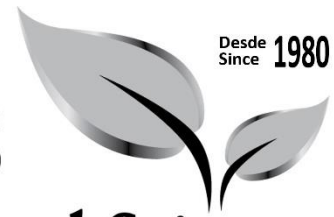




Revista de CIENCIAS AMBIENTALES Tropical Journal of Environmental Sciences



**Validación de método para determinar niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- y $C_2O_4^{2-}$
en material particulado PM-10 en San José**

***Validation Method for Determining Levels of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- and $C_2O_4^{2-}$
in Particulate Matter PM-10 in San José***

Susana Rodríguez^a y Jorge Herrera^b

^a La autora es química e investigadora de la Universidad de Costa Rica. ^b El autor es químico e investigador en la Universidad Nacional, Costa Rica.

Director y Editor:

Dr. Eduardo Mora-Castellanos

Consejo Editorial:

Enrique Lahmann, UICN, Suiza

Enrique Leff, UNAM, México

Marielos Alfaro, Universidad Nacional, Costa Rica

Olman Segura, Universidad Nacional, Costa Rica

Rodrigo Zeledón, Universidad de Costa Rica

Gerardo Budowski, Universidad para la Paz, Costa Rica

Asistente:

Rebeca Bolaños-Cerdas



Los artículos publicados se distribuyen bajo una Creative Commons Reconocimiento al autor-No comercial-Compartir igual 4.0 Internacional (CC BY NC SA 4.0 Internacional) basada en una obra en <http://www.revistas.una.ac.cr/ambientales>, lo que implica la posibilidad de que los lectores puedan de forma gratuita descargar, almacenar, copiar y distribuir la versión final aprobada y publicada (*post print*) del artículo, siempre y cuando se realice sin fines comerciales y se mencione la fuente y autoría de la obra.

VALIDACIÓN DE MÉTODO PARA DETERMINAR NIVELES DE SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- Y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ EN MATERIAL PARTICULADO PM-10 EN SAN JOSÉ

RESUMEN

Se validó un método para la determinación de los niveles de nitrato, sulfato, cloruro y oxalato presentes en el material particulado PM-10 colectado del aire ambiente del centro de la ciudad de San José. Las muestras se recolectaron utilizando dos muestreadores de aire de alto volumen con controlador de flujo volumétrico, sobre filtros de fibra de vidrio (20,3 cm x 25,4 cm), con un flujo promedio de 1,13 m³/min durante 24 horas en dos sitios de la ciudad capital. Para la determinación de los aniones se utilizó cromatografía de intercambio iónico con supresor de ionización. Se determinó que los principales aniones presentes en el material particulado son el nitrato y el sulfato, constituyendo aproximadamente el 2,5 por ciento en peso de las partículas colectadas.

An analytical method for the determination of nitrate, sulfate, chloride and oxalate in particulate matter (PM-10) collected in the area of San José City, was validated. The samples were collected, using two high volume samplers with volumetric flow controller, in glass fiber filters (20,3 x 25,4 cm) with an average flow of 1,13 m³/min during 24 hours in two different locations. The quantification of the anions was made using an Ion Chromatograph with ionic suppressor.

The anions present in the particulate matter was chiefly nitrate and sulfate, that constitute about 2,5 % of the weigh of the collected particles.

Susana Rodríguez y Jorge Herrera, químicos, son investigadores en la Universidad de Costa Rica y la Universidad Nacional –respectivamente.

por SUSANA RODRIGUEZ
Y JORGE HERRERA

Las partículas que viajan en el aire son materiales sólidos o líquidos con dimensiones mayores a las moleculares, originadas desde una gran diversidad de fuentes, y que poseen un rango de propiedades morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas muy variadas. La mayoría de las partículas se encuentran en estado sólido, pero existen también en estado líquido; otras pueden estar formadas por porciones sólidas rodeadas de coberturas líquidas (Clarke 1992).

Una de las propiedades más importantes al analizar el comportamiento de una partícula es su diámetro, el cual se puede determinar geoméricamente a partir de una microscopía óptica o electrónica, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico. El diámetro es una propiedad obvia de una partícula esférica, sin embargo muchas veces las partículas atmosféricas pueden ser cúbicas, cilíndricas o amorfas; debido a esto sus diámetros son a menudo descritos como equivalentes.

