

# *Química Atmosférica*

## 4. Métodos de medición.

a) Muestreo y técnicas analíticas.

b) Cámaras de esmog.

c) Mecanismos de reacción.

## Métodos de medición

Para monitorear la atmósfera (componentes y contaminantes) es necesario hacer mediciones. Diferentes factores deben considerarse al escoger un método de monitores: la incertidumbre de las mediciones, la escala de tiempo, la cobertura espacial y la ubicación.

Por ejemplo, puede ser necesario conocer el efecto a corto plazo de la densidad de tráfico en la calidad de aire local, las emisiones de CO<sub>2</sub> anuales debido a la ganadería en una determinada región o país, el efecto global de una erupción volcánica, etc.

Los requerimientos de las mediciones dependerán de su propósito: investigaciones atmosféricas para entender el transporte de contaminantes, investigaciones de reacciones químicas, validación de modelos, informe de resultados de la aplicación de políticas ambientales, etc.

## Métodos de medición

Cuando se escoge una técnica de monitoreo es importante especificar los requerimientos de las mediciones. Por ejemplo, uno de las razones del monitoreo de la calidad del aire es para cumplir con normas legislativas. En estos casos el monitoreo se realiza al nivel de la superficie terrestre, que es donde mayor impacto directo a los humanos puede causar un contaminante.

Un aspecto importante del monitoreo es el muestreo. Este puede dividirse en 3 categorías:

**1. Recolección de muestras.** El muestreo puede ser pasivo o activo. El *pasivo* (por ejemplo colectores distribuidos, fijos, en una región) suele tomar periodos de tiempos relativamente largos y en general no tienen alto costo. También para monitorear riesgos ocupacionales (se puede llevar el colector encima). El *activo* (ej. recolectores tomando muestras en contenedores) toma menos tiempo, en general unas pocas horas. Los análisis de las muestras recogidas se realizan posteriormente.

## Métodos de medición

**2. Muestreo directo.** Son sistemas de medición automatizados que combinan muestreo activo con análisis en línea. Son unidades autocontenidas con salida digital o analógica en unidades de concentración. Típicamente tienen periodos de muestreo de unos minutos a 1h, suficientemente rápidos para ser considerados como monitoreos continuos. La mayoría produce resultados cercanos a mediciones instantáneas. Suelen ser simples, pequeños y de bajo costo. Permiten hacer seguimiento por largos periodos de tiempo.

**3. Muestreo remoto.** A diferencia de los anteriores, mide concentraciones de compuestos que están geográficamente separados del equipo de detección. Emplea técnicas ópticas, acústicas o de microondas (también satelitales). La muestra se define en este caso como el volumen de atmósfera sondeado por el rayo sensor.

Las concentraciones de gases en la atmósfera se suelen expresar de 2 formas: como fracción de masa (ej.  $\text{mg m}^{-3}$ ) o como fracción molar en volumen (ppm o ppb).

$$\left[ \text{mg cm}^{-3} \right] = \frac{[\text{ppm}] \times MM}{V_{\text{molar}}}$$

## Métodos de medición

## Técnicas de monitoreo

*Técnicas de química húmeda:* consisten en recolectar gases haciendo pasar aire a través de un líquido en el que se disuelva el gas a medir. La solución resultante se analiza. Por ejemplo mediante titulación.

*Por difusión y permeabilidad:* De las más sencillas para monitoreo pasivo. Los *detectores por difusión* se basan en establecer un gradiente de concentración entre la masa de aire muestreada y el medio absorbente sobre el que se captura el gas de interés. Los más sencillos son tubos de pequeño diámetro con el absorbente dentro. La velocidad de difusión depende del área transversal del tubo, la longitud de difusión (distancia desde la entrada hasta la superficie del absorbente, el coeficiente de difusión del gas y la diferencia de concentraciones entre el final del tubo y la superficie del absorbente. La eficiencia de esta técnica depende en gran medida de la adecuada selección del absorbente. En los *detectores de permeabilidad* se usa una membrana permeable a la especie de interés, que se recolecta en un absorbente.

## Métodos de medición

## Técnicas de monitoreo

*Análisis de muestras:* Se puede usar una gran variedad de técnicas (ej: cromatografía de gases en columnas capilares, cromatografía acoplada con espectrometría de masas, cromatografía de intercambio iónico, espectrofotometría UV-Vis o IR, titulaciones, etc). Su elección suele depender del gas a analizar y del absorbente usado. Las técnicas más comunes para extraer el gas del absorbente son térmicas o asistidas por solvente.

Espectroscopía UV-Vis: O<sub>3</sub>.

Espectroscopía IR: CO.

Espectros de correlación de gas filtrado (IR, se usa para longitudes de onda a las que se espera interferencia de otras especies): NO, CO, CO<sub>2</sub>.

Fluorescencia UV: NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, formaldehído (HCHO).

Ionización por llama: hidrocarburos totales, hidrocarburos no- metano, metano (por diferencia).

Cromatografía gaseosa: hidrocarburos específicos, ej. benceno, tolueno, etc.

## Métodos de medición

## Técnicas de monitoreo

*Monitoreo de partículas:* Miden masa, distribución de tamaño y composición química.

Recolectar materia particulada requiere de sistemas de muestreo especializado. Las partículas se comportan de modo diferente a los flujos de gas. En general los colectores son intencionalmente selectivos al tamaño que suele considerarse en rangos llamados *fracciones*. Las fracciones de tamaño que se monitorean más a menudo son las de diámetro ( $D$ )  $< 10\text{mm}$  ( $\text{PM}_{10}$ ),  $D < 2.5\text{ mm}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y  $D < 1\text{mm}$  ( $\text{PM}_1$ ). Esto se logra utilizando cabezas de recolección con tamaño de poro controlado.



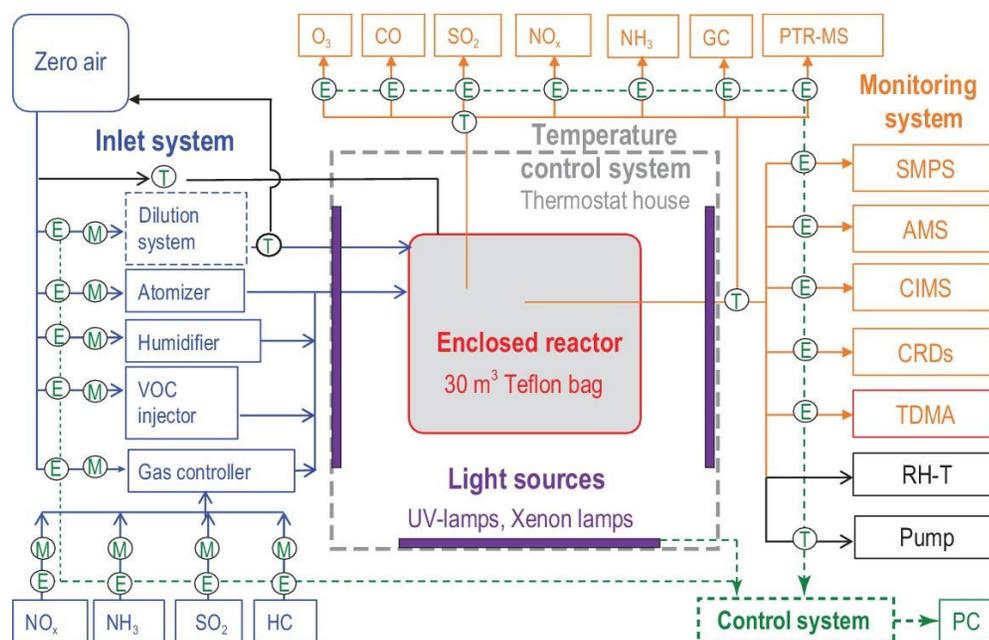
## Métodos de medición

## Cámaras de esmog

*Cámaras de esmog*: Son reactores que simulan procesos atmosféricos en condiciones controladas de humedad, temperatura y radiación. Pueden colocarse en exteriores o interiores, siendo en general las de exterior de mayor tamaño que las de interior. Controlar las condiciones en las de exterior es más difícil (clima).

Están formadas por:

- reactor cerrado,
- sistema de inyección,
- fuentes de luz,
- sistema de control de T,
- sistema de monitoreo y
- sistemas auxiliares.



## Métodos de medición

Reactor: Puede estar hecho de Teflón, acero inoxidable, Pyrex o cuarzo (materiales interés para minimizar interacciones con las paredes). Son más comunes los de Teflón, que operan de modo estático. O sea, simulando las reacciones sin que haya un flujo continuo de gases hacia el reactor. El volumen de los reactores varía entre  $< 1 \text{ m}^3$  hasta cientos de  $\text{m}^3$ . Grandes volúmenes (reactores de dimensiones más cercanas al sistema de interés, con mayor relación volumen/paredes) dificultan mantener condiciones homogéneas, lo que suele ser importante para evaluaciones precisas de los mecanismos químicos. Para evitar esto se suelen colocar ventiladores, pero esto aumenta la deposición de compuestos en las paredes.

## Cámaras de esmog



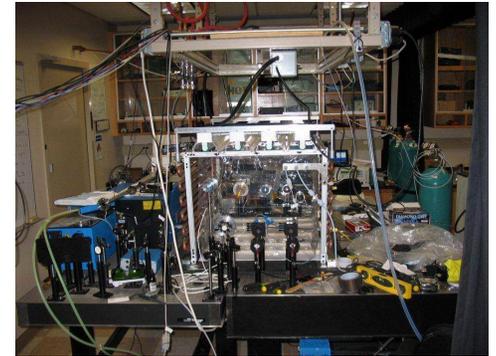
EUPHORE:  $200\text{m}^3$  (Valencia, España)

<https://www.eurochamp.org/simulation-chambers/EUPHORE>

## Métodos de medición

Sistema de inyección: Para simular la atmósfera es necesario introducir gases y aerosoles en el reactor. El aire limpio de fondo es aire purificado (llamado *aire cero*) o hecho a partir de una mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ . Luego de limpiar y llenar el reactor con aire cero, se introducen los contaminantes que se encuentran en botellas de gases de concentración conocida, o se generan de muestras líquidas de volumen conocido en tubos de temperatura controlada. Los aerosoles se introducen de diferentes maneras dependiendo de sus propiedades físicoquímicas. Frecuentemente se usan atomizadores con un secador que remueva el agua o los solventes orgánicos usados. También se usan difusores de polvo. En algunas cámaras se introducen los contaminantes por emisión directa de las fuentes (vehículos, quema de biomasa, etc).

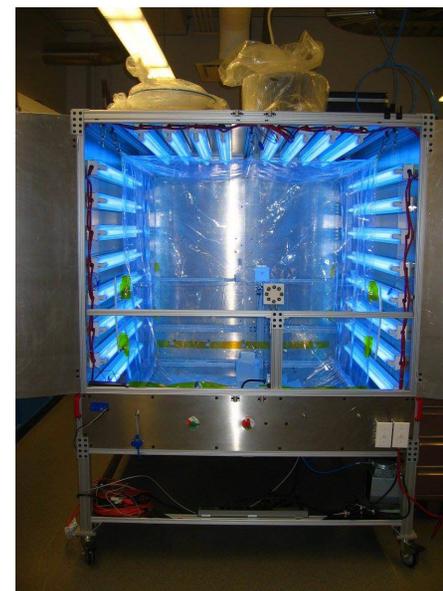
## Cámaras de esmog



## Métodos de medición

Fuentes de luz: Para simular procesos fotoquímicos se necesita luz. Las cámaras exteriores usan radiación solar, lo que tiene la ventaja de ser consistente con las condiciones atmosféricas reales. Para las cámaras de interior se usa radiación artificial. Para ello se usan lámparas de Hg, de Xe o Ar, de arco eléctrico, etc. Las más usadas son las que emiten luz UV, con máximo de radiación a los  $\sim 350\text{nm}$  (fotólisis del  $\text{NO}_2$ ). El espectro de radiación de las lámparas de arco es más cercano al solar y genera más aerosoles secundarios orgánicos. La intensidad de radiación suele caracterizarse con la constante de velocidad correspondiente a la fotólisis del  $\text{NO}_2$  (se ha reportado en diferentes cámaras ir desde  $0.1$  hasta más de  $1 \text{ min}^{-1}$ )

## Cámaras de esmog



Sistema de control de T: La temperatura es un parámetro crucial que influye en la mayoría de las reacciones químicas. Debido a la introducción de radiaciones, la T del reactor aumentaría a valores poco realistas si no se usa un sistema de enfriamiento. Además, las reacciones que ocurren a bajas T también necesitan simularse (tropósfera alta, estratósfera). Para las cámaras de interior, el reactor se ubica en un espacio de T controlada con aire acondicionado. Para las de exterior, se suele enfriar el piso del reactor, permitiendo que la luz solar entre en él y usando dos capas de películas que ayudan a reducir la T cuando se absorbe luz solar.

Sistema de monitoreo: Es la parte más importante ya que de ella depende qué tanto se puede conocer de los procesos atmosféricos simulados. Puede dividirse en tres categorías: de condiciones meteorológicas, de fase gas y de aerosoles.

## Métodos de medición

## Cámaras de esmog

Parameters/Pollutants	Instruments/techniques	Importance	
Gas pollutants	VOCs	Gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) Single photon ionization time-of-flight mass spectrometer (SPI-ToFMS) Chemical ionization spectroscopy (CIMS)	Important precursors of secondary aerosol
	Formaldehyde	Hantzsch instrument	
	SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pulsed fluorescence analyzer (e.g., Thermo Fisher Scientific 43i, Ecotech EC9850) Tunable diode laser system Chemical ionization spectroscopy (CIMS)	
	NH <sub>3</sub>	Los Gatos research ammonia analyzer Quantum cascade laser (QCL) Quantum cascade tunable infrared laser direct absorption spectrometer (QC-TILDAS)	
	NO <sub>x</sub> /NO <sub>y</sub> /NO <sub>z</sub>	Chemiluminescence analyzer (e.g., Thermo Fisher Scientific 42i, Thermo Fisher Scientific 42i-NO <sub>y</sub> , Ecotech EC9841)	Required for studying nitrogen chemistry and characterizing oxidation capacity
	O <sub>3</sub>	UV photometric analyzer (e.g., Thermo Fisher Scientific 43i, Ecotech EC9810)	Required for characterizing oxidation capacity
	HONO	Long-path absorption photometer (LOPAP) Negative-ion proton-transfer chemical ionization mass spectrometric technique (NI-PT-CIMS)	
	PAN	Gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) Gas chromatography-pulsed discharge detector (GC-PDD)	
	Peroxide or hydroperoxide species	Chemical ionization spectroscopy (CIMS) High-performance liquid chromatography (HPLC) Peroxide-LOPAP	Oxidation products
CO	Gas filter correlation analyzer (e.g., Thermo Fisher Scientific 48i, Ecotech EC9830)	Important sink of OH radical	
Aerosols	Number concentration	Condensation particle counter (CPC)	Important to quantify aerosol formation and growth
	Size distribution	Scanning mobility particle spectrometer (SMPS) Diethylene glycol (DEG) -SMPS	

## Métodos de medición

## Cámaras de esmog

		Neutral cluster and air ion spectrometer (NAIS) Particle size magnifier (PSM) Differential mobility analyzer train (DMA-train)	
	Ion size distribution	Neutral cluster and air ion spectrometer (NAIS)	
	Chemical composition	Ion chromatography (IC) Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) Ultrahigh performance liquid chromatography (UHPLC) Aerosol chemical speciation monitor (ACSM)/ Time-of-flight-ACSM (ToF-ACSM) Aerosol mass spectrometry (AMS)/(ToF-AMS) Thermal desorption aerosol GC-MS Filter inlet for gas and aerosol (FIGAERO)-CIMS Thermal desorption chemical ionization mass spectrometry (TDCIMS)CI-Orbitrap mass spectrometry Liquid chromatography-Orbitrap mass spectrometry	Important for reveal aerosol formation mechanisms
	Optical properties	Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) Photoacoustic spectroscopy (PAS) Integrating nephelometer (e.g., TSI 3563)	Important for understand environmental impacts
	Hygroscopicity	Hygroscopicity tandem differential mobility analyzers (HTDMA)	
	Morphology	Transmission electron microscopy (TEM)	
Radicals	OH, HO <sub>2</sub>	Fluorescence assay with gas expansion (FAGE) Laser induced fluorescence (LIF)	Important for investigate oxidation mechanisms
	NO <sub>3</sub>	Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) Open-Path differential optical absorption spectroscopy (OPDOAS) Incoherent broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy (IBB-CEAS)	
	sCl	Photoionization mass spectrometry	