

BIBLIOGRAFIA

- 1) ABRAHAM, E. P., y LODER, P. B. (1972).—Cephalosporin C. En FLYNN, E. H.: *Cephalosporins and Penicillins, Chemistry and Biology*. Academic Press. New York: 1-26.
- 2) AKERLOF, G. (1932).—Dielectric constants of some organic solvent - water mixtures at various temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (11):4125-4139.
- 3) AMIS, E. S. (1955).—Reaction rates in Analytical Chemistry. Rates, mechanisms, and solvent. *Anal. Chem.*, **27** (11): 1672-1678.
- 4) BARROW, G. M. (1978).—*Química Física*. Ed. Reverté. Barcelona: 492-494.
- 5) GARRETT, E. R. (1962).—Prediction of stability of drugs and pharmaceutical preparations. *J. Pharm. Sci.*, **51** (9): 811-833.
- 6) HOU, J. P., y POOLE, J. W. (1969).—Kinetics and mechanism of degradation of ampicillin in solution. *J. Pharm. Sci.*, **58** (4): 447-454.
- 7) JEFFERY, J. D'A.; ABRAHAM, E. P., y NEWTON, G. G. F. (1960).—Further degradation products of cephalosporin C. *Biochem. J.*, **75**: 216-223.
- 8) KONENCY, J.; FELBER, E., y GRUNER, J. (1973).—Kinetics of the hydrolysis of cephalosporin C. *J. Antibiot.*, **26** (3): 135-141.
- 9) LUMBRERAS, J. M.; FERNÁNDEZ, G. M., y ORDÓÑEZ, D. (1982).—Estudio cinético de la desaparición del anillo β -lactama de la cefalosporina C en disolución acuosa. *An. Real Acad. Farm.*, **48** (1): 51-74.
- 10) LUMBRERAS, J. M.; FERNÁNDEZ, G. M., y ORDÓÑEZ, D. (1982).—Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad del anillo β -lactama de la cefalosporina C en disolución acuosa. *An. Real Acad. Farm.*, **48** (4): 509-518.
- 11) NIEN-CHU, H.; FU-SUN, C., y YIN-SHAU, F. (1965).—Studies on stabilization of drugs in solution. A chemical kinetic study of oxacillin in aqueous solution. *Acta Pharm. Sinica*, **12** (9): 614-622.
- 12) ORDÓÑEZ, D.; GARCÍA DE LA PEÑA, y SALTO, F. (1971).—Degradación del ácido 6-amino penicilánico en disolventes no acuosos. I.—Alcoholes. *Química e Industria*, **17** (1): 101-103.
- 13) SÁNCHEZ-BURGOS, F.; PIAZA DE LA MAZA, C., y PÉREZ TEJADA, M. P. (1981).—Interacciones iónicas en disolución. Parte II: Interacciones ión-disolvente no estructurales. *Química e Industria*, **27** (4): 313-316.
- 14) WALEY, S. G. (1983).—Kinetic parameters from progress curves of competing substrates. Application to β -lactamases. *Biochem. J.*, **211**: 511-513.
- 15) YAMANA, T., y TSUJI, A. (1976).—Comparative stability of cephalosporins in aqueous solution: Kinetics and mechanisms of degradation. *J. Pharm. Sci.*, **65** (11): 1563-1573.

CATEDRA DE FISICA

(Prof. Dr. J. M. LUMBRERAS)

PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA DE MUESTREO DEL NO₂ ATMOSFERICO

Por J. L. Sánchez Gómez*
M. L. Sánchez Gómez**
G. Fernández***

ABSTRACT

We have ready two different systems to collect the NO₂ atmospheric. For it, we have compared the more usual methods: sampling on dosimeters and on filters. Also, we have compared the performances to collect both, finding a larger number of advantages collecting on dosimeters than filters. Finally, to growth the absorption efficiencies, we propose a new collecting system, that we consider better than that proposed in the literature.

1. INTRODUCCION

De entre los muchos contaminantes que podemos encontrarnos en la atmósfera, destacan por su importancia los óxidos de nitrógeno.

