

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Determinación de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) en aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama

Disertación previa a la obtención del título de Licenciada en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica

CAMILA ALTAMIRANO MEZA

Quito, 2017

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación, Análisis y Monitoreo de Quito de la Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito para el mejoramiento del aire de Quito.

Certifico que la Disertación de la Licenciatura en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica de la Srta. Camila Altamirano Meza ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Dra. Lorena Meneses

Directora de la Disertación

Quito, 14 de julio de 2017

DEDICATORIA

A Dios por sostenerme y renovar mis fuerzas diariamente.

A mi familia quien ha sabido esperar, escuchar y apoyar en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han aportado su ayuda imprescindible y su tiempo a las cuales deseo dedicar mi más sincero agradecimiento:

A la Dra. Lorena Meneses, cuya paciencia, guía y consejo me permitieron culminar con la disertación de la mejor forma posible.

A la Ing. Valeria Díaz, cuya enseñanza y dedicación estuvieron presentes en cada etapa del desarrollo de esta disertación. Además, por haberme permitido el uso de los equipos e instalaciones de la institución para realizar el presente trabajo de investigación.

A la Mst. Eliza Jara, cuyos amplios conocimientos, enseñanza y tiempo dedicado, permitieron continuar el proceso de la disertación.

A todas las personas que forman parte del Laboratorio de Investigación, Análisis y Monitoreo (IAMQ) de la Secretaría de Ambiente, en especial a la Ing. María Bahamonde y José Sosa quien facilitaron la coordinación de los muestreadores pasivos en todo el Distrito Metropolitano de Quito.

A mis compañeros de IAMQ, Karen, Rody, Pame, Eve, Jessi y José quienes participaron en todo el desarrollo de la disertación con ideas, colaboración y cariño.

TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ANEXOS	xiv
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO GENERAL:.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	5
1. ANTECEDENTES	6
1.1. LA ATMÓSFERA	6
1.2. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	7
1.2.1. CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA.....	8
1.2.2. FORMACIÓN DEL OZONO TROPOSFÉRICO.....	8
1.2.3. OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS PARA LA FORMACIÓN DE OZONO	9
1.2.4. CONTAMINACIÓN EN EL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO (DMQ).....	11
1.3. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	14
1.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	15
1.3.2. BENCENO	16
1.3.3. ETILBENCENO	17
1.3.4. TOLUENO	17
1.3.5. XILENOS.....	18
1.4. SISTEMA DE MUESTREO PASIVO	18
1.4.1 TIPOS DE MUESTREADORES PASIVOS	20

1.5. CROMATOGRAFÍA.....	21
1.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA DETERMINAR BTEX EN AIRE AMBIENTE.....	24
1.6.1. PARÁMETROS A VALIDAR	25
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
2.1. ÁREA DE ESTUDIO	31
2.2. METODOLOGÍA	31
2.2.1. UBICACIÓN DEL PASIVO	32
2.2.2. TIEMPO DE MUESTREO	33
2.3. LUGAR Y FECHA DE MUESTREO	33
2.3. PROCEDIMIENTO.....	36
2.3.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO.....	36
2.3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO	39
2.3.3. PREPARACIÓN DE LOS MUESTREADORES PASIVOS	43
2.3.4. EXPOSICIÓN Y RETIRO DE MUESTREADORES.....	43
2.3.5. EXTRACCIÓN DE MUESTRAS	45
2.3.6. ANÁLISIS DE MUESTRAS	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
3.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO	47
3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO	56
3.3. MONITOREO DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, <i>m/p</i> -XILENO Y <i>o</i> -XILENO EN EL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO DESDE OCTUBRE 2016 A ENERO 2017.	70
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
CONCLUSIONES	83
RECOMENDACIONES.....	84
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXO 1.	90

CONCENTRACIONES DE BENCENO Y TOLUENO EN BLANCOS MENSUALES OBTENIDOS AL VARIAR EL TIEMPO DE AGITACIÓN EN BAÑO ULTRASONIDO	90
ANEXO 2	92
PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN POR PUNTO DE CALIBRACIÓN EN LAS 6 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CADA ANALITO	92
ANEXO 3.	96
CURVAS DE CALIBRACIÓN DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, <i>m/p</i> -XILENO Y <i>o</i> -XILENO	96
BENCENO	97
TOLUENO	99
ETILBENCENO	102
<i>m/p</i> – XILENO	104
<i>o</i> -XILENO.....	107
ANEXO 4.	110
CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, <i>m/p</i> -XILENO Y <i>o</i> -XILENO EN UNIDADES DE AIRE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)... ..	110
ANEXO 5.	114
CONCENTRACIONES DE BTEX EN LOS MESES DE MUESTREO EN LOS 43 PUNTOS DEL DMQ.....	114
OCTUBRE 2016	115
NOVIEMBRE 2016.....	116
DICIEMBRE 2016.....	117
ENERO 2017.....	118
ANEXO 6.	120
CERTIFICADOS DE LOS ESTÁNDARES UTILIZADOS EN LA DISERTACIÓN	120

