

*DETERMINACION DE ACIDO NITRICO Y NITRATOS
EN PARTICULAS ATMOSFERICAS*

Y. I. FALCON*

J. E. MEZA*

T. V. LARSON**

(Recibido: 23 de septiembre, 1984)

(Aceptado: 13 de septiembre, 1985)

RESUMEN

Se realizaron muestreos simultáneos de ácido nítrico y nitratos en forma de partículas en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana de Azcapotzalco. El método de muestreo empleado fue el Denuder Difference Experiment (D.D.E.), que es un método diferencial relativamente simple y evita pérdidas de nitratos en forma de partículas, causadas por reacciones originadas sobre el medio filtrante.

Los valores para las muestras colectadas en muestreos diarios de 7 h estuvieron entre 1.81 - 14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para nitratos totales. Se desarrolló una modificación del método analítico para la determinación de ácido nítrico y nitratos en partículas. Las extracciones de los filtros se hicieron de acuerdo con el método publicado por Shaw *et al.*, y el análisis final fue modificado empleando el método de reducción-diazotación del Texas Air Control Board.

ABSTRACT

Gaseous and particulate nitrates were simultaneously sampled at the Metropolitan University facilities North of Mexico City. The technique applied was the Denuder Difference Experiment (D.D.E.) which is relatively simple and avoids losses of particulate nitrate caused by sampling artifacts.

Values for samples collected over 7 h were in the range of 1.81 - 14.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for total nitrates. A modification of the analytical method for determining nitric acid and particulate nitrate concentrations was developed. The filter extractions were made following the method published by Shaw *et al.*, and the final analysis was modified employing the reduction-diazotization method from the Texas Air Control Board.

* División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana - Atzacapotzalco. MEXICO.

** Washington University, Seattle, Wa. U.S.A.

INTRODUCCION

Los nitratos atmosféricos resultan en gran parte de las reacciones inducidas fotoquímicamente, las cuales incluyen la oxidación de NO y NO₂ para dar ácido nítrico y nitratos orgánicos (Demerjian *et al.*, 1974; Orel y Seinfeld, 1977). Debido al continuo aumento de emisiones de NO_x, se espera que el nivel de nitratos se incremente, por lo tanto los efectos de los mismos en la salud, la visibilidad, los cultivos, los materiales y la química de la precipitación, también se espera que sean mayores.

La detección de los nitratos en la atmósfera no es sencilla, debido a la facilidad de interconversión de los nitratos en forma gaseosa y en forma de partículas. Los datos recientes de nitratos en partículas se basan en los análisis de los extractos de los filtros de fibra de vidrio utilizados en los muestreadores de Altos Volúmenes, lo cual se ha demostrado que es poco confiable debido a las interferencias causadas por los filtros (Spicer y Schumacher, 1979).

Shaw *et al.* (1982) han diseñado un método experimental por difusión (Diffusion Denuder Difference Experiment) para cuantificar los nitratos formados por reacción con los filtros durante el muestreo. Existen dos tipos de interferencias que pueden influir considerablemente en la determinación de niveles de nitratos en forma de partículas durante el muestreo: 1) la interferencia positiva debida a la adsorción de ácido nítrico gaseoso HNO_{3(g)} por las fibras de vidrio de los filtros (Appel *et al.*, 1979; Appel *et al.*, 1980; Spicer and Schumacher, 1979), que son comúnmente utilizados en las estaciones de muestreo, y 2) una interferencia negativa debida a la evaporación del nitrato de amonio NH₄NO₃, en fase sólida (Steltson *et al.*, 1979) y en solución acuosa (Tang, 1980), independientemente del tipo de filtro utilizado. Harker *et al.* (1977) demostraron en experimentos con aerosoles generados en el laboratorio, que los nitratos colectados en filtros de fibra de vidrio pueden ser desplazados por los sulfatos en forma de aerosoles; la explicación que dieron a este fenómeno fue que el ácido sulfúrico H₂SO₄ desplazaba a los nitratos NO₃⁻ como ácido nítrico gaseoso HNO_{3(g)}, el cual pasaba a través del filtro y se perdía por evaporación.