La formación de dichos contaminantes obedece, o bien a procesos naturales, o a razones antropogénicas. Dentro del primer grupo se encuentran todos aquellos que tienen lugar como consecuencia de la fijación del oxígeno al nitrógeno atmosférico, mediante procesos biológicos, físico-químicos..., etc. En el segundo grupo, quedan incluidos los procedentes de emisiones industriales, de vehículos de locomoción, las cocinas domésticas... y en general de sistemas de combustión que utilizan combustibles fósiles.

Dentro de los óxidos de nitrógeno, destaca por su especial importancia desde el punto de vista contaminante, el NO₂. Ello es debido a que posee una alta reactividad, lo que a su vez le confiere una mayor nocividad¹, actuando como un poderoso irritante del sistema respiratorio de los seres vivos y de ahí el interés que presenta su estudio.

* Cátedra de Física. Fac. de Veterinaria León.

** Dpto. de Física Fundamental. Fac. de Ciencias. Valladolid.

*** Delegación de Sanidad de León.

An. Fac. Vet. León., 1983, 29, 139-147.

Ahora bien, en cualquier estudio de contaminación atmosférica, el primer paso que cabe cumplimentar es la puesta a punto del método experimental de medida del contaminante objeto de nuestro interés. Este proceso exige hacer un estudio previo acerca de la recogida de muestras, su análisis y finalmente, la eficacia y precisión del método empleado.

Por ello hemos estudiado la puesta a punto de los dos métodos de recogida más ampliamente utilizados:

- a) Captación sobre medio líquido, que se realiza borboteando el gas sobre una solución captadora.
- b) Captación sobre soporte **seco, consistente en recoger el gas sobre filtros de celulosa adecuadamente impregnados.**

Tanto en un caso como en otro, el objetivo final es transformar el NO_2 del aire en ion nitrito.

El primer sistema es ampliamente utilizado^{5, 7, 8} y además es el recomendado por la Escuela Nacional de Sanidad⁶.

El segundo fue puesto a punto por el grupo de Bourbon^{1, 2, 3}, y es utilizado en algunas ciudades de Francia.

«A priori», el segundo sistema presenta una serie de ventajas frente al primero: es más cómodo, no hay que manejar un costoso material de vidrio, además el volumen de la solución captadora sufre alteraciones... A la contra, presenta la desventaja de un ligero mayor coste económico.

En este trabajo, presentamos las conclusiones a las que hemos llegado al estudiar la recogida del gas NO_2 y exponemos un método que, pensamos, contribuye a mejorar la calidad del muestreo y por tanto la fiabilidad de los resultados.

2. MATERIAL Y METODOS

2.1. Material empleado

Para conseguir poner a punto las dos técnicas de recogida del NO_2 , hemos utilizado un equipo de captación y otro para el análisis de las muestras. Cada equipo consta del material que indicamos a continuación:

2.1.1.—Equipo de captación formado por:

- a.—borboteadores de 125 ml
- b.—filtros Millipore AP 100 4700
- c.—portafiltros
- d.—bombas de vacío suministrando un caudal regulable de 20 a 50 litros/minuto
- e.—contadores de flujo
- f.—reguladores de flujo, material eléctrico... etc.

2.1.2.—Material de análisis compuesto de:

- a.—espectrofotómetro Perkin-Elmer de visible-ultravioleta
- b.—reactivos químicos
- c.—material de vidrio de laboratorio: probetas, matraces aforados, vasos de precipitados... etc.

2.2. Métodos utilizados

Puesto que como hemos citado anteriormente, las técnicas utilizadas han sido dos, las expondremos **separadamente**:

2.2.1.—Método de los borboteadores

2.2.1.1.—Captación:

a) Sistema: situamos dos borboteadores, cada uno con solución captadora, que situamos en cascada, tal y como mostramos en la figura 1. Esta disposición permite realizar, además de la captación, medidas de eficiencia en la recogida del NO_2 .

b) Solución captadora: en cada borboteador introducimos un volumen de 50 ml de una solución formada por 15 g de trietanolamina y 3 ml de N-butanol en un volumen total de un litro. Esta solución tiene por objeto conseguir que el gas NO_2 pase a ion nitrito.

