

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA IV

*Leopoldo García-Colín Scherer
y Juan Rubén Varela Ham*

(Compiladores)



El Colegio Nacional

Coordinación Editorial: Rosa Campos de la Rosa

Primera edición: 2003

D. R. © 2003. EL COLEGIO NACIONAL

Luis González Obregón núm. 23, Centro Histórico

C. P. 06020, México, D. F.

Teléfonos 57 02 24 48 • 57 02 18 63 Fax 57 02 17 79

ISBN: 970-640-222-5

Impreso y hecho en México

Printed and made in Mexico

Correo electrónico: colnal@mail.internet.com.mx

Página: <http://www.colegionacional.org.mx>

Percepción remota de contaminantes mediante espectroscopía FTIR

M. GRUTTER

Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria

04510, México D. F.

email: grutter@servidor.unam.mx

Resumen

En este trabajo se introduce la técnica de percepción remota mediante un espectrómetro en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para la detección *in situ*, y monitoreo en tiempo real, de varios compuestos en la fase gas simultáneamente. La técnica está basada en la detección de las absorciones que las moléculas exhiben en el infrarrojo y las cuales son inducidas por un haz que atraviesa la atmósfera de forma horizontal, pocos metros sobre la superficie. Se presentan algunos resultados obtenidos durante febrero del 2002 en un sitio cercano al centro de la Ciudad de México y medidos a lo largo de una trayectoria de 426 m. Los perfiles diurnos del formaldehído y el amoníaco presentan patrones característicos y niveles que rebasan los 30 ppb en un 50 y 75% de los días, respectivamente. Se utiliza por primera vez en México la técnica FTIR en trayectoria abierta para estudios de la composición del aire y se discuten las ventajas de esta técnica con respecto a otras, así como sus limitaciones.

1. Introducción

Grandes cantidades de contaminantes son emitidas a la atmósfera de la cuenca del Valle de México por una amplia variedad de actividades antropogénicas. Esto ha ocasionado serios problemas al ambiente y a la salud, obligando, por su parte, a las autoridades gubernamentales a llevar a cabo medidas de control y regularización (GDF, 1996; Molina and Molina, 2000). A consecuencia de esto, la demanda de métodos más precisos, veloces y versátiles de monitoreo ha adquirido una creciente importancia para que mediante estudios específicos, se conozca más acerca de la química involucrada en la formación y evolución de los contaminantes atmosféricos (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Aparte de las técnicas convencionales para el monitoreo atmosférico y aquellas involucrando la recolección de muestras para su análisis consecutivo en el laboratorio, existen varios métodos espectroscópicos de percepción remota que permiten la caracterización del aire ambiente en su fase gaseosa. Estos utilizan métodos ópticos para identificar las absorciones de las moléculas en varios rangos del espectro electromagnético, y dependiendo de la aplicación para la cual fueron diseñados, estos instrumentos pueden ser montados en diversas plataformas como son los satélites, aviones, globos o sobre la superficie terrestre (Sigrist, 1994). El siguiente es un listado de los métodos espectroscópicos más conocidos de percepción remota, aunque en este trabajo se describirá únicamente el primero de ellos.

- OP-FTIR *Open-Path Fourier Transform Spectroscopy*
- DOAS *Differential Optical Absorption Spectroscopy*
- TDLAS *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*
- DIAL *Differential Absorption Lidar*

Aunque la técnica de espectrometría en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) ha sido utilizada para el análisis de sólidos, líquidos y gases por más de 30 años, no ha sido hasta años recientes que se ha adecuado para investigaciones ambientales (Beer, 1992; Hanst and Hanst, 1994; Grutter, 2003). La espectrometría FTIR utiliza una banda ancha de radiación infrarroja la cual, al atravesar la atmósfera, es parcialmente absorbida al inducir movimientos de vibración y rotación en las moléculas. El patrón de absorción, o “firma espectral”, es característico de cada compuesto y depende de sus propiedades físicas y la estructura de la molécula. Lo que ha hecho de esta técnica una herramienta tan útil es que prácticamente todas las moléculas, poliatómicas y biatómicas heteronucleares, absorben radiación infrarroja. La mayoría de los compuestos con interés para estudios atmosféricos podrán pues, mediante sus espectros únicos en el infrarrojo, ser identificados y monitoreados con esta técnica siempre y cuando estén arriba del límite de detección específico para cada compuesto (Tuazon *et al.*, 1978; Marshall *et al.*, 1994).