Otros materiales filtrantes también reaccionan con el ácido nítrico gaseoso HNO_{3(g)} colectado, creando una interferencia positiva (Chester y Schumacher, 1979). El uso del teflón como material filtrante inerte evita la interferencia positiva, pero existe la posibilidad de reacción con las partículas del aerosol colectado (Chester, Schumacher, 1977). Los filtros de *nylon* han sido los medios filtrantes más adecuados para el muestreo de ácido nítrico gaseoso HNO_{3(g)} y los nitratos NO₃ en forma de partículas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Muestreo

Para esta investigación se efectuaron 14 muestreos de nitratos en forma de partículas y ácido nítrico, del 15 al 29 de noviembre de 1982 en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana en Azcapotzalco.

El método de muestreo empleado fue el D.D.E. (Denuder Difference Experiment), en el cual se utilizan dos portafiltros con filtros de *nylon* como medio colector.

A uno de los portafiltros se le adapta un tubo de vidrio tratado en la pared interior con una solución sobresaturada de óxido de magnesio (MgO), esta base se utiliza para neutralizar el ácido nítrico y evitar que pase al filtro, de esta forma sólo se colectan en este filtro los nitratos en forma de partículas. En el otro filtro se colectan simultáneamente los nitratos en forma de partículas y el ácido nítrico gaseoso, entonces la diferencia entre la cantidad de nitratos colectados en los dos filtros se debe solamente al ácido nítrico gaseoso que reacciona en el tubo de vidrio (Denuder).

El gasto en ambos filtros se mantiene entre 3.9 - 4.5 l/min, y se controla mediante orificios críticos colocados a contracorriente en los portafiltros.

Los filtros de *nylon* de 3.5 cm de diámetro se cortan con un sacabocados y se colocan en los portafiltros utilizando unas pinzas; se debe tener cuidado de no tomarlos con las manos para evitar contaminarlos. Una vez colocados los filtros en los respectivos portafiltros, se debe estar seguro de ensamblar el tubo con MgO.

Se llevaron a cabo muestreos diarios de 7 h, de las 10:00 A.M. a las 17:00 P.M., incluyendo sábados y domingos.

Análisis

Para la extracción de los nitratos de los filtros se utiliza una solución acuosa de NaHCO_3 0.003 M y Na_2CO_3 0.0024 M, de acuerdo con el método reportado por Shaw *et al.* (1982). Para facilitar la extracción se utiliza un baño de ultrasonido.

Según este autor, el siguiente paso es la determinación de los nitratos por cromatografía en fase gaseosa.

Según este autor, el siguiente paso es la determinación de los nitratos por cromatografía en fase gaseosa.

Para este trabajo se extrajeron las muestras en medio alcalino de acuerdo con Shaw *et al.* (1982), pero el análisis de los nitratos se llevó a cabo por espectrofotometría, según el método del Texas Air Control Board. En este método de reducción-diazotización, los nitratos se reducen a nitritos con hidrazina e inmediatamente se forma el compuesto diazo con sulfanilamida, el cual se hace reaccionar con una solución de dicloruro de N-(1-NAFTIL)-ETILENDIAMINA, con lo que se obtiene un color de una longitud de onda determinada que puede ser medida en un espectrofotómetro.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para este proyecto fue seleccionado un tiempo de muestreo de 7 horas, de las 10:00 a las 17:00 horas, ya que se encontraron reportes en la literatura (Chester y Spicer, 1977), que indican que la concentración del ácido nítrico es muy baja durante la noche y las primeras horas de la mañana, el máximo se detecta a las 14:00 aproximadamente; después de las 14:00 empieza a decrecer la concentración de este ácido. En forma similar, el peroxiacetilnitrato (Darley *et al.*, 1963) y el ozono (O_3) tienden a un máximo en esa hora del día. Después de las 14:00 horas, la concentración de ácido nítrico decrece más rápidamente que la de P.A.N. (Spicer y Miller, 1976), lo que indica la existencia de algún mecanismo mediante el cual el ácido nítrico se remueve más rápidamente que el PAN. La formación de nitratos en forma de partículas puede ser ese mecanismo de remoción (Chester y Spicer, 1977). Además, de acuerdo con los resultados obtenidos en el muestreo de partículas suspendidas totales (PST) en la UAM-Azcapotzalco en invierno de 1980 y 1982, en las que se han llegado a obtener concentraciones promedio de $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para muestreos de 24 horas utilizando filtros de $8 \times 10''$ (Avances de la Investigación UAM-Azcapotzalco, 1983), se consideró que esas concentraciones de PST podrían llegar a tapar el pequeño filtro utilizado en este método de muestreo y se decidió efectuar muestreos de 7 horas solamente.