2.2.1.2.—Análisis de las muestras:

Para determinar la cantidad de nitrito contenido en el borboteador, hemos seguido la técnica de análisis recomendado por la Escuela Nacional de Sanidad, que está basada en el procedimiento colorimétrico de Griess-Saltzman y que exponemos a continuación.

a) Preparación de soluciones:

- A) Solución Tampón: fosfato diamónico (200 g), ácido ortofosfórico al 85 % (250 g) y agua destilada hasta un volumen de 1.000 ml.
- B) Solución de diazotación: ácido sulfanílico (10 g), acetona (100 ml) y agua destilada hasta un volumen de 1.000 ml.
- C) Solución de copulación: diclorhidrato de N (naftil-1) etilenoamina (200 mg), solución tampón (250 ml) y agua destilada hasta un volumen de 1.000 ml.
- D) Soluciones patrón: disoluciones de nitrito sódico de diferentes concentraciones para calibración.

b) Calibración:

Se preparan distintas soluciones D, tomamos 5 ml de cada una de ellas y añadimos una solución al 50 % de la B y C, hasta completar un volumen de 50 ml. Esperamos un tiempo de 30 minutos hasta completar la reacción colorimétrica.

Para obtener la recta de calibrado, lo que hacemos es relacionar la concentración de nitrito de las soluciones preparadas con la absorbencia que nos marca el espectrofotómetro (que situaremos a una longitud de onda 550 nm). Evidentemente, antes de efectuar la lectura, deberemos establecer un cero de referencia, lo que se consigue mediante un «blanco» preparado a partir de solución captadora (sin nitrito), junto a la solución colorimétrica, de modo que guarden la relación arriba indicada.

Una vez realizadas estas operaciones, estaremos en condiciones de efectuar las lecturas de absorbencia. Para una mayor fiabilidad, deberemos efectuar constantes comprobaciones del «cero del aparato», así como cuidar de que la cubeta se encuentre perfectamente limpia en cada momento.

c) Determinación de concentraciones:

Tomamos 5 ml de la muestra a medir. Con las disoluciones B y C provocamos la reacción colorimétrica y siguiendo la metodología empleada en la calibración, hacemos la lectura de la absorbencia. Con la ayuda de la recta de calibración podremos conocer la concentración que existe de ion nitrito. Sin embargo, no todo el gas NO₂ se transforma en nitrito. En la bibliografía^{6, 8} se propone el término corrector 0.85 para tener en cuenta este efecto.

De este modo, la concentración real vendrá dada por la expresión

$$\text{Conc. NO}_2 = \frac{\text{Conc. de nitrito con calibración}}{0.85/\text{Vol. de aire aspirado en m}^3} \times 10$$

El hecho de multiplicar el numerador por 10 es debido a que hemos tomado únicamente 5 ml de los 50 sobre los que se ha borboteado.

2.2.2.—Método de los filtros

2.2.2.1.—Captación

Hemos seguido fielmente el sistema puesto a punto por sus autores^{1, 2, 3} y que describiremos brevemente a continuación:

a) Impregnación: los filtros Millipore son sumergidos en solución captadora (idéntica a la empleada en el sistema anterior). Una vez impregnados, son secados en estufa a 80°C durante dos horas.

b) Captación: los filtros se colocan en cascada, de dos en dos.

2.2.2.2.—Análisis

Para determinar la cantidad de NO₂ recogido en los filtros, hemos utilizado una técnica totalmente paralela a la empleada con el método de los borboteadores.

Para obtener la recta de calibración, hemos preparado patrones de nitrito sobre filtros Millipore y procedido de forma análoga al caso anterior.