Otras ventajas del FTIR en esta aplicación es que la medición se realiza a lo largo de una trayectoria larga, usualmente entre 100 y 500 m, proporcionando una concentración integrada a lo largo de ésta. Los muestradores puntuales colectan y analizan la muestra en un punto fijo, mientras que en la medición de trayectoria la muestra es un espacio tridimensional definido por la fuente de radiación y el detector. Por esta razón, una pluma de emisión puede atravesar el haz en cualquier punto y sus componentes podrán ser detectados por el espectrómetro. La medición puntual en la misma situación será más susceptible a efectos locales. El extenso volumen de muestreo del FTIR en trayectoria permite, entonces, localizar y definir una pluma de gases tóxicos dentro de un espacio definido. Además, FTIR en trayectoria

abierta mide *in situ* y sin llegar a tener contacto con la muestra. Esto disminuye la posibilidad de generar errores causados durante la manipulación de las muestras y la posible contaminación de las mismas en técnicas convencionales de recolección. Finalmente, la característica de medir en tiempo real pone a esta técnica analítica en ventaja en situaciones de alerta, difusión inmediata de niveles de concentración o para el control de procesos industriales.

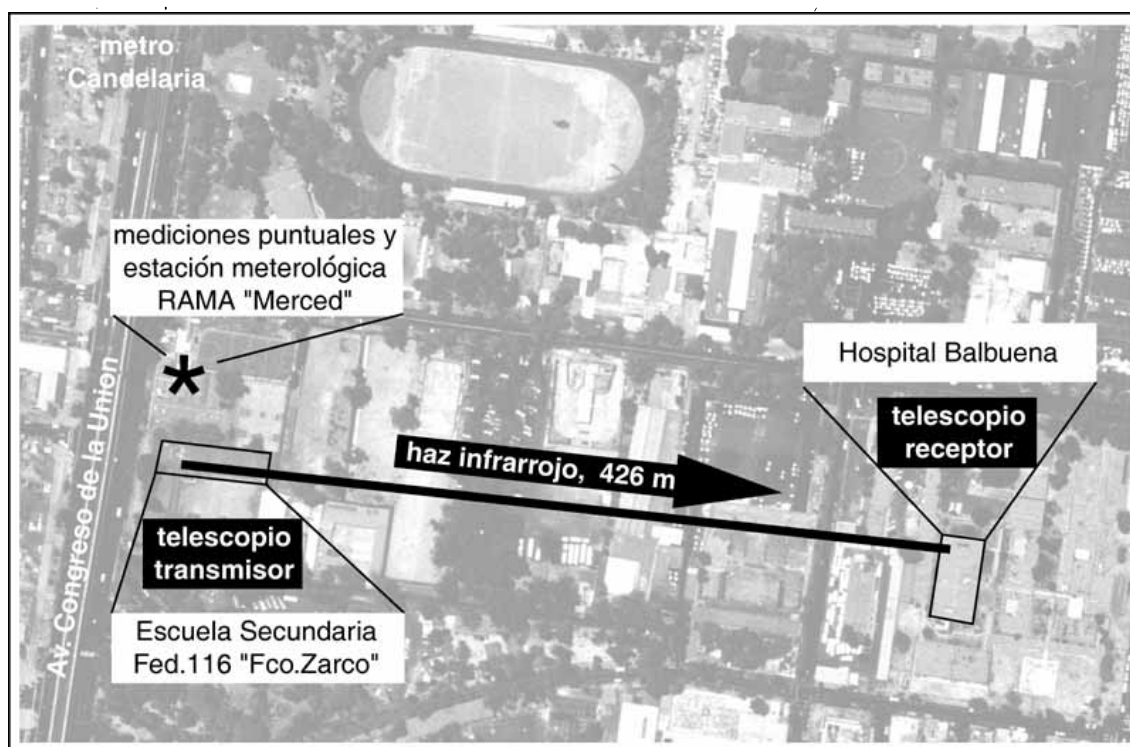


Figura 1. Fotografía aérea del sitio de monitoreo con las marcaciones de medición.