Las partículas PM-10 son todas aquellas recolectadas con un 50 por ciento de eficiencia, utilizando un muestreador de alto volumen cuyo diámetro o punto de corte es de 10 mm. La concentración de PM-10 en el aire es un indicador de los niveles de partículas presentes en el medio que, por su tamaño, tienen la capacidad de ingresar a la zona torácica del sistema respiratorio del ser humano.

Dentro del material particulado PM-10 se puede encontrar dos categorías de partículas: primarias y secundarias. Las primarias están compuestas por material emitido directamente a la atmósfera. Dentro de

esta categoría se incluyen aquellas partículas generadas por procesos mecánicos y de combustión, y las formadas por la condensación de vapores de alta temperatura. La concentración de partículas primarias depende de su velocidad de emisión, transporte, dispersión y remoción desde la atmósfera. Las secundarias son las que se forman a partir de vapores condensables formados por reacciones químicas, donde están involucrados precursores en fase gaseosa. Los procesos de formación de estas segundas partículas pueden dar origen a partículas nuevas o a la adición de material particulado a las preexistentes (Covert *et al.* 1992). La mayoría de las partículas de sulfato se forman a partir de la oxidación de dióxido de azufre y, al igual que las partículas de nitrato, son esencialmente secundarias. Los óxidos de nitrógeno reaccionan en la atmósfera para formar ácido nítrico gaseoso, el cual puede reaccionar con el amoníaco presente en la atmósfera para a su vez formar nitrato de amonio. El ácido nítrico gaseoso también puede interactuar con partículas que contengan cloruro de sodio o carbonato de calcio, generando así ácido clorhídrico o dióxido de carbono y nitrato de sodio o nitrato de calcio en forma de partículas.

La formación de aerosol secundario depende de la concentración de especies gaseosas reactivas –ozono, radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno– y condiciones atmosféricas determinadas –radiación solar y humedad relativa (McMurry y Wilson 1983). Como resultado de esto, es muy difícil relacionar las concentraciones de partículas secundarias con sus precursores emitidos desde las fuentes.

Contaminación atmosférica en San José

El problema de la contaminación atmosférica por gases y material particulado en Costa Rica se acrecienta por la gran concentración de actividades urbanas en un área muy reducida del territorio nacional: la capital. Éste no es un fenómeno exclusivo de nuestro país; en otras áreas centrales metropolitanas de América Latina se observa la misma situación.

Sección experimental

Para realizar el muestreo del material particulado respirable, se seleccionaron dos puntos de monitoreo ubicados en el casco central de la

ciudad de San José, caracterizados como categoría B acorde con la clasificación de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Esta categoría se asigna a aquellos sitios donde se presenta alta concentración de contaminantes con bajo potencial de acumulación, ubicado de 3 a 15 m de una arteria de alto flujo vehicular con buena ventilación natural.

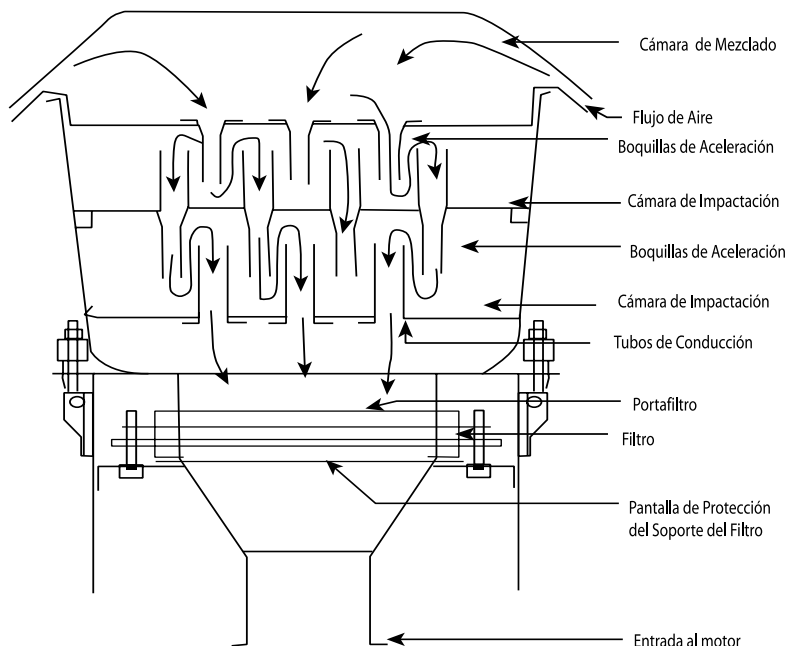
El primer sitio de muestreo estuvo localizado en la Catedral Metropolitana (Avenida Segunda), a 7,5 m de la carretera y a 3,5 m sobre el nivel del suelo. El segundo sitio se ubicó en el edificio de la Junta de Educación de San José, a 8 m de la carretera y a 3 m sobre el nivel del suelo.