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Identificación química de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos.....	14
Tabla 2. Propiedades químicas de los BTEX	15
Tabla 3. Caracterización del riesgo de los contaminantes de acuerdo al número de personas expuestas a los contaminantes en el año 2011	16
Tabla 4. Rutas de muestreo para la red de Monitoreo Pasivo de la Secretaría de Ambiente	35
Tabla 5. Rampas de temperatura para separar benceno, tolueno, etilbenceno, <i>m/p</i> -xileno y <i>o</i> -xileno en el cromatógrafo GC-2014.....	36
Tabla 6. Preparación de la curva de calibración de BTEX a partir de la solución madre de 15 mg/L	41
Tabla 7. Condiciones de operación para el cromatógrafo de gases.....	46
Tabla 8. Condiciones cromatográficas para determinar BTEX por cromatografía de gases	50
Tabla 9. Concentraciones promedio de benceno y tolueno obtenidos en 3 blancos mensuales del mes de noviembre, diciembre y enero	55
Tabla 10. Concentraciones de BTEX en mg/L obtenidos para los blancos correspondientes al mes de octubre, noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017.	57
Tabla 11. Porcentajes de recuperación máximo y mínimo obtenidos al analizar 6 curvas de calibración.	59
Tabla 12. Concentraciones medias, desviación estándar y porcentaje de coeficiente de variación obtenida en 4 puntos de muestreo para los meses de noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.	61
Tabla 13. Diferencia absoluta de concentraciones de dos muestreadores pasivos, promedio de las concentraciones y precisión replicada para benceno y tolueno obtenidos en 4 puntos de muestreo en noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.	62
Tabla 14. Áreas, concentraciones y límites de detección y cuantificación de BTEX obtenidos con 5 blancos por mes de muestreo en noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.	63
Tabla 15. Áreas, concentraciones y límites de detección y cuantificación de BTEX obtenidos al analizar 10 estándares 0,3 mg/L de BTEX.....	65

Tabla 16. Criterios de aceptación y rechazo obtenidos al realizar 6 curvas de calibración para BTEX.....	66
Tabla 17. Promedio y desviación estándar de las pendientes de las 6 curvas de calibración para cada analito para determinar los intervalos de confianza para el control de la sensibilidad del método.	70
Tabla 18. Concentraciones promedio de benceno, tolueno, etilbenceno, <i>m/p</i> -xileno y <i>o</i> -xileno de los meses de octubre, noviembre y diciembre 2016 y enero 2017.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tendencia de la concentración de benceno en 4 estaciones críticas durante el año 2008 al 2012 en el DMQ	12
Figura 2. Concentraciones medias de benceno en el año 2014 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por estación	13
Figura 3. Muestreador pasivo tipo tubo.....	20
Figura 4. Muestreador pasivo tipo radial.....	20
Figura 5. Muestreador pasivo tipo insignia	21
Figura 6. Componentes del cromatógrafo de gases.....	22
Figura 7. Posibles situaciones en un gráfico de residuales.....	29
Figura 8. Puntos de muestreo en el Distrito Metropolitano de Quito.....	34
Figura 9. Ejemplo del gráfico de residuales para el análisis de linealidad de las curvas de calibración	42
Figura 10. Muestreador pasivo utilizado	43
Figura 11. Contenedor de muestreadores pasivos colocados en los 43 puntos de muestreo en el DMQ	44
Figura 12. Contenedor de muestreadores pasivos colocados en los puntos correspondientes a la ruta de estaciones fijas	44
Figura 13. Cromatogramas obtenidos para un estándar de BTEX de 15 mg/L al cambiar el modo de inyección, Split y Splitless. En rosado el cromatograma al usar modo splitless y en negro en modo Split.....	48
Figura 14. Cromatograma de estándar un de BTEX de 50 mg/L al usar la rampa de temperatura establecida por Wang, F., Costabile, F., Liu F., Hong, W., Fang, D. y Allegrini, I. (2009).....	48
Figura 15. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar la rampa de temperatura establecida por Godoi, A., Sawada, E., Marchi, M., Grieken, R. y Godoi, R. (2009)	48
Figura 16. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar un flujo de columna de 3 mL/min.....	49
Figura 17. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar un flujo de columna de 1,5 mL/min.....	49