En este trabajo se presenta la técnica de monitoreo así como algunos resultados obtenidos durante una campaña durante el mes de febrero del 2002. En la figura 1 se puede apreciar una fotografía aérea del sitio de muestreo, ubicado en la Colonia Jardín Balbuena en la Ciudad de México, donde se encuentra la estación de la RAMA “Merced” ($19^{\circ} 24' 27''$ N, $99^{\circ} 7' 15''$ W, altitud ~ 2240 m).

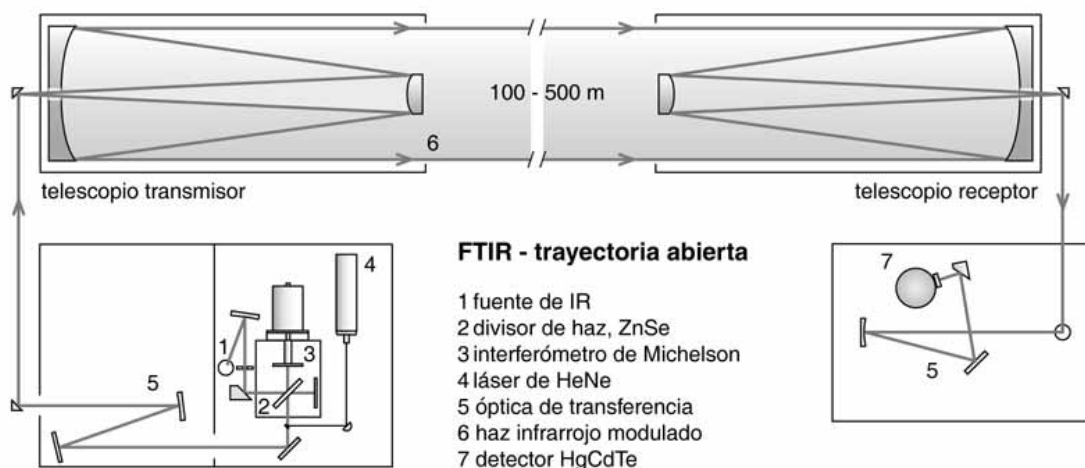


Figura 2. Esquema del arreglo óptico del espectrómetro FTIR.

2. Sección experimental

Las mediciones en trayectoria abierta se realizaron con un espectrómetro FTIR, que se colocó sobre el 4º piso de la escuela secundaria señalada en la figura 1. El instrumento, diseñado y construido por IMACC (Austin, TX), cuenta con una fuente de infrarrojo “glowbar” cuya radiación es dirigida a un interferómetro de Michelson del fabricante Nicolet® (Nexus, con 0.125 cm^{-1} de resolución espectral máxima). El esquema del instrumento y de la trayectoria del haz se ilustra en la figura 2. Una vez modulado el haz, éste es dirigido mediante óptica de transferencia a un telescopio tipo Cassegrain de aluminio pulido y recubrimiento de óxido de silicio. El telescopio, con un diámetro de 30 cm y número focal $f/15$, transmite el haz de forma colimada hacia otro telescopio de las mismas características y cuya función es colectar la radiación dirigiéndola a un detector de HgCdTe (MCT), enfriado a 77 K. El telescopio receptor fue instalado sobre la azotea del Hospital Balbuena, logrando de esta manera un paso óptico de 426 m. La distancia entre los telescopios fue determinada por medio de una fotografía georreferenciada,

proporcionada por el Instituto de Geografía de la UNAM (figura 1), la cual cuenta con una resolución de 0.5 m. El haz atraviesa horizontalmente de poniente a oriente a unos 20 m sobre la superficie.