La campaña de muestreo se realizó en el período abril-octubre, de 2004, para el primer punto de monitoreo, y en el período mayo-octubre, del mismo año, para el segundo, recolectándose muestras tres veces por semana –lunes, miércoles y viernes. Para eso se utilizaron dos muestreadores de aire de alto volumen –marca Thermo Andersen, modelo VFC, con el cual el aire ambiente es aspirado en forma simétrica (independientemente de la dirección del viento)– durante 24 horas, a través de la abertura circunferencial ubicada en la parte superior del cabezal (figura 1). Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactadoras a una velocidad de 1,13 m³/min, para después ser dirigido hacia la superficie de impactación. Debido a su momento mecánico, aquellas partículas que poseen diámetro aerodinámico mayor a 10 mm quedan retenidas en la superficie de la cámara, mientras que las restantes poseen la suficiente inercia como para continuar a través de un sistema de 16 boquillas de diámetro especificado hacia un filtro de fibra de vidrio.

El equipo cuenta con una bomba de vacío, conectada a un dispositivo de venturi, que permite no solo seleccionar el flujo de aire –al que se le realiza el muestreo– sino también regular la potencia de la bomba para mantenerlo constante durante todo el período de muestreo. Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro para contabilizar el tiempo total de muestreo.

Cada tres muestreos se realizó la calibración del flujo del muestreador de aire comparando las lecturas de caída de presión generadas por el flujo –al pasar por un orificio crítico calibrado Va-

Figura 1. Muestreador de aire de alto volumen para recolección de material particulado PM-10.



riflo modelo 454– con las indicaciones del equipo. Las mediciones de caída de presión se realizaron con dos manómetros de agua, uno conectado al orificio y otro al equipo.

Para cada uno de los muestreos se tomaron registros de las condiciones promedio de temperatura y presión atmosférica con la ayuda de un anemómetro marca Kestrel modelo 5000.

En la recolección de las partículas se utilizaron filtros de fibra de vidrio marca Whatman (Cat n° 1829932, Grado G653). Dichos filtros se acondicionaron 24 horas en una desecadora (con una temperatura de entre 15°C y 30°C, y una humedad menor al 40 por ciento) antes de ser pesados en balanza analítica, al inicio y final de los muestreos. El transporte de los filtros al campo se realizó en bolsas rotuladas con cierre hermético.

Para el análisis de los aniones de cada uno de los filtros se cortó una tira de 2,5 cm de ancho, la cual se colocó en un balón esmerilado 24/40 de 250 ml, al que se le adicionaron 50 ml de agua Milli-Q con el fin de extraer los aniones presentes. Posteriormente se calentó el contenido del balón durante 30 minutos en un sistema de reflujo, se dejó enfriar y se trasvasó cuantitativamente a un balón aforado de 100 ml. Luego

se agregaron 30 ml de agua Milli-Q, se calentó por otros 30 minutos y, una vez frío, se trasvasaron los residuos al balón aforado. Se realizaron tres enjuagues con agua Milli-Q y cuando el contenido del balón se enfrió, se aforó con agua desionizada.

Por último, se tomó una porción de la disolución del balón aforado y se filtró con un papel Whatman 541. La disolución resultante se utilizó para el análisis de los aniones por cromatografía de intercambio iónico. Se utilizó un cromatógrafo de iones marca Dionex modelo DX-100 con una columna Ion Pac AS4A-SC de 4 mm, un supresor de ionización ASRS-Ultra de 4 mm y un graficador modelo 4400.

Se cuantificó por interpolación en una curva de calibración de 0,5 a 7 mg/l de los aniones (sulfato, nitrato, cloruro, oxalato) bajo las siguientes condiciones experimentales: (1) Eluyente: disolución 1,8 mm Na_2CO_3 / 1,7 mm NaHCO_3 . (2) Flujo del eluyente: 2 ml / min. (3) Sensibilidad: 10 μS .

Resultados

Los límites de detección se calcularon según la Unión Internacional de Química Pura y Apli-



A. Valenciano

cada (Iupac, en sus siglas en inglés), para lo cual se analizaron 10 muestras de blancos independientes medidos una vez cada uno. Estas muestras se elaboraron extrayendo una tira de 2,5 cm de ancho de 10 filtros de fibra de vidrio en blanco, con el mismo procedimiento de análisis usado para las muestras recolectadas en los puntos de monitoreo.

Los límites de detección se calculan como la concentración correspondiente a la señal promedio de los blancos más tres veces la desviación estándar de dichas mediciones (Iupac 1995). Este enfoque asume que una señal más tres sobre el valor del blanco podría surgir de éste menos del 1 por ciento de las veces, y por lo tanto es probable que surja de algo más, por ejemplo, del mensurando. De esta forma el límite de detección es dependiente de la matriz, que en el caso del presente análisis se ve influenciada por el filtro sobre el cual se colecta el material particulado. Los límites de detección para los aniones analizados son los mostrados en el siguiente cuadro.

Cuadro 1. Límites de detección obtenidos para el análisis de la concentración de los aniones por cromatografía de intercambio iónico

Sulfato	Nitrato	Oxalato	Cloruro
0,1 mg/l	0,2 mg/l	0,1 mg/l	0,4 mg/l

En forma adicional, se determinó el límite de cuantificación para cada uno de los aniones: estrictamente es la concentración más baja que puede establecerse con un nivel aceptable de veracidad y está comprobada por convección como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco más 10 desviaciones estándar de la media del blanco. Los límites de cuantificación obtenidos se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 2. Límites de cuantificación obtenidos para el análisis de la concentración de los aniones por cromatografía de intercambio iónico

Sulfato	Nitrato	Oxalato	Cloruro
0,5 mg/l	0,4 mg/l	0,8 mg/l	0,7 mg/l

Si se ejecuta un muestreo promedio de material particulado de 24 horas a un flujo de 1,13 m³/min, considerando una temperatura de 298 K y 760 mm de Hg de presión atmosférica, se puede realizar una estimación de los límites anteriormente calculados en el aire y se obtienen los siguientes resultados:

Cuadro 3. Límites de detección en aire obtenidos para el análisis de la concentración de los aniones por cromatografía de intercambio iónico

Sulfato	Nitrato	Oxalato	Cloruro
0,06 ug/m ³	0,1 ug/m ³	0,06 ug/m ³	0,2 ug/m ³

Cuadro 4. Límites de cuantificación en aire obtenidos para el análisis de la concentración de los aniones por cromatografía de intercambio iónico

Sulfato	Nitrato	Oxalato	Cloruro
0,3 ug/m ³	0,2 ug/m ³	0,5 ug/m ³	0,4 ug/m ³

Es importante tener en cuenta que la magnitud del límite de detección depende primordialmente de dos factores. El primero es la sensibilidad de calibración –pendiente de la curva de calibración–, ya que mientras más sensible sea una especie, menor será el límite de detección. Por esta razón, el sulfato y el oxalato, que son las especies que tienen la pendiente mayor, tienen los límites de detección más bajos. El otro factor es la dispersión de los datos de cada especie, ya que cuanto mayor sea la desviación estándar a bajas concentraciones, mayor será el límite de detección.

La exactitud del método se evaluó mediante enriquecimientos con los analitos a dos niveles de concentración.

Para cada uno de los casos de estudio se estimó el factor de recuperación y se realizó una prueba de significancia (Eurochem 1998) para determinar si el factor de recuperación era significativamente diferente de la unidad, con un 95 por ciento de confianza. Los resultados se muestran en el siguiente cuadro:

Cuadro 5. Factores de recuperación obtenidos para los aniones a los dos niveles de concentración analizados

Anión	Nivel de concentración	Recuperación promedio	Desviación estándar	Factor de recuperación	Significativamente diferente de uno
Sulfato	Alto	98	1	1,015 ± 0,004	No
	Bajo	91	5	1,10 ± 0,02	No
Nitrato	Alto	100	2	0,99 ± 0,01	No
	Bajo	107	3	0,94 ± 0,01	No
Cloruro	Alto	94	1	1,063 ± 0,006	No
	Bajo	91	2	1,100 ± 0,007	No
Oxalato	Alto	100	1	1,003 ± 0,006	No
	Bajo	92	2	1,09 ± 0,01	No

Es importante resaltar que los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del intervalo de valores recomendados para un método de análisis instrumental; sin embargo, en todos los aniones –excepto el nitrato– los porcentajes son menores al disminuir la concentración del enriquecimiento. A partir de los datos anteriores puede concluirse que el nivel del sesgo en estos métodos es adecuado, considerando que se trata de la recuperación de concentraciones en el intervalo de trabajo de cada anión.

Para obtener un estimado de la precisión del método, se realizó un análisis de varianza Anova, que consiste en ordenar los datos en una matriz (A) de i (filas) x j (columnas), donde i es el número máximo de áreas de pico de cada anión a una concentración obtenidos en un día y j es el

número de días que se repitió el experimento. Si se analizan los resultados mostrados en el cuadro 6, se puede observar que a nivel bajo de concentración, algunos aniones presentan diferencias estadísticamente significativas (95 por ciento de confianza) entre la repetitividad y la reproducibilidad, que no se deben al azar sino que son variaciones producidas por errores sistemáticos.

La desviación estándar de los porcentajes de reproducibilidad hace pensar que las diferencias en las respuestas del instrumento pueden ser causadas por factores que afectan en la misma proporción a todos los aniones, como variaciones en la sensibilidad del detector, etcétera. Además se puede apreciar que los porcentajes de repetitividad y el coeficiente de variación de estos porcentajes disminuyen al aumentar el área

Cuadro 6. Reproducibilidad y repetitividad del método cromatográfico a tres niveles de concentración

Anión	Concentración mg/l	Respuesta/kcuentas	Repetitividad/kcuentas	% Repetitividad	Reprod./kcuentas	% Reprod.
Sulfato	0,50	390	11	3	183	5
	3,05	2.152	-----	-----	649	3
	7,10	5.201	-----	-----	1.267	2
Nitrato	0,50	287	12	4	173	6
	3,05	1.558	-----	-----	362	2
	7,10	3.932	-----	-----	950	2
Oxalato	0,50	207	9	4	130	6
	3,05	1.164	-----	-----	348	3
	7,10	2.889	-----	-----	873	3
Cloruro	0,50	0,95	0,07	7	0,10	10
	3,05	4,80	-----	-----	0,24	5
	7,10	12,40	-----	-----	0,70	5

de pico promedio, lo cual es de esperar en vista del comportamiento de la desviación estándar.

Una vez validado el método, se procedió a analizar las muestras recolectadas desde abril a octubre del 2004 en los dos sitios de monitoreo y se obtuvieron los siguientes resultados:

En el caso particular del oxalato, en un 75

por ciento de las muestras se encontraron cantidades detectables pero no cuantificables.

Es interesante recalcar que a pesar de que la concentración másica de material particulado (PM-10) en la Catedral Metropolitana duplica el valor registrado en el punto de muestreo ubicado en la Junta de Educación de San José, la

Figura 2. Variación de la concentración de sulfato en el material particulado recolectado en el periodo de muestreo

