de Trietanolamina (TEA).

Los cartuchos son estables al menos 4 meses antes y después de la exposición si se guardan en la oscuridad a 4°C.

Para la realización del presente estudio, los cartuchos limpios y los cartuchos muestreados se han guardado durante todo el periodo en la nevera. Después de la exposición, los cartuchos han de ser guardados en la misma forma, junto con los blancos no expuestos (2000).

#### **7.2.1.4. Ensamblaje de los captadores pasivos**

El captador pasivo Radiello puede ser ensamblado en posición horizontal o en posición vertical. En el presente estudio se han ensamblado en posición vertical para evitar que el cartucho impregnado en el interior perdiera la horizontalidad con respecto al cuerpo difusor externo.

Para realizar el ensamblaje de estos captadores no es preciso realizarlos en caja de guantes, a diferencia de los captadores pasivos Ogawa. Se deben seguir los siguientes pasos:

- Poner el adaptador en el plato de sujeción, una suave presión de los dedos será suficiente.
- Retirar la bolsita de plástico precinto que contiene el tubo de almacenamiento.
- Abrir el tubo de almacenamiento e insertar el cartucho en el cuerpo difusivo (captador) sin tocarlo con las manos ni los dedos.
- Tener cuidado: el cartucho no debe salirse del cuerpo difusor ni siquiera medio milímetro. Si sale, no sirve la medida. Si se queda fuera, dar unos golpecitos en el captador hasta que el cartucho quede totalmente dentro.
- Manteniendo el soporte triangular boca a bajo, es decir con el clip de sujeción hacia abajo, enroscar el captador en el soporte
- Rellenar la etiqueta adhesiva y introducirla en el bolsillo transparente sin despegar la pegatina.
- Guardarlas en las respectivas bolsas ziploc.

## 7.2.2. DESENSAMBLAJE Y PREPARACIÓN DE CARTUCHOS MUESTREADOS RADIELLO PARA ANÁLISIS

### 7.2.2.1. Preparación de los viales de extracción

Los viales de extracción son los mismos viales donde vienen contenidos los cartuchos impregnados limpios.

### 7.2.2.2. Desmontaje de las muestras

No es preciso desmontarlos dentro de la caja de guantes.

Para desmontar los captadores se debe seguir el siguiente protocolo:

- Abrir el vial vacío que ha contenido cartuchos impregnados para medir ozono
- Desenroscar el cuerpo difusor del soporte triangular y separarlo
- Verter el cartucho impregnado muestreado directamente al vial sin tocarlo con los dedos
- Tapar el vial con el propio tapón
- Sacar la etiqueta adhesiva del bolsillito del soporte triangular
- Despegar la etiqueta adhesiva
- Pegarla en la parte superior del vial tapado
- Guardar los viales cargados de cartuchos muestreados en la nevera dentro de una bolsita ziploc (2000; 2002).

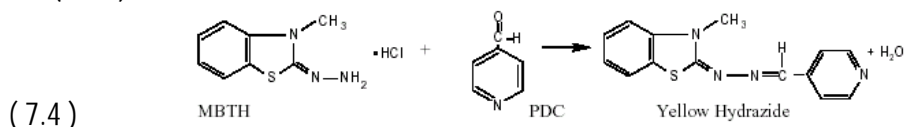
### 7.2.2.3. Limpieza de los componentes del captador

Si el cuerpo difusor se ensucia, se puede lavar en agua con jabón en un baño de ultrasonidos. Se debe enjuagar con agua destilada y secado al aire.

No se deben usar disolventes para limpiar ninguna parte del Radiello (2000; 2002).

## 7.2.3. ANÁLISIS DE CARTUCHOS MUESTREADOS DE OZONO

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 (2002)



### 7.2.3.1. Preparación de muestras para análisis

#### 7.2.3.1.1. Extracción de los Filtros Muestreados

La extracción de los filtros muestreados se lleva a cabo de la siguiente forma:

- Extraer el cartucho del tubo de vidrio, retirar el tapón de PTFE y verter la gel de sílice en el vidrio o tubo de plástico que lo ha contenido.
- Introducir 5 ml de solución MBTH
- Agitar bien y colocar los viales en ultrasonidos
- Esperar al menos una hora para que se complete la reacción

### 7.2.3.1.2. Filtración de las Muestras Extraídas

- Limpiar una jeringuilla de 10 ml enjuagando cuidadosamente con agua MQ
- Filtrar de una sola vez todos los filtros correspondientes a una misma semana de muestreo.
- Unir la jeringuilla con el prefiltro Albet-JFV-25-100 de microfibra de vidrio de 25 mm de diámetro y 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.
- Verter el contenido de un vial en la jeringuilla con la precaución de que el fondo de la gel de sílice se quede en el vial de extracción. No debe pasar gel de sílice a la jeringuilla. En caso contrario se dificulta la filtración.
- Filtrar el líquido sobre un vial de limpio previamente identificado. Los viales limpios se acondicionan de igual forma que los viales para cromatografía iónica que se ha explicado en el punto 7.1.3.2
- Separar la jeringuilla del prefiltro Albet. Sacar el émbolo de la jeringuilla y eliminar cualquier resto de líquido que quede en las paredes de la jeringuilla.
- Volver a unir la jeringuilla con el filtro y expulsar la mayoría de líquido que queda retenido en el filtro forzando aire a través del conjunto jeringuilla-prefiltro Albet para eliminar totalmente el líquido del prefiltro.
- Repetir este punto hasta que ya no salga líquido del prefiltro Albet.
- Separar la jeringuilla del prefiltro y expulsar toda el líquido remanente en la jeringuilla
- Eliminar el prefiltro Albet cuando se dificulte mucho la filtración.

### 7.2.3.2. Análisis de las muestras por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS

#### 7.2.3.2.1. Descripción del método de medida

Las medidas de absorción realizadas en espectrofotometría consisten en determinar la disminución de la intensidad del haz de radiación incidente cuando éste pasa a través de un medio absorbente y de dimensiones determinadas. Dicha disminución depende de la concentración de absorbente y de la longitud del camino recorrido.

La ley básica de la espectrofotometría de absorción molecular relaciona todas estas variables y es conocida como la Ley de Beer, cuyo enunciado es el siguiente:

*"Cuando una radiación monocromática atraviesa una disolución, la absorbancia presentada es función directa de su espesor y de su concentración"*

$$(7.5) \quad A = \epsilon * b * c$$

Siendo:

A= absorbancia

$\epsilon$ = absortividad molar, es una constante de proporcionalidad característica del sistema absorbente

b= el espesor de la disolución absorbente o longitud de paso óptico

c= la concentración de la sustancia absorbente

Suponiendo que un haz de luz monocromática atravesase un espesor (b) de una disolución absorbente, siendo  $I_0$  la intensidad de la radiación incidente, I la intensidad de la radiación de salida y c la concentración de la sustancia absorbente, también se puede definir la absorbancia como:

$$(7.6) \quad A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Los espectros de absorción se obtienen haciendo pasar una radiación electromagnética continua, como la emitida por una lámpara de W y analizando, mediante un espectrógrafo, la proporción de radiación absorbida por la muestra en función de su longitud de onda o frecuencia.

Conocidas las intensidades de radiación incidente y recibidas, la longitud de paso y la absorptividad molar de la sustancia a determinar, se puede conocer la concentración presente en una muestra o disolución (2002).

#### 7.2.3.2.2. Descripción del espectrofotómetro Ultravioleta utilizado

Se ha utilizado el Espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, equipo de haz simple. El sistema óptico de dicho aparato, está constituido por estos componentes fundamentales:

- Fuente de energía radiante (radiación continua) proporcionada por una lámpara de tungsteno para la región del visible y una lámpara de deuterio para el ultravioleta.
- Conjunto de lentes que forma un haz de luz único y colimado.
- Obturador/monocromador a través del cual pasa el haz de luz.
- Cubetas transparentes para contener disoluciones Quartz Suprasil 300 100-QX de la marca Hellma de 10 mm de luz de paso.
- Hendidura a través de la cual pasa el haz de luz antes de incidir en una superficie holográfica que refleja y dispersa el haz de luz hasta una matriz de diodo con el fin de tener acceso a toda la información contenida en cada longitud de onda.
- Medidor de la señal de tubo fotomultiplicador

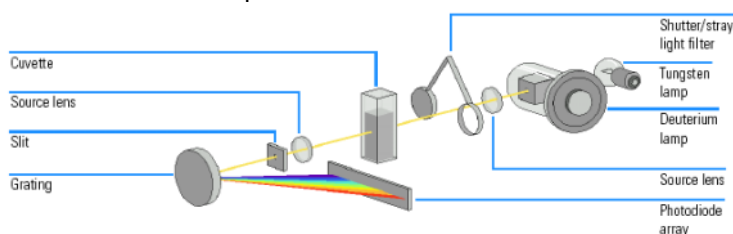


Figura 7.5. Esquema del Espectrofotómetro de UV-Vis utilizado para realizar las medidas.

Se realizan medidas cuantitativas de la absorción de la muestra a 430 nm, sin corrección de la medida del fondo. El programa analítico utilizado es el UV-VIS ChemStation Software.

#### 7.2.3.2.3. Reactivos necesarios

- *MBTH*: 3-metil-2-benzotiazolinahidrazona hidrocloreuro. Código Aldrich 12.973-9.
- Disolver 5 gramos en un litro de agua y añadir 5 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- Si se guarda en oscuridad, la solución es estable por lo menos durante un mes.
- *Solución patrón concentrada (P100)*: 108,834 ppm de disolución (mg/l) 4-piridialdehído (código Aldrich P6.240-2)
- Disolver 100  $\mu$ l (112,2 mg a 20°C) de 4-piridialdehído en 1 litro de agua.
- *Solución patrón concentrada (P200)*: 217,668 ppm de disolución (mg/l) 4-piridialdehído (código Aldrich P6.240-2)
- Disolver 200  $\mu$ l (112,2 mg a 20°C) de 4-piridialdehído en 1 litro de agua.
- *Soluciones estándar*: Se realiza el calibrado con disoluciones patrón de 4-piridialdehído a distintas concentraciones realizando diluciones del patrón concentrado P100, realizando las siguientes diluciones (2002):
  - 1/1 = 54, 417 ppm
  - 1/5 = 18,139 ppm
  - 1/10 = 9, 894 ppm

#### 7.2.3.3. Cálculo de las concentraciones muestreadas

Podemos saber la concentración de ozono en el ambiente teniendo en cuenta que 1 mol de ozono oxida a un mol de DPE (1,2-di(4-dipiridil)etileno) impregnado en gel de sílice y como producto

se obtiene 2 moles de aldehído (4-piridilaldehído). Los moles de ozono que han reaccionado con el DPE dan el doble de moles de 4-piridilaldehído.

Por lo tanto si averiguamos la cantidad de 4-piridilaldehído presente en una muestra, se puede relacionar con la cantidad de ozono presente en la atmósfera que ha originado ese aldehído y sabiendo el tiempo de muestreo y el coeficiente de captación del captador se obtendrá la concentración ambiental promedio de ozono durante el periodo muestreado.

Con los patrones de concentración conocida de 4-piridilaldehído se preparan unas disoluciones para ser medidas por el espectrofotómetro UV-VIS.

Para ello se realiza lo siguiente:

- Se toman unos viales y se identifican con el nombre del patrón.
- Se añade 0,5 ml de la solución patrón
- Se añade 4,5 ml de MBTH
- Se colocan en el ultrasonidos durante una hora para que se complete la reacción

Una vez obtenidos las disoluciones patrón se pasan por el espectrofotómetro y se hace un calibrado con las variables masa de ozono ( $\mu\text{g}$  de ozono) vs Absorbancia medida (2002) a partir de la siguiente relación.

Tabla 7.1. Relación existente entre los  $\mu\text{g}$  de PDAL y los  $\mu\text{g}$  de ozono

Solución Estándar	$\mu\text{g}$ de PDAL*	$\mu\text{g}$ de ozono equivalente
P200	217,668	24,379
P100	108,834	12,189
P 1/1	54,417	6,095
P 1/5	18,139	2,032
P 1/10	9,894	1,108

\*PDAL= 4-piridilaldehído,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

Esta relación se ha obtenido teniendo en cuenta los siguientes datos:

- Peso Molecular del 4-piridilaldehído,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  (PDAL) = 107 g/mol
- Peso Molecular del ozono = 48 g/mol
- Riqueza del reactivo PDAL = 97%
- Densidad del reactivo PDAL = 1,122 g/ml
- Volumen de solución estándar que se hace reaccionar con MBTH = 0,5 ml
- Relación estequiométrica = 1mol de ozono produce 2 moles de PDAL

Una vez obtenida la recta de calibrado ( $\mu\text{g}$  de ozono) vs Absorbancia se puede obtener los  $\mu\text{g}$  de ozono presentes en la muestra problema.

Conociendo el tiempo muestreado (min), la masa equivalente medida de ozono ( $\mu\text{g}$ ) medida en el espectrofotómetro UV y el coeficiente de captación efectivo se puede obtener el valor de la concentración de ozono ambiental en cualquier punto de muestreo según la siguiente ecuación:

$$(7.7) \quad C_{O_3} = \frac{M_{O_3}}{S_{\text{efectivo}} * t * 106}$$

donde,  $C_{O_3}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es la concentración de ozono obtenida con el captador pasivo Radiello,  $M_{O_3}$  ( $\mu\text{g}$ ) es la masa de ozono equivalente a la concentración de 4,4-dipiridilaldehído medida en el espectrofotómetro UV,  $S_{\text{efectivo}}$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) es el coeficiente de captación efectivo correspondiente a dicho periodo de muestreo (según los tres métodos) y  $t$  (min) es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo.

## 7.2.4. ANÁLISIS DE FILTROS MUESTREADOS DE NO<sub>2</sub>

Para el análisis del NO<sub>2</sub> se considera que es quimiadsorbidos por la trietanolamina (TEA) y se convierte en nitrito totalmente.

El Nitrito se puede analizar mediante espectrofotometría utilizando una variante de la reacción de Griess-Salzman o directamente determinando el nitrito por Cromatografía iónica. En este caso se determina el nitrito a partir de una variante de la reacción de Griess-Salzman en la cual se produce una reacción de diazotación.

El nitrito extraído del cartucho se hace reaccionar con sulfanilamida para que se produzca la diazotación de la sulfanilamida. Se hace reaccionar esta sal de diazonio con N-(1-naftil)etilendiamina bicloruro para que a través de un mecanismo de complejación se produzca un colorante azoico rojo-violeta. La determinación espectrofotométrica a 537 nm de la absorbancia se relaciona con los niveles de NO<sub>2</sub> en el ambiente (2000)

### 7.2.4.1. Preparación de muestras para análisis

#### 7.2.4.1.1. Extracción de los Filtros Muestreados

La extracción de los filtros muestreados se lleva a cabo de la siguiente forma (2000):

- Abrir el vial que contiene el cartucho muestreado
- Añadir 10 ml de agua
- Agitar vigorosamente de forma intermitente durante una hora
- Guardar en la nevera durante 24 horas antes de proceder a la medida
- Después de las 24 horas, extraer el filtro del vial mediante una aguja de jeringuilla.

### 7.2.4.2. Análisis de las muestras por Cromatografía iónica

Como ya se ha comentado, el nitrito presente en el cartucho muestreado se puede determinar por cromatografía iónica o por espectrofotometría UV-VIS.

En el caso de realizar la determinación mediante cromatógrafo iónico, se pasan directamente las muestras sin ningún tipo de preparación adicional.

El método de medida y las características del cromatógrafo iónico ya se han comentado en el punto 7.1.3.2

#### 7.2.4.2.1. Reactivos necesarios

- *Soluciones estándar:* Se realizan el calibrado con disoluciones de nitrito a distintas concentraciones a partir de nitrito sódico. Típicamente se preparan los siguientes patrones de nitrito:
  - 1,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 5,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 10,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 15,0 ppm NO<sub>2</sub>

Para preparar todas las disoluciones se secan las sales previamente en estufa aproximadamente durante unas dos horas a 110°C y luego se guardan en un desecador previo a su uso.