Para este trabajo se empleó la extracción alcalina de las muestras según Shaw *et al.* (1982), pero el análisis de nitratos se llevó a cabo por espectrofotometría según el método de reducción-diazotización del Texas Air Control Board, con buenos resultados.

De acuerdo con la tabla 1, se observa que los valores obtenidos para nitratos totales en la ciudad de México, se encuentran entre $1.81 - 14.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con un promedio de $8.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Las concentraciones detectadas para nitratos totales en este estudio, con un tiempo de muestreo de 7h son comparables a las obtenidas en la ciudad de Los Angeles, Cal., en donde se reportan valores máximos diarios de $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Muestreos realizados en la ciudad de Seattle, Wa., aportan concentraciones que van desde 1.2×10^{-4} hasta $7.3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ para nitratos totales, en muestreos de 24 h (Falcón, 1983).

Comparando los datos obtenidos en esta investigación con los obtenidos en una ciudad con atmósfera bastante limpia como la de Seattle, Wa., se puede suponer que la atmósfera de la ciudad de México se encuentra entre una de las más contaminadas por lo que se refiere a nitratos en partículas.

Debido a que los nitratos, al igual que los sulfatos, se encuentran presentes en un mayor porcentaje en las partículas de la fracción respirable, hay una mayor posibilidad de que puedan causar daños a la salud.

BIBLIOGRAFIA

- APPEL. B. R., S. M. WALL, Y. TOKIWA and M. HAIK, 1979. Interference effects in sampling particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* 13, 319-325.
- APPEL. B. R., S. M. WALL, Y. TOKIWA y M. HAIK, 1980. Simultaneous nitric acid, particulate nitrate and acidity measurements in ambient air. *Atmos. Environ.* 14, 549-554.
- CHESTER. W. S. and P. M. SCHUMACHER, 1977. Interferences in sampling atmospheric particulate nitrate. *Atmos. Environ.* 11, 873-876.
- CHESTER. W. S. and P. M. SCHUMACHER, 1979. Particulate nitrate: Laboratory and field studies of major sampling interferences. *Atmos. Environ.*, 13, 543-552.
- DARLEY, E. F., K. A. KETTNER and E. R. STEPHENS, 1963. Analysis of peroxyacetyl nitrates by gas chromatography with electron capture detection. *Anal. Chem.*, 35 (4), 589-591.
- DEMERJIAN, K., J. A. KERR and J. CALVER, 1974. Mechanism of photo-chemical smog formation. *In: Advances in Environmental Science and Technology*, Vol. 4 (Edited by J. N. Pitts and R. J. Metcalf). John Wiley, New York.
- HARKER. A. B., L. W. RICHARDS and W. E. CLARKE, 1977. Effects of atmospheric SO_2 photochemistry upon observed nitrate concentrations in aerosols. *Atmos. Environ.* 11, 87-91.

- OREL, A. E. and J. H. SEINFELD, 1977. Nitrate formation in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. and Tech.* 11:1000.
- SHAW, R. W., Jr., R. K. STEVENS y J. BOWERMASTER, 1982. Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: the Denuder difference experiment. *Atmos. Environ.* 16, 845-853.
- SPICER, C. W. and D. F. MILLER, 1976. Nitrogen balance in smog chamber studies. *J. Air Pollut. Control Ass.*, 26, 46.
- SPICER, C. W. and P. M. SCHUMACHER, 1979. Particulate nitrate: Laboratory and field studies of major sampling interferences. *Atmos. Environ.*, 13, 543-552.
- STELTSON, A. W., S. K. FRIEDLANDER and J. H. SEINFELD, 1979. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmos. Environ.* 13, 369-371.
- TANG, I. N., 1980. On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmos. Environ.* (Accepted for publication).
- TEXAS AIR CONTROL BOARD, 1975. Recipients of laboratory methods for determination of air pollutants.