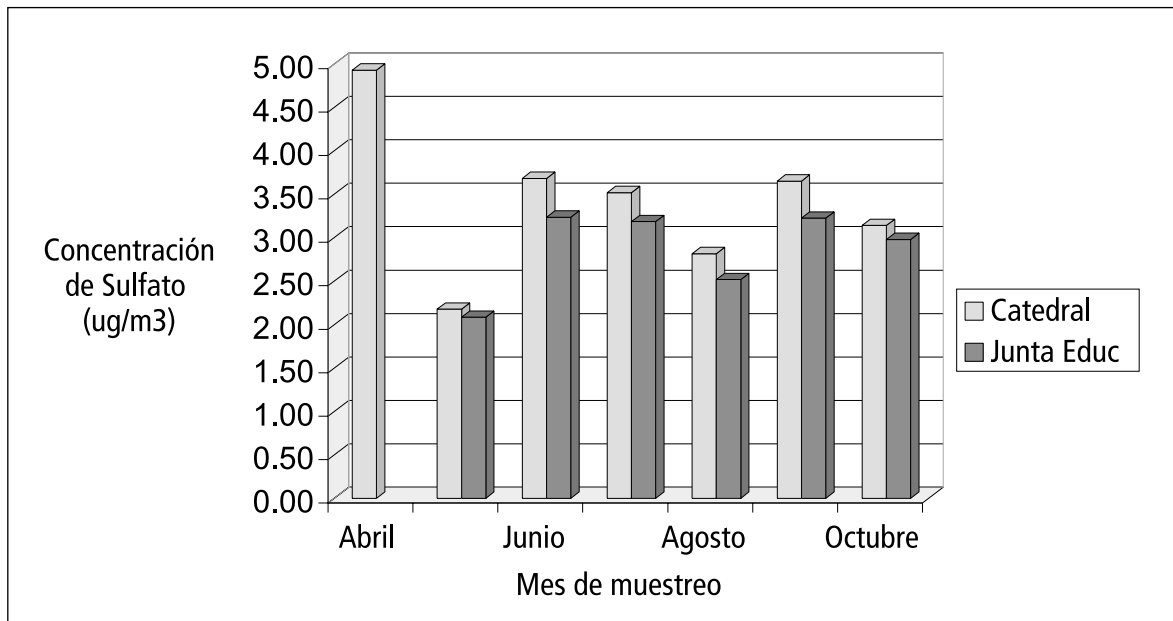


Figura 3. Variación de la concentración de nitrato en el material particulado recolectado en el periodo de muestreo

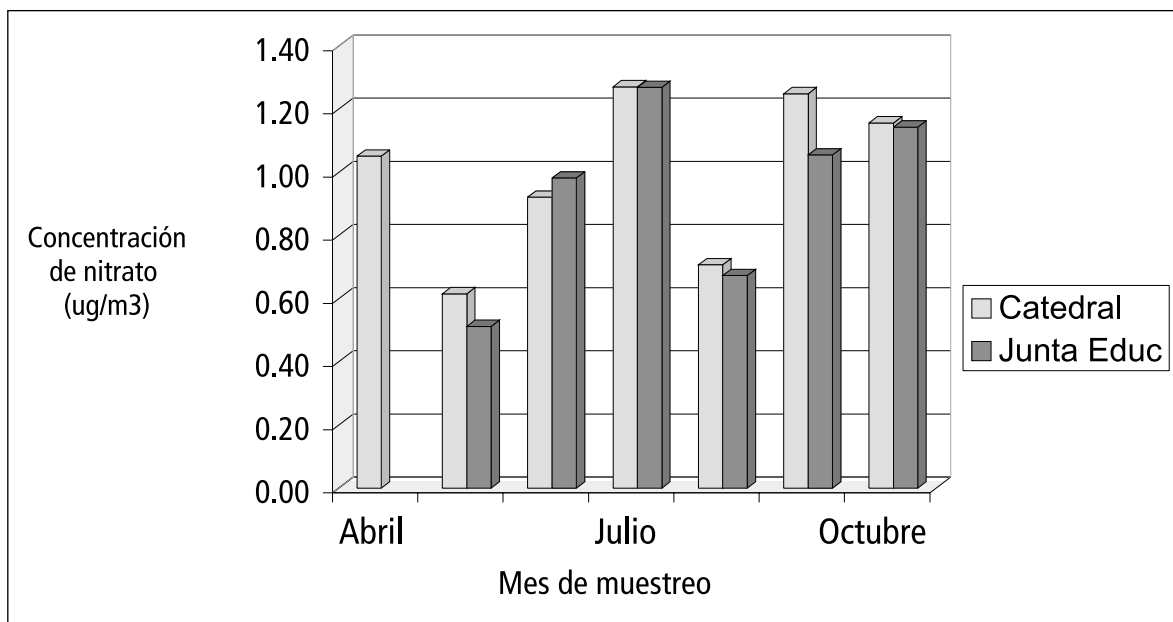
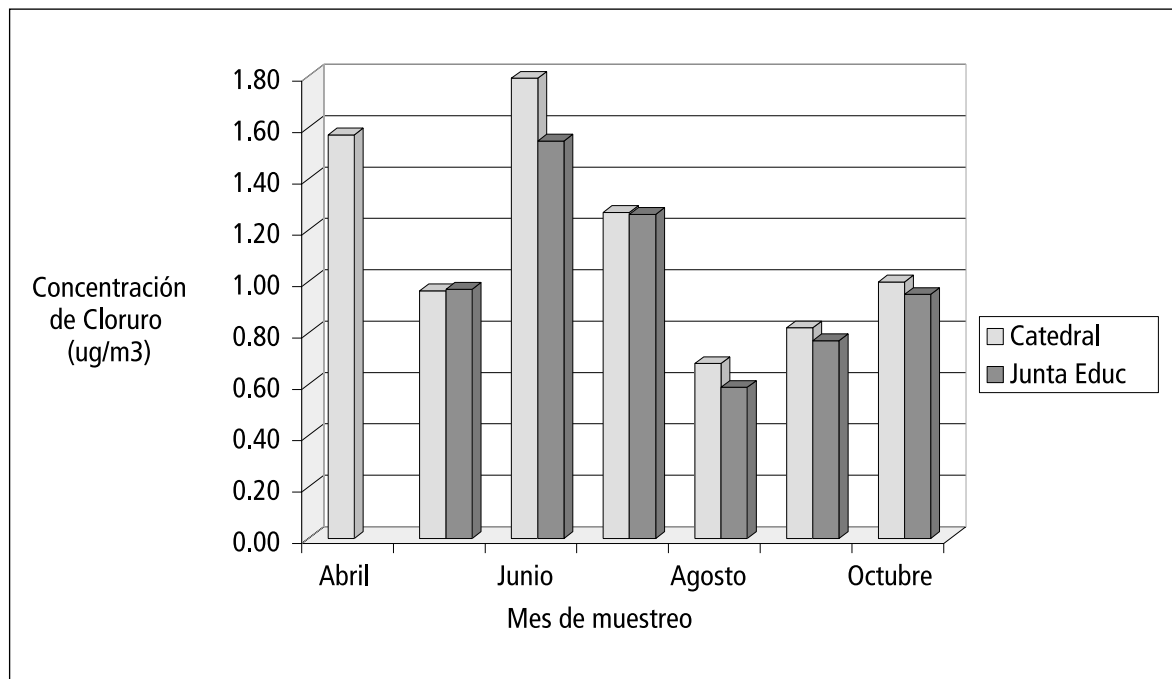


Figura 4. Variación de la concentración de cloruro en el material particulado recolectado en el periodo de muestreo



presencia de los aniones estudiados en dicho material no muestra diferencias significativas entre ambos puntos.

Dentro del intervalo de muestreo, las concentraciones más importantes de aniones se presentaron en los meses de abril, junio y julio, los cuales según datos del Instituto Meteorológico Nacional fueron los meses menos lluviosos del período de muestreo y, por lo tanto, aquellos donde se presentan las mayores concentraciones de material particulado.

Se debe resaltar el hecho de que los niveles registrados de sulfato son relativamente importantes si se comparan con valores registrados para la Ciudad de México, donde las concentraciones se encuentran entre los 8 y 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por eso la necesidad de introducir tecnologías de desulfuración dentro de los procesos de producción de la Refinadora Costarricense de Petróleo. Actualmente el contenido de azufre en el diesel es de 0,4 por ciento en peso, mientras que en Estados Unidos, México y Chile, el promedio es de 0,03 por ciento y en la Unión Europea, 0,09 por ciento.

Referencias bibliográficas

- Clarke, A. D. "Atmospheric nuclei in the remote free-troposphere", en *J. Atmos. Chem.* 14, 1992.
- Covert, D. S. et al. "New particle formation in the marine boundary layer", en *J. Geophys. Res.* 97, 1992.
- Eurochem. 1998. *Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados.*
- Iupac Recommendations. "Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, including Detection and Quantification Capabilities, L. Currie", en *Pure & appl. Chem.* 67, 1995.
- McMurry, P. H. y J. C. Wilson. "Droplet phase heterogeneous and gas phase homogeneous contribution to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity", en *J. Geophys. Res.* 88, 1983.