### 7.2.4.3. Análisis de las muestras por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS

En el caso de realizar la determinación mediante espectrofotometría de UV-VIS se debe llevar a cabo la reacción modificada de Griess-Saltzman para producir el colorante azoico.

El método de medida y las características del espectrofotómetro ya se han comentado en el punto 7.2.3.2. Para el caso de la medida de Nitrito en el espectrofotómetro la determinación se realiza a 537 nm (2000)

#### 7.2.4.3.1. Reactivos necesarios

- *Sulfanilamida*: disolver 10 g de sulfanilamida en 100ml de ácido HCl concentrado y diluirlo a 1000 ml con agua destilada.
- *NEDA*: Disolver 250 mg de N-(1-naphtil)ethylendiamina bicloruro en 250 ml de agua.
- Desecharlo si sale marrón
- *Soluciones estándar*: Se realizan el calibrado con disoluciones de nitrito a distintas concentraciones a partir de nitrito sódico. Típicamente se preparan los siguientes patrones de nitrito:
  - 1,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 5,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 10,0 ppm NO<sub>2</sub>
  - 15,0 ppm NO<sub>2</sub>

Para preparar todas las disoluciones se secan las sales previamente en estufa aproximadamente durante unas dos horas a 110°C y luego se guardan en un desecador previo a su uso.

#### 7.2.4.4. Cálculo de las concentraciones muestreadas

Con los patrones de concentración conocida de Nitrito se pasan por el cromatógrafo iónico y se hace un calibrado con las variables concentración (ppm Nitrito) vs área de pico.

Una vez obtenida la recta de calibrado se puede obtener la concentración de Nitrito (ppm= µg/ml) que se ha extraído de la muestra.

Conociendo el volumen de extracción (10 ml), el tiempo muestreado (min), la relación existente entre el nitrito extraído y el coeficiente de captación se puede obtener la concentración de NO<sub>2</sub> para ese punto de muestreo.

$$(7.8) \quad C_{NO_2} = \frac{M_{Nitrito} * V_{extraccion} * \left( \frac{PM_{NO_2}}{PM_{Nitrito}} \right)}{S_{efectivo} * t} \quad 10^6$$

donde,  $C_{NO_2}$  (µg/m<sup>3</sup>) es la concentración de NO<sub>2</sub> obtenida con el captador pasivo Radiello,  $M_{nitrito}$  (µg/ml) es la masa de nitrito formada tras la quimiadsorción del NO<sub>2</sub> y que ha sido analizada,  $V_{extracción}$  (ml) es el volumen de extracción del nitrito empleado en el análisis,  $PM_{NO_2}$  (µg/µmol) es el peso molecular del dióxido de nitrógeno,  $PM_{Nitrito}$  (µg/µmol) es el peso molecular del nitrito,  $S_{efectivo}$  (cm<sup>3</sup>/min) es el coeficiente de captación efectivo correspondiente a dicho periodo de muestreo y  $t$  (min) es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo.

Para pasar de concentración de NO<sub>2</sub> en (µg/m<sup>3</sup>) a concentración en ppb (ppb= µl/m<sup>3</sup>) tener en cuenta la siguiente relación:

$$(7.9) \quad C_{NO_2}(ppb) = \frac{C_{NO_2}(\mu g / m^3) * 22,4}{PM_{NO_2}}$$

## BIBLIOGRAFÍA

2000. Instructions for NO<sub>2</sub> sampling by Radiello®. NO<sub>2</sub>-UK-0900., Fondazione Salvatore Maugeri.
2002. Model 3310 Radiello(R) Passive Sampling System Ozone, Rupprecht & Patashnick.
- CIEMAT (Editor), 2002. Química analítica de los Contaminantes Medioambientales. Serie ponencias. Ed. Ciemat, Madrid, España.
- Koutrakis, P. et al., 1993. Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. Analytical Chemistry, 65(3): 209-214.
- Ogawa, 2001. Protocol for Ozone Measurement using the ozone Passive sampler badge. 3rd Revision.