De este modo, la concentración de NO₂ se ha calculado mediante la expresión:

$$\text{Conc. de NO}_2 = \frac{\text{Conc. de nitrito con calibración}}{0.85/\text{Vol. de aire aspirado en m}^3}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Blancos de borboteadores

Hemos tomado distintas soluciones captadoras y colorimétricas y hemos preparado 50 «blancos» diferentes. Con ayuda de un espectrofotómetro, hemos procedido a la lectura de absorbencia de cada uno, comprobando variaciones de ± 0.002 unidades de absorbencia en torno al cero. Lo que demuestra claramente la buena estabilidad del cero correspondiente al «blanco».

3.2. Blancos de filtros

Hemos tomado 150 filtros Millipore de tres cajas diferentes y que a su vez correspondían a dos lotes distintos.

Los hemos impregnado con solución captadora y secado posteriormente según el método descrito anteriormente.

Una vez producida la reacción colorimétrica, hemos analizado la absorbencia, obteniendo los resultados que mostramos en la tabla I.

TABLA I

Resultados de la absorbencia de los «blancos» de filtros analizados

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Número de filtros | 150 |
| Absorbencia media | 0.083 |
| Desviación standard | 0.017 |
| Absorbencia máxima encontrada | 0.106 |
| Absorbencia mínima encontrada | 0.052 |

De estos resultados podemos concluir la fuerte variación que presenta el «cero», lo que, inequívocamente, nos lleva a una imprecisión en la medida de la concentración del NO₂. Esta imprecisión puede originar errores de hasta un 150 % en las medidas de las bajas concentraciones.

3.3. Recta de calibrado para el método de los borboteadores

Hemos procedido a la calibración de este método relacionando concentración

de nitrito-absorbancia. Para ello, hemos tomado distintas concentraciones comprendidas en el intervalo que va desde 0.4 μg a 20 μg . para cubrir ampliamente los rangos de las concentraciones habituales que se producen en ciudades como León. Una vez producida la reacción colorimétrica, se han efectuado, con sumo cuidado, cinco medidas de cada par de valores. Los resultados los mostramos en la figura 2. En ella podemos observar que el intervalo de concentraciones tomado se encuentra en el rango lineal.

Al realizar el ajuste a la recta de regresión correspondiente, hemos obtenido la ecuación siguiente:

$$\text{Conc. (} \mu\text{g)} = 22.84 \text{ Abs} + 0.05 \quad (1)$$

El buen coeficiente de regresión encontrado (0.99), demuestra la bondad del ajuste, consecuencia en buena parte de la estabilidad del «blanco».

3.4. Recta de calibrado del método de los borboteadores

Para obtener la calibración de este método, hemos preparado distintos filtros con cantidades diversas de nitrito, variando entre los 0.4 μg y 20 μg . y hemos representado, como puede observarse en la figura 3, los pares de valores concentración-absorbancia.

Al realizar el ajuste a la recta de regresión correspondiente, hemos obtenido la ecuación siguiente:

$$\text{Conc. (} \mu\text{g)} = 23.47 \text{ Abs.} - 0.007 \quad (2)$$

La dispersión de los puntos, aun sin ser en general excesiva, como lo denota el hecho de que el coeficiente de regresión sea 0.98, es sensiblemente mayor que en el caso anterior, especialmente en la medida en que las concentraciones son más bajas. Este hecho puede justificarse por la imprecisión de los «blancos».

3.5. Comparación de las concentraciones de NO_2 registradas simultáneamente por ambos sistemas

Nuestro paso siguiente fue el verificar la reproducibilidad de los dos métodos de captación utilizados. Para ello hemos instalado dos equipos idénticos, los cuales han operado simultáneamente y con un caudal de aspiración igual. Uno de los equipos disponía de dos borboteadores en cascada y el otro de filtros, también en cascada. Los resultados de las concentraciones obtenidos en 12 experiencias distintas son las que mostramos en la tabla 2.

Como puede apreciarse los resultados obtenidos mediante los dos métodos de captación presentan discrepancias importantes, los cuales, en general, se acentúan en aquellos casos en que las concentraciones de estos compuestos son más bajas. Este resultado era previsible habida cuenta de la diferencia existente entre el contenido de los diferentes blancos.

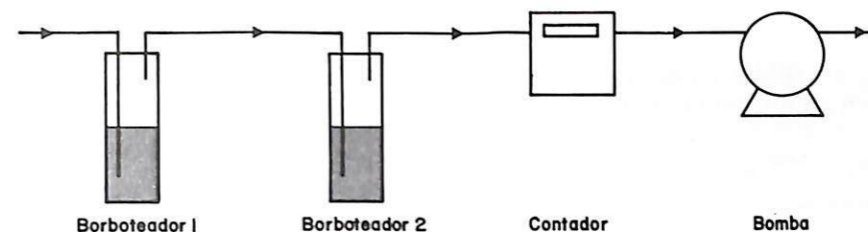


Figura 1.—Esquema del sistema de captación de los óxidos de nitrógeno.

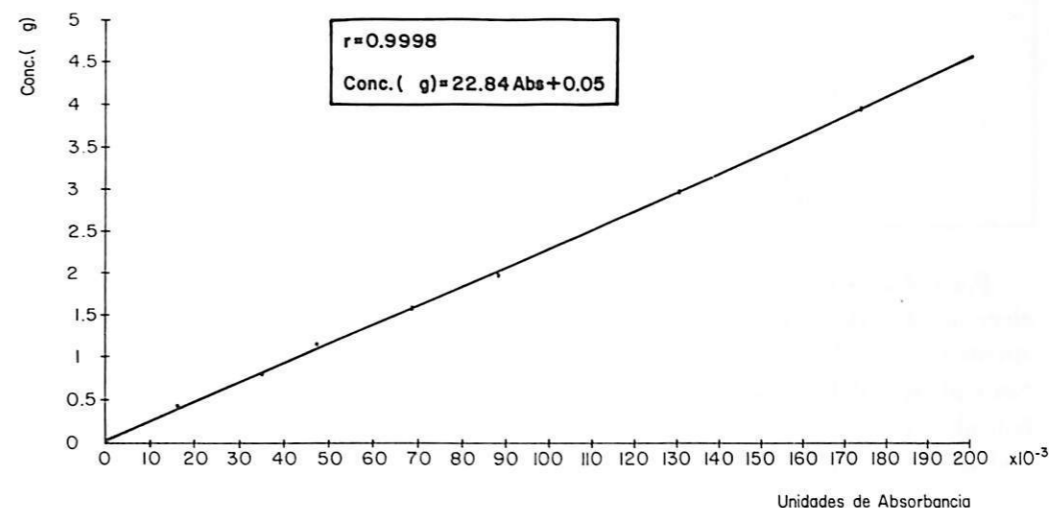


Figura 2.—Recta de calibración del método de los borboteadores. La concentración se ha expresado en microgramos (μg) y la absorbancia en unidades. El término «r» indica el coeficiente de regresión.

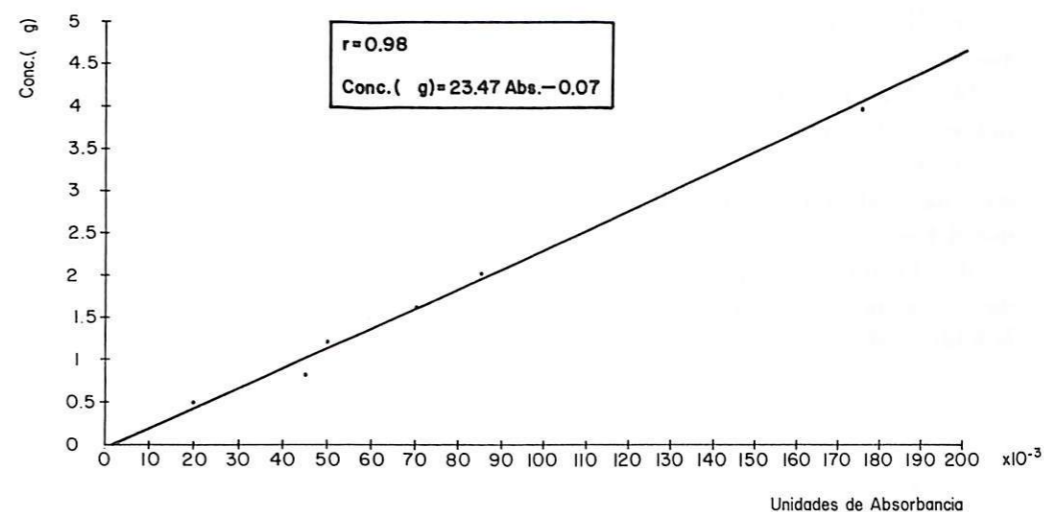


Figura 3.—Recta de calibración del método de los filtros. La concentración se ha expresado en microgramos (μg) y la absorbancia en unidades. El término «r» indica el coeficiente de regresión.

TABLA II

Relación de concentraciones de NO₂ encontradas al situar en un mismo punto los muestreadores de los dos sistemas comparados

| Concentraciones en µg/m (borboteadores) | Concentración en µg/m (filtros) |
|--|------------------------------------|
| 28.1 | 26.4 |
| 19.1 | 18.3 |
| 39.1 | 13.8 |
| 86.6 | 34.2 |
| 21.3 | 14.7 |
| 45.5 | 16.5 |
| 15.4 | 37.8 |
| 108.5 | 146.2 |
| 46.7 | 67.8 |
| 31.1 | 45.8 |
| 25.6 | 13.5 |
| 78.9 | 86.7 |

Por todas estas razones, y a pesar de la mayor incomodidad, pensamos que la elección del sistema de borboteadores es el más acertado, corroborando lo apuntado por la Escuela Nacional de Sanidad y las recomendaciones de la WMO. Sin embargo, del mismo modo, pensamos que la introducción del segundo borboteador, como muestra la figura 1, mejora la precisión de la recogida, ya que podemos conocer la eficiencia con que son recogidos los óxidos de nitrógeno.

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

- a) Hemos puesto a punto el sistema de captación de recogida del NO₂ atmosférico.
- b) Hemos comparado los dos sistemas de captación más ampliamente utilizados: con borboteadores y con filtros.
- c) Hemos procedido a comparar las prestaciones que nos ofrecían uno y otro, habiendo encontrado un mayor número de ventajas en favor del primero que del segundo.
- d) Finalmente, y para aumentar la eficiencia de recogida, proponemos un nuevo sistema de captación que consideramos más acertado que el propuesto en la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

1) ALARY, J.; BOURBON, P.; CHOVIN, P.; DELAUNY, C.; ESCLASSAN, J., y LEPERT, J. C. (1974). Sur un nouvelle methode de dosage du dyoxyde d'azote présent dans les atmospheres pollues, derivée de la methode de Griess-Saltzman. *Water, Air, and Soil Pollution*, **3**, 552-565.

2) BOURBON, P.; ALARY, J.; ESCLASSAN, J., y LEPERT, J. C. (1977). Dosage de NO₂ atmosphérique par captage sur support sec. *Atmospheric Environment*, **11**, 485-488.

3) BOURBON, P.; ALARY, J.; ESCLASSAN, J., y LEPERT, J. C. (1976). Dosage de NO et NO₂ dans l'environnement. *Poll. Atm. Jouviers-Mars*, **69**, 11-15.

4) LEIGHTON, P. A. (1961). *Fotochemistry of air pollution*. Academic Press, New York.

5) LEVAGGI, D. A.; SHU, W., y FELDSTEIN, M. J. (1973). A new method for measuring average 24 hr nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere. *Air Poll. Control Assoc.*, **23**, 1-10.

6) MERCHAN, M. L.; DE LA SERNA, J., y PÉREZ, F. (1981). *Contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno en la ciudad universitaria de Madrid*. Escuela Nacional de Sanidad. Departamento de Sanidad Ambiental, Madrid. 1-34.

7) SALTZMAN, B. E. (1960). Modified Nitrogen Dioxide Reagent for Recording Air Analyzers. *Anal. Chem.* 32-135.

8) WMO offser publications (1976), n° 41. Genève 34-46.