Figura 18. Comprobación de los picos de benceno, tolueno y etilbenceno de la solución madre de 50 mg/L de BTEX en hexano	51
Figura 19. Comprobación de los picos de <i>m</i> -xileno, <i>p</i> -xileno y <i>o</i> -xileno de la solución madre de 50 mg/L de BTEX en hexano	51
Figura 20. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando acetonitrilo como solvente.....	52
Figura 21. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando metanol como solvente.....	52
Figura 22. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando hexano como solvente.....	53
Figura 23. Comparación de cromatogramas entre un estándar de BTEX de 50 mg/L y una muestra usando metanol como solvente	54
Figura 24. Comparación de cromatogramas entre un estándar de BTEX de 4 mg/L y una muestra usando hexano como solvente.	54
Figura 25. Cromatogramas obtenidos para un estándar de BTEX de 0,3 mg/L y un blanco extraído en hexano.....	56
Figura 26. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de benceno.	67
Figura 27. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de tolueno.....	67
Figura 28. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de etilbenceno.	68
Figura 29. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de <i>m/p</i> -xileno.	68
Figura 30. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de <i>o</i> -xileno.	69
Figura 31. Concentraciones de benceno para el mes de octubre en función del punto de muestreo.	73
Figura 32. Concentraciones de benceno para el mes de noviembre en función del punto de muestreo.	74
Figura 33. Concentraciones de benceno para el mes de diciembre en función del punto de muestreo.	75
Figura 34. Concentraciones de benceno para el mes de enero en función del punto de muestreo.	76
Figura 35. Concentraciones promedio de los 4 meses de muestreo de benceno en función de los puntos de muestreo.....	77
Figura 36. Comparación de benceno y ozono troposférico en tres puntos de muestro durante los 4 meses de monitoreo.....	79

Figura 37. Comparación de la concentración de benceno con la temperatura en los meses de noviembre y diciembre de 2016	80
Figura 38. Comparación de la concentración de benceno con la radiación solar en los meses de noviembre y diciembre de 2016.....	81

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. CONCENTRACIONES DE BENCENO Y TOLUENO EN BLANCOS MENSUALES OBTENIDOS AL VARIAR EL TIEMPO DE AGITACIÓN EN BAÑO ULTRASONIDO.....	90
ANEXO 2. PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN POR PUNTO DE CALIBRACIÓN EN LAS 6 CURVAS DE CALIBRACIÓN DE CADA ANALITO.....	92
ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, <i>m/p</i> -XILENO Y <i>o</i> -XILENO.....	96
ANEXO 4. CÁLCULO DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, <i>m/p</i> -XILENO Y <i>o</i> -XILENO EN UNIDADES DE AIRE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	110
ANEXO 5. CONCENTRACIONES DE BTEX EN LOS MESES DE MUESTREO EN LOS 43 PUNTOS DEL DMQ.....	114
ANEXO 6. CERTIFICADOS DE LOS ESTÁNDARES UTILIZADOS EN LA DISERTACIÓN	120

RESUMEN

La contaminación ambiental puede ser natural o antropogénica, causando la presencia de determinadas sustancias que interfieren con la salud y el bienestar de los habitantes. En el caso específico del Distrito Metropolitano de Quito, los contaminantes se encuentran principalmente en las gasolinas, por esta razón se determinó benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno (BTEX), considerados como contaminantes de origen antropogénico, en el aire ambiente del DMQ, para identificar las fuentes y periodos de contaminación, con el fin de controlarlas y reducir el impacto ambiental. La determinación de BTEX se realizó mediante el muestreo pasivo junto con una extracción por ultrasonido, utilizando hexano como solvente, para su posterior análisis mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama. Las condiciones cromatográficas permitieron la separación, identificación y cuantificación de los compuestos de interés. La cuantificación de los compuestos se aseguró mediante la previa validación del método, para lo cual se determinó el límite de detección y cuantificación para cada compuesto, la exactitud del método se estableció por medio del porcentaje de recuperación donde el rango obtenido fue de 89 a 111%. La precisión del método superó el 50% de variación, demostrando que el muestro pasivo no es preciso. Después de la validación, se monitoreó BTEX en 43 puntos distribuidos a lo largo y ancho de todo el DMQ con un tiempo de exposición de 30 días. El rango de concentración promedio encontrado durante los meses de octubre 2016 a enero 2017 para benceno fue 0,21 – 41,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; valor que superó la normativa ambiental anual establecida por la Comisión Europea, con un valor de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Además, se comparó la concentración de benceno con la temperatura y la radiación solar, donde se observó una posible relación directa con la temperatura pero inversa con la radiación solar, demostrando que a mayor radiación solar la concentración de benceno disminuye, lo que supone la formación de ozono troposférico. El aumento de la concentración de BTEX en el año 2017 frente a los años anteriores, se debe al aumento en la congestión vehicular, así como el uso de combustible en las festividades del mes de diciembre 2016 y enero 2017.