Una vez adquirida la señal por el detector, ésta es transferida por medio de un cable al sistema de adquisición de datos. Aproximadamente se obtiene un interferograma cada segundo y con motivo de reducir el ruido, se promedian en el orden de 180 interferogramas durante cinco minutos. El sistema entonces desempeña, de manera automatizada, una transformada de Fourier rápida (FFT), de donde la técnica obtiene su nombre y con la cual se traduce la señal del dominio de tiempo al dominio de frecuencias. El resultado es un “espectro” de transmisión de esa parcela de aire $I(\nu)$ ilustrado en la parte superior de la figura 3. Éste puede ser descrito como el perfil de la irradiancia en función de la frecuencia después de haber cruzado la muestra y la cual disminuye exponencialmente con el coeficiente de absorción $\sigma_i(\nu)$ del compuesto i , la longitud del paso óptico b y la concentración C del compuesto i :

$$I(\nu) = I_o(\nu) \exp[-\sigma_i(\nu) \times b \times C_i]$$

$I_o(\nu)$ es la función describiendo el perfil de la irradiancia en la ausencia de cualquier absorción molecular (espectro de fondo). Éste se puede generar artificialmente para simular el espectro de fondo, como se puede ver en la figura 3, ya que en una trayectoria abierta no es posible obtenerlo experimentalmente. Se realiza entonces la conversión a unidades de absorbancia empleando la ley de Beer-Lambert para que el resultante espectro de absorción $A(\nu)$, en la mitad de la figura 3, pueda ser utilizado para el análisis cuantitativo de la muestra:

$$A(\nu) = -\log(I/I_o) = \sum \sigma_i(\nu) \times b \times C_i.$$

La siguiente rutina que desempeña el sistema es una regresión clásica de mínimos cuadrados (CLS), en la cual se ajustan los espectros de referencia de los compuestos por analizar dentro del espectro medido. Con esto se pueden determinar las concentraciones de los compuestos (C_i) en base a las intensidades de sus picos de absorción. Los perfiles de concentración son desplegados inmediatamente en pantalla y registrados en un archivo al igual que los espectros dando así la posibilidad de re-analizar los datos posteriormente.

En la parte inferior de la figura 3, se muestran los espectros de referencia para los gases N_2O , CO y H_2O , cuyas características pueden ser distinguidas dentro del segmento de la muestra mostrados en esta ventana espectral. De esta manera y para una más amplia variedad de gases, se pueden obtener las concentraciones a partir de un solo espectro así como los límites mínimos para los cuales se pueden detectar estos compuestos. En la tabla 1 se presentan límites de detección típicos para algunos de los compuestos atmosféricos considerando un paso óptico de 300 m.

Compuesto	Fórmula	Límite de detección (ppb)
monóxido de carbono	CO	5
ozono	O ₃	3
óxido nítrico	NO	25
dióxido de azufre	SO ₂	30
formaldehído	HCHO	5
metano	CH ₄	20
amoníaco	NH ₃	2
ácido nítrico	HNO ₃	4

Tabla 1. Límites de detección típicos para mediciones de FTIR en trayectoria de 300 m.

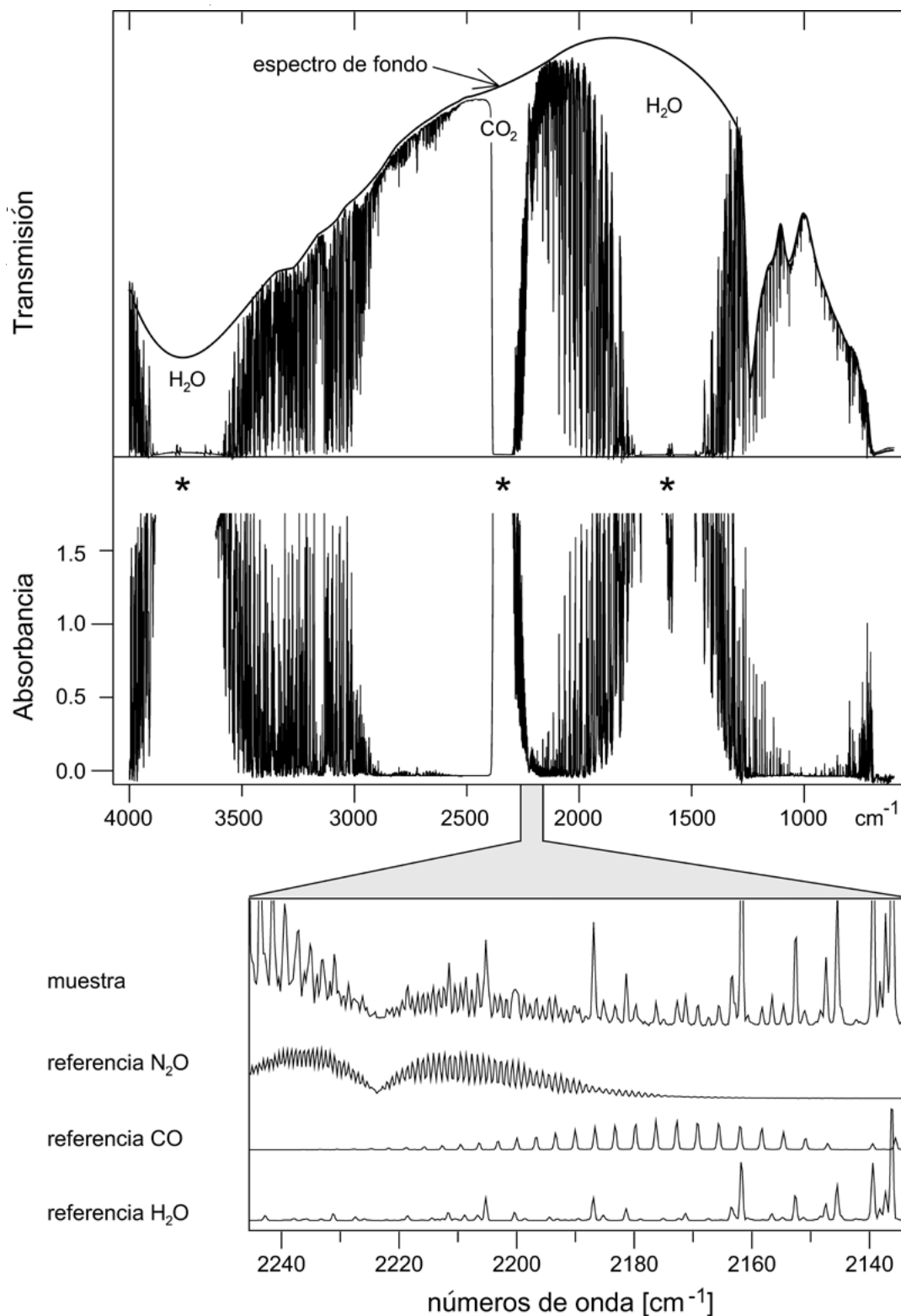


Figura 3. Ejemplo de un espectro de transmisión (arriba) y el resultante espectro de absorción (en medio) utilizando un espectro de fondo creado artificialmente. Los asteriscos muestran zonas de absorción total. La ventana espectral (abajo) muestra la presencia de algunos gases dentro de la muestra.

La tabla 1 expresa la limitación que esta técnica enfrenta en cuanto a la detección de varios gases presentes a niveles muy bajos en la atmósfera. Como hemos visto, aumentando el paso óptico se aumentan las intensidades de absorción, pero no necesariamente se mejoran los límites de detección. Ésto se debe a que la capacidad de detectar muchos de estos está sujeta a las inevitables interferencias que causan otros gases, como son el vapor de agua y el bióxido de carbono.

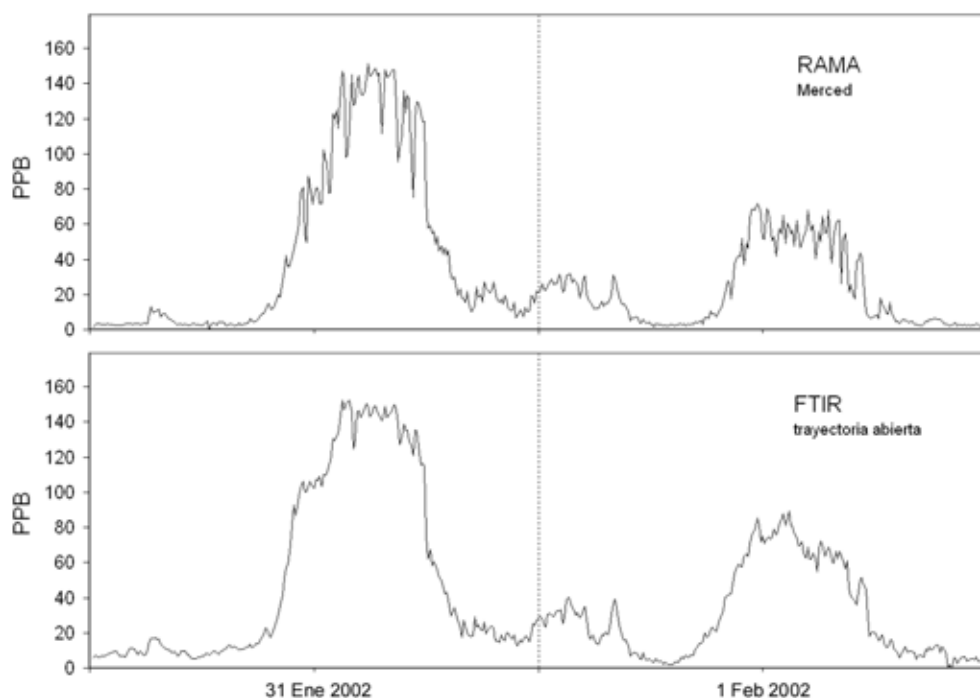


Figura 4. Perfil temporal de ozono medido en un punto por la RAMA (arriba) y perfil correspondiente obtenido con el FTIR a lo largo de una trayectoria de 426 m (abajo).

3. Resultados

Ozono. En la figura 4 se pueden apreciar los perfiles de ozono durante dos días completos obtenidos con un monitor puntual de la RAMA, en su estación permanente “Merced”, y con el espectrómetro FTIR en una trayectoria de 426 m. Las

dos mediciones están representadas espacialmente por un asterisco y una línea recta en la figura 1, respectivamente. La diferencia más prominente en esta comparación es la mayor variabilidad en la concentración de la medición puntual. La concentración de este contaminante fluctúa más que en la medición de trayectoria aunque el comportamiento general es muy parecido. Es importante mencionar que el espaciamiento entre mediciones es el mismo para las dos técnicas. Tanto en la medición puntual como en la de trayectoria se tomaron datos cada 5 minutos.

En general se puede concluir que la concordancia es satisfactoria para este compuesto, y que mediante la promediación de los datos puntuales se puede llegar a reproducir la curva de la medición en trayectoria adecuadamente. Este resultado puede ser distinto para compuestos que tienen su origen de fuentes primarias, como son los automóviles o algunos tipos de industria. La representabilidad de la estación puntual depende entonces fuertemente de las características emisivas de sus alrededores. Se pudo observar en este caso, mediante la comparación del SO_2 , que existe una influencia apreciable en la estación de medición puntual con la grande avenida cercana a ella, mientras que esta característica resultó considerablemente menor en la medición a lo largo de la trayectoria.

Formaldehído. Para el análisis de HCHO , se utilizó la región espectral de $2776\text{--}2787\text{ cm}^{-1}$, como se señala con el área sombreada en la figura 5. El espectro **A** representa la muestra del 4 de febrero del 2002 a las 9:31 AM, cuando la concentración de formaldehído se encontraba elevada (46 ± 11 ppb). La curva **B** es obtenida después de sustraer gran parte de las absorciones debidas al vapor de agua. En ésta se pueden observar dos absorciones características en espectro de referencia del formaldehído **C**, además de algunas otras debido a la molécula del metano **D**.

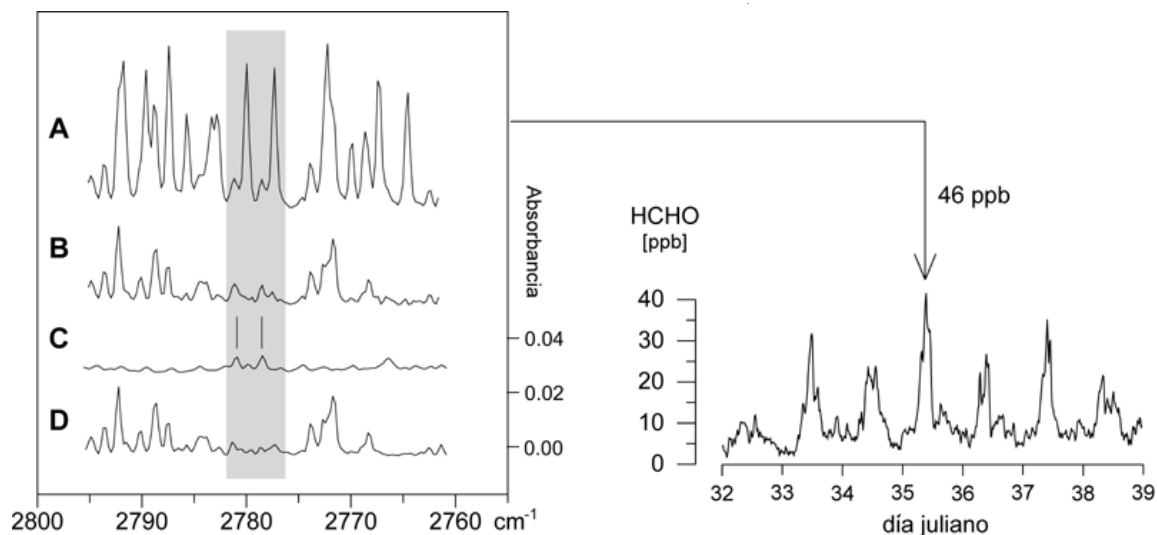


Figura 5. Región espectral para el análisis del HCHO y serie de tiempo para el período del 1 al 7 de febrero de 2002.

Cuando se presentan las concentraciones del formaldehído en una serie de tiempo, se puede apreciar un patrón diurno característico que se repite prácticamente todos los días. Existe un aumento en la concentración de este contaminante alrededor de las 7 AM, con un promedio máximo observado a las 10 AM y persistiendo hasta medio día. La concentración promedio del periodo fue de 10.5 ± 4.2 ppb. Aproximadamente en 50% de los días muestreados se rebasó la concentración de 30 ppb para el HCHO.

Amoniaco. En el caso del amoniaco se utilizaron cuatro ventanas espectrales para su análisis. Éstas son elegidas de tal manera de que las interferencias debido a las absorciones por H_2O sean mínimas, obteniendo así mejores resultados. En la figura 6 se presenta el espectro de la muestra obtenida el 4 de febrero, a las 8:36 AM (A), cuando la concentración de este compuesto era de 39 ± 2 ppb. Las absorciones debidas al NH_3 (C) se pueden identificar más fácilmente en el espectro de la muestra después de substrarle parcialmente las absorciones del agua (B). Además del vapor de agua para el análisis del

amoníaco, se considera también al ozono como interferencia en esta región espectral.

También se observa en la serie de tiempo de este compuesto un patrón característico, en el que su concentración aumenta gradualmente durante la noche y empieza a caer eficientemente alrededor de las 9 AM. La concentración promedio durante el periodo especificado fue de 16.1 ± 1.9 ppb presentando los valores máximos a las 7:31 AM. Los valores máximos rebasaron los 30 ppb en un 75% de los días de la campaña.

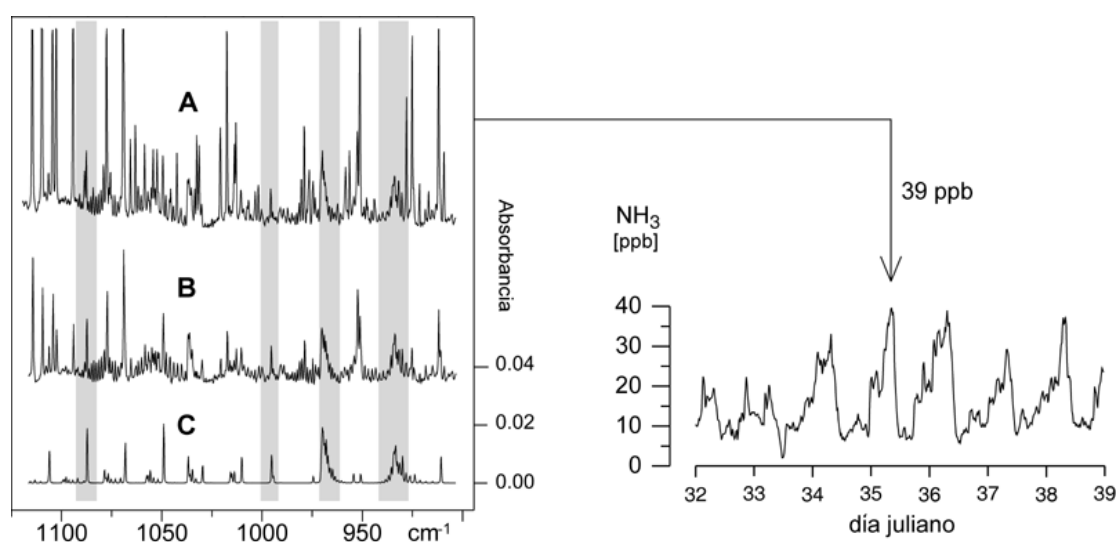


Figura 6. Espectro de NH_3 y serie de tiempo para el período del 1 al 7 de febrero de 2002.

4. Conclusiones

En este trabajo se describe la técnica de la espectroscopía FTIR para mediciones de percepción remota a lo largo de una trayectoria. Se pone énfasis en las diferencias que este tipo de instrumentos presentan con respecto a las mediciones puntuales y se presentan algunos resultados obtenidos durante el mes de febrero del 2002, en un sitio cercano al centro de la Ciudad

de México. Además de los contaminantes criterio medidos rutinariamente para evaluar la calidad del aire en esta ciudad, es posible obtener mediante esta metodología perfiles de concentración con una alta resolución de tiempo para compuestos como CO_2 , N_2O , CH_4 , NH_3 , HCHO y algunos hidrocarburos, como es el etano, propano, etileno y acetileno.

Los patrones diurnos presentados en esta contribución para el formaldehído y el amoníaco son reportados por primera vez en México con esta resolución, y son considerados como un avance importante para el entendimiento de los procesos fotoquímicos y la formación de aerosoles, respectivamente. Actualmente se está trabajando en mejorar los métodos analíticos para aumentar el número de compuestos reportados y reducir las incertidumbres. La espectroscopía FTIR por trayectoria, así como otras técnicas de percepción remota, ofrecen grandes posibilidades para el monitoreo atmosférico aumentando el conocimiento acerca de los procesos químicos que afectan al problema de la calidad del aire en las grandes ciudades.

Agradecimientos

Se hace un reconocimiento especial a los estudiantes Edgar Flores y Roberto Basaldud que asistieron en las mediciones con gran esfuerzo y dedicación. A Rafael Ramos y Armando Retama del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) del GDF, por su apoyo con la instalación del equipo. A Luis M. Morales-Manilla del Laboratorio de Sistemas de Información Geográfica y Percepción Remota del Instituto de Geografía, UNAM, por proporcionarnos la imagen georreferenciada del sitio (figura 1), y al Conacyt por su financiamiento mediante el proyecto J33620-T.

Referencias

- [1] Beer, R., 1992. *Remote sensing by Fourier transform spectrometry: Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*, Vol. 120, Wiley-Interscience, Pasadena, California.
- [2] Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, California.
- [3] GDF, 1996. Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México. Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca, Secretaría de Salud, México.
- [4] Grutter, M., 2003. Multi-gas analysis of ambient air in Mexico City. *Atmósfera*, 16, en prensa.
- [5] Hanst, P. L. and S. T. Hanst, 1994. Gas measurement in the fundamental infrared region, in *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Sigrist, M. W., editor, John Wiley, New York, p. 335-470.
- [6] Marshall, T. L., C. T. Chaffin, R. M. Hammaker and W. G. Fateley, 1994. An introduction to open-path FT-IR atmospheric monitoring. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 224 A-231 A.
- [7] Molina, M. J. and L. T. Molina, 2000. Proyecto para el diseño de una estrategia integral de gestión de la calidad del aire en el Valle de México 2001-2010. Report 7; Massachusetts Institut of Technology, Cambrigde, Mass.
- [8] Sigrist, M. W., 1994. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques: Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*, 127, Wiley-Intersciense, Zurich, Switzerland.
- [9] Tuazon, E. C., R. A. Graham, A. M. Winer, R. R. Easton, J. N. Pitts and P. L. Hanst, 1978. A kilometer pathlength Fourier-Transform infrared system for the study of trace pollutants in ambient and synthetic atmospheres. *Atmospheric Environment*, 12, 865-875.