Palabras clave: BTEX, cromatografía, Quito, ultrasonido, validación.

ABSTRACT

The environmental contamination can be natural or anthropogenic, so this can cause the presence of certain substances that may affect health and comfort of habitants. Because of this, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *m/p*-Xylene and *o*-Xylene was analyzed in the air of Distrito Metropolitano de Quito (DMQ). In Quito this compounds are present in car fuel, so the pollution sources and period of contamination can be identified and controlled, causing a reduction in the environmental impact. The determination of these compounds was done by passive sampling and then ultrasonic extraction using hexane as solvent for the further analysis in gas chromatography with flame ionization detector. The separation, identification and quantification of the compounds were possible because of the chromatography conditions that were used. The quantification of BTEX was insured by the previous validation of the method, where the detection limit and quantification limit were determined for each compound. The accuracy of the method was established by the recovery percentage, giving a range of 89 to 111%. The precision of the method exceed the 50% of variations, demonstrating that the passive method was unstable. After validation, BTEX was monitored in 43 places along DMQ, with a period of exposition of 30 days. The mean annual concentration obtained for benzene during October 2016 to January 2017 was 0,21 – 41,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, value that exceed the environmental regulation established by the European Commission, 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In addition, the concentration of benzene was compared with temperature and solar radiation, where a possible direct relation between benzene and temperature was observed. On the other hand, the concentration of benzene decreases as the solar radiation increases, so this demonstrated that the solar radiation can generate tropospheric ozone. The concentration of BTEX have been increasing in 2017 compared to previous years because of vehicular congestions as well as the use of fuel in festivities of December 2016 and January 2017.

Key words: BTEX, chromatography, Quito, ultrasonic, validation.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), están constituidos fundamentalmente por carbono y su característica principal es la facilidad de pasar a estado gaseoso debido a que su presión de vapor es baja a 20 °C (Sánchez y Alcántara, 2008). Además, son compuestos que participan en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar producen smog fotoquímico (Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, 1998).

Se denomina smog fotoquímico a la contaminación del aire originado por la mezcla de contaminantes de origen primario (óxidos de nitrógeno, hidrocarburos volátiles) con contaminantes secundarios (ozono, radicales, etc.). Los contaminantes secundarios son originados cuando la luz solar incide sobre los contaminantes primarios (Sánchez y Alcántara, 2008). La manifestación del smog es la formación de una neblina amarillenta-grisácea, aerosol de baja humedad y un olor desagradable por la presencia de algunos compuestos gaseosos (Delgado, 2005).

Los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aire pueden provenir de fuentes naturales como bosques, zonas húmedas, animales rumiantes, etc., o de fuentes antropogénicas como industria automotriz, uso doméstico o industrial de pinturas y solventes y de reservas de hidrocarburos, donde la fuente antropogénica es la que más aporta a la contaminación del ambiente (Vernier, 1998).

Los principales representantes de los compuestos orgánicos volátiles son los BTEX, benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, los que se caracterizan por encontrarse en estado gaseoso a temperatura ambiente y por ser insolubles en agua pero solubles en otras sustancias (Ramírez, 2012). Estos compuestos se encuentran en la clasificación de contaminantes peligrosos del aire en la escala nacional de sustancias tóxicas del aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica, debido a que estudios han demostrado que algunos compuestos son cancerígenos o posibles carcinógenos (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica, 2016).

En Ecuador, el 76% de la contaminación atmosférica actual proviene del parque automotor, 5% de industria, 4% de generación eléctrica y 15% de fuentes naturales, por lo que el monitoreo continuo es necesario, más aún en el Distrito Metropolitano de Quito, debido a las condiciones geográficas que posee, donde la altura a la que se encuentra la ciudad provoca una menor cantidad de oxígeno, generando que la combustión sea incompleta. Además, las condiciones geográficas que sufre la ciudad al estar rodeada de montañas de la cordillera occidental, provocan que la ventilación sea limitada y como consecuencia, la contaminación se ve atrapada (Marcillo, 2010).

Por esta razón, se han establecido diferentes métodos de control para cuantificar estos contaminantes, donde la técnica de análisis químico más usada es desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y detección por espectrofotometría de masas (DT-CG-EM). Sin embargo, la técnica resulta ser costosa, por lo que se han desarrollado nuevas de menor costo, dentro de las cuales se encuentra la cromatografía de gases con detección de ionización de llama. El análisis puede desarrollarse in situ mediante uso de bombas de succión, o por captación pasiva donde se usan captadores multilecho (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2013).

Por lo anteriormente expuesto, el objetivo principal de este estudio fue cuantificar benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) en aire en el Distrito Metropolitano de Quito mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID) con el fin de determinar la calidad del aire ambiente.

OBJETIVO GENERAL:

Determinar benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno (BTEX) en aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito (DMQ) mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Optimizar el método cromatográfico para identificar y cuantificar BTEX en aire ambiente del DMQ.
2. Validar el método de determinación de BTEX en aire ambiente por cromatografía de gases para asegurar la confiabilidad de los datos obtenidos.
3. Determinar BTEX en aire ambiente en 43 puntos del DMQ y relacionar las concentraciones obtenidas con la temperatura y la radiación solar, así como con la formación de ozono troposférico.

1. ANTECEDENTES

1.1. LA ATMÓSFERA

La atmósfera consiste de una capa delgada de gases mezclados que cubren la superficie de la Tierra. El aire atmosférico se compone en 78,1% de nitrógeno, 21,0% de oxígeno, 0,9% de argón, 0,03% de dióxido de carbono y una gran variedad de gases a niveles traza, menores a 0,002%. Además, se conoce el que porcentaje en volumen de vapor de agua es 1-3%. El comportamiento que posee la atmósfera se debe a los gases y a las fuerzas físicas que intervienen en ella. La atmósfera se estratifica de acuerdo a la relación temperatura-densidad, como resultado de las interacciones de los gases en procesos físicos y fotoquímicos (Manahan, 2007).

La primera capa de la atmósfera llamada tropósfera, tiene una extensión de 10-16 km desde el nivel del mar y se caracteriza por tener una composición homogénea de gases, donde la temperatura disminuye con el incremento de la altitud, además en esta capa es donde ocurren la mayoría de las reacciones fotoquímicas y la contaminación queda atrapada. La segunda capa llamada estratósfera, se caracteriza porque la temperatura crece con la altitud y esto se debe a la absorción de energía de la radiación ultravioleta por ciertos gases. La tercera capa conocida como mesósfera sufre un marcado descenso de temperatura debido a la falta de especies absorbentes de radiación. A continuación, se encuentra la exósfera donde los iones y las moléculas pueden escapar completamente de la atmósfera, y por último se encuentra la termósfera, donde los gases alcanzan temperaturas muy altas por la absorción de radiación muy energética proveniente del sol (Manahan, 2007).

La tropósfera es la capa que recibe directamente todas las emisiones procedentes de la superficie terrestre, sean de origen natural o antropogénicas, por lo que en ella se encuentran los principales contaminantes. En el Distrito Metropolitano de Quito los principales contaminantes son: monóxido de carbono, ozono troposférico, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y benceno, tolueno, etilbenceno, m/p-xileno y o-xileno (BTEX) (Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito, 2015).

1.2. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

En Ecuador, la Norma de Calidad del Aire Ambiente es la encargada de preservar la salud de los habitantes, la calidad del aire ambiente, el bienestar de los ecosistemas y el ambiente en general, para ello se encuentra amparada bajo la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2009).

La Norma de Calidad del Aire Ambiente define como contaminación del aire a “la presencia de sustancias en la atmósfera que resultan de actividades humanas o de procesos naturales, presentes en concentración suficiente, por un tiempo suficiente y bajo circunstancias tales que interfieren con el confort, la salud o el bienestar de los seres humanos o del ambiente” (MAE, 2009).

Los contaminantes presentes en el aire pueden ser comunes, que se definen como: “cualquier contaminante del aire para los cuales, en esta norma, se especifica un valor máximo de concentración permitida a nivel del suelo en el aire ambiente, para diferentes periodos de tiempo”; o pueden ser contaminantes considerados como peligrosos, donde la norma los define como: “aquellos contaminantes del aire no contemplados en esta norma pero que pueden presentar una amenaza de efectos adversos en la salud humana o en el ambiente. Algunos de estos contaminantes, pero que no se limitan a los mismos, son asbesto, mercurio, benceno, cloruro de vinilo” (MAE, 2009).

Los contaminantes presentes en la atmósfera se pueden clasificar de acuerdo a su origen:

- Primarios: aquellos que son emitidos directamente a la atmósfera.
- Secundarios: aquellos que son creados a partir de procesos físicos y reacciones químicas en la atmósfera.

Dentro de los contaminantes primarios se encuentran óxidos de nitrógeno y azufre, monóxido de carbono e hidrocarburos, compuestos que se producen como consecuencia de la combustión automotriz, batería de gases de centrales eléctricas, producción de gasolina, uso de sustancias volátiles como pinturas, líquidos limpiadores, pesticidas, etc. Por otra parte, el ozono troposférico es considerado un contaminante secundario, ya que se produce en la atmósfera al reaccionar con los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles,

donde los principales son los BTEX. La producción de ozono troposférico es el precursor del smog fotoquímico (Masters, 2008).

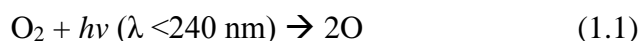
1.2.1. CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA

La absorción de luz por las especies químicas puede provocar reacciones conocidas como reacciones fotoquímicas, las mismas que no ocurren si hay ausencia de luz. Estas reacciones son inducidas por la intensa radiación solar y permiten conocer el destino final de una especie química en la atmósfera. El dióxido de nitrógeno es una de las especies más activas fotoquímicamente que presenta una atmósfera contaminada y es el encargado de propiciar la formación de neblumo o smog fotoquímico (Manahan, 2007).

El término smog fotoquímico viene de la combinación de *fog* (niebla) y *smoke* (humo), su característica principal es la elevada concentración en compuestos oxidantes, donde predominan el ozono y compuestos peróxidos. Las características de la niebla formada por la presencia de ozono troposférico es el color amarillento-grisáceo, aerosol de baja humedad y un olor desagradable debido a algunos de sus componentes gaseosos. El origen del smog se debe a los procesos fotoquímicos que afectan a los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos por el parque automotriz, industrias petroleras, áreas industriales, etc. En ciudades, la formación de smog es frecuente debido a que convergen una serie de condiciones que facilitan su formación: tráfico denso, abundancia de radiación, poca ventilación, y situaciones de inversión térmica (Delgado, 2005).

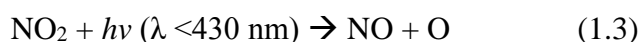
1.2.2. FORMACIÓN DEL OZONO TROPOSFÉRICO

La formación de ozono en la estratósfera crea la capa de ozono, la cual absorbe del 97 al 99% de la radiación ultravioleta. Su producción se debe a la fotodisociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico, el cual se combina con el oxígeno molecular para formar ozono (Delgado, 2005):



La última reacción (1.2) al ser exotérmica, necesita un elemento M, que puede ser N₂ u O₂, que elimina la energía y estabiliza la molécula de ozono.

En la tropósfera, donde hay radiaciones de longitud de onda mayores a 280 nm, la producción de ozono proviene de la fotólisis del NO₂.



El oxígeno restante reacciona con el molecular provocando la reacción (1.2). Si hay una rápida reacción del NO con O₃, el ciclo se completa, regenerando una molécula de NO₂:



1.2.3. OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS PARA LA FORMACIÓN DE OZONO

El smog fotoquímico se produce por la presencia de contaminantes primarios como son los óxidos de nitrógeno NO_x, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COV's). Con estos contaminantes, los mecanismos de reacción se inician con el oxidante primario hidroxilo, OH. La producción de ozono por la oxidación de COV's se puede realizar de dos maneras, dependiendo si son hidrocarburos en general o si poseen dobles enlaces (Delgado, 2005).

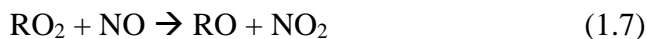
- Oxidación de hidrocarburos en general

El mecanismo se inicia por la acción del radical OH, el cual sustrae un hidrógeno al hidrocarburo (Delgado, 2005):

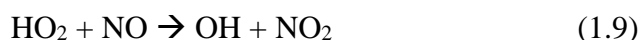


El radical libre OH, contienen un electrón desapareado, lo que lo hace muy reactivo. La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente en el

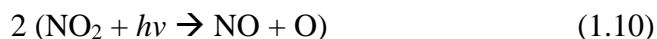
hidrocarburo RH, creando otro radical libre R, que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados. El radical peroxi (RO₂) oxida al NO a NO₂ formándose el radical RO.



El radical RO en presencia de oxígeno produce un aldehído (R'CHO) y un nuevo radical hidroperóxido HO₂, el cual oxida a otra molécula de NO a NO₂:



Una vez que el NO se ha oxidado a NO₂ en las ecuaciones (1.7) y (1.9) se produce la descomposición fotoquímica por medio de la luz solar, donde se forma el NO más oxígeno atómico y éste se combina con el oxígeno molecular para dar ozono:



El resultado total del conjunto de reacciones es la formación de dos moléculas de O₃ y un aldehído R'CHO, donde el número de moléculas de O₃ producidas por oxidación de un hidrocarburo dependerá de su estructura. Para especies con contenido de 2 a 6 átomos de carbono, cada molécula puede generar de 4 a 14 moléculas de ozono.



- Oxidación de hidrocarburos con dobles enlaces

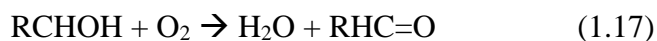
El mecanismo se inicia con la adición del hidroxilo al doble enlace, reacción que es más rápida que la sustracción del hidrógeno (Delgado, 2005):



A los radicales a base de carbono se les adiciona oxígeno molecular para dar un radical peroxi, el cual a su vez oxida al NO para dar NO₂:



El radical de dos carbonos se descompone espontáneamente por rotura del enlace C-C para dar un aldehído y otro radical RCHOH. Este radical reacciona luego con oxígeno molecular el cual elimina un átomo de hidrógeno, lo que permite que el enlace simple del carbono se transforme en un doble enlace, generando de nuevo un aldehído:



El resultado final es que la molécula de un hidrocarburo con doble enlace se transforma en dos moléculas de aldehído, teniendo cada una de ellas la mitad del número de átomos de carbono y las moléculas de hidroperóxido forman las moléculas de ozono como en las ecuaciones (1.9), (1.10) y (1.11).



1.2.4. CONTAMINACIÓN EN EL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO (DMQ)

Las condiciones geográficas y meteorológicas de la ciudad de Quito contribuyen a episodios críticos de contaminación. El DMQ al estar ubicado a una altura de 2810 msnm posee menor cantidad de oxígeno, por lo que la combustión de los automotores es menos eficiente, dando lugar a ciertos compuestos que son contaminantes, como por ejemplo benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) (Marcillo, 2010).

La cordillera que rodea al DMQ, incluyendo al Pululahua, Pichincha y Atacazo, dificulta la ventilación de los contaminantes, permitiendo que se produzca inversiones térmicas, lo que causa una acumulación de la contaminación. Además, al estar la ciudad

ubicada en la mitad del mundo, se producen fenómenos de la alta insolación, lo que favorece las reacciones fotoquímicas (Marcillo, 2010).

Por esta razón, en el Distrito Metropolitano de Quito se monitorean los compuestos orgánicos volátiles, BTEX, donde se toma especial atención al benceno por ser considerado un contaminante peligroso. La Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito (SADMQ) ha realizado el seguimiento de este compuesto desde el año 2008, donde se puede observar la tendencia que ha tenido hasta el año 2012 (SADMQ, 2015).

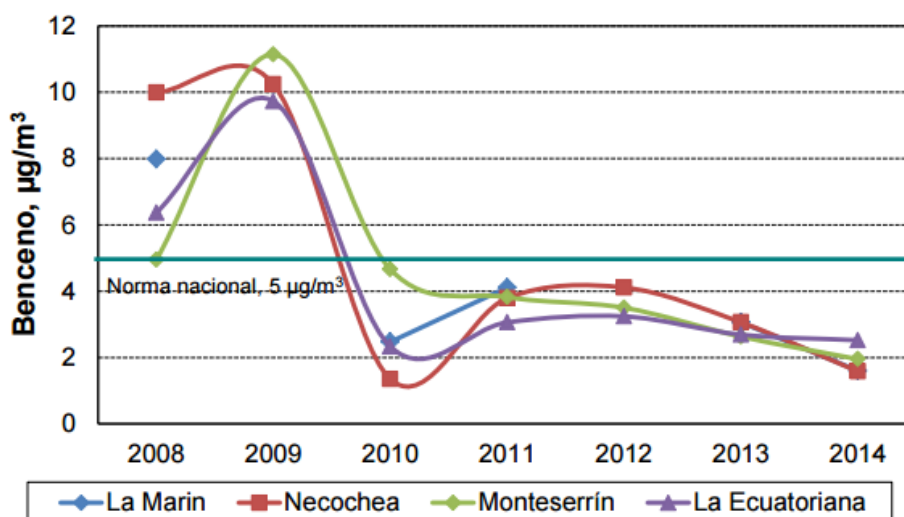


Figura 1. Tendencia de la concentración de benceno en 4 estaciones críticas durante el año 2008 al 2012 en el DMQ (SADMQ, 2015)

En la Figura 1 se puede observar que los valores de la concentración de benceno en el año 2008 y 2009 superan los valores de la norma de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, norma que fue establecida en el año 2011, de acuerdo a los parámetros establecidos en la norma Europea, donde su límite es de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Comisión Europea, 2016). Los valores son altos debido a la gran afluencia del parque automotor, así como que las estaciones que sobrepasan el límite se encuentran cerca al Beaterio, lugar donde se almacena la gasolina, por lo que se produce la evaporación de la misma, aumentando así la concentración de benceno (SADMQ, 2015). Por esta razón, el monitoreo y control de BTEX es necesario, de manera que se pueda asegurar que este contaminante no sobrepase la normativa nuevamente, así como

identificar los sectores que influyen para que este contaminante permanezca y vaya en aumento.

El control de benceno en el año 2014 se realizó en 43 estaciones, donde se puede observar qué zonas se ven más afectadas, además de verificar el cumplimiento con la Norma de Calidad de Aire Ambiente.

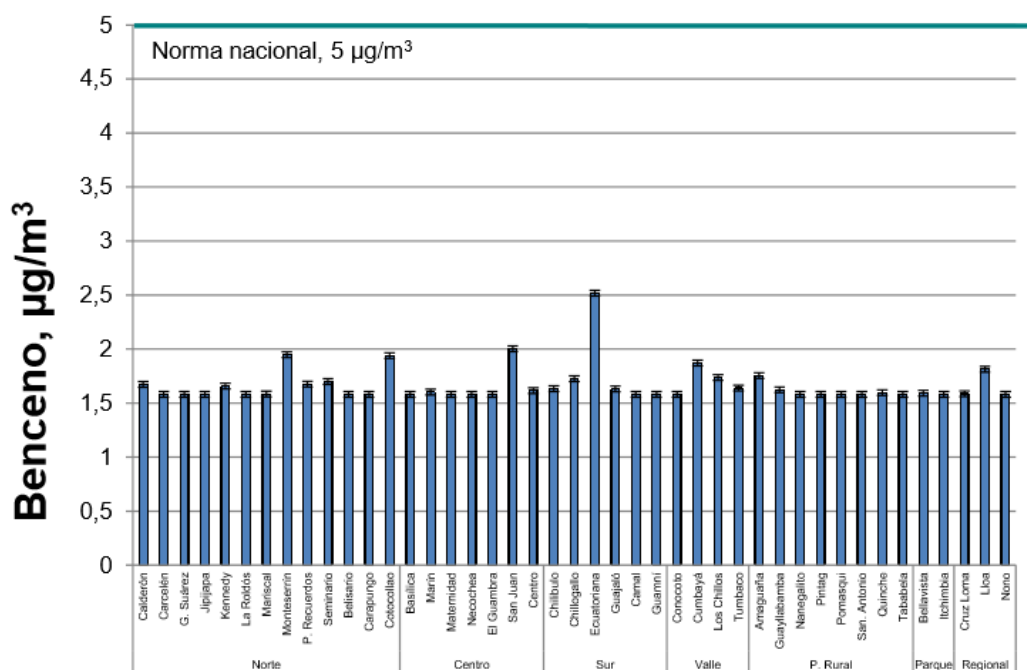


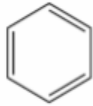
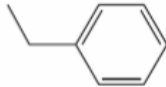
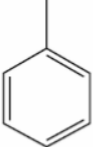
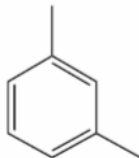
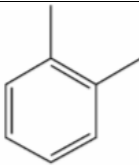
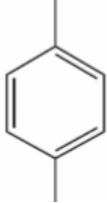
Figura 2. Concentraciones medias de benceno en el año 2014 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por estación (SADMQ, 2015)

En la Figura 2, se puede observar los valores de la concentración de benceno en el año 2014 obtenidos en 43 estaciones, con el fin de identificar la calidad de aire ambiente. En las 43 estaciones se puede observar el cumplimiento con la norma establecida, además de observar que la concentración promedio de benceno es de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con algunas excepciones como en Monteserrín, Cotacollao y San Juan donde el valor promedio es de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y en La Ecuatoriana es de $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (SADMQ, 2015). Al obtener información de cada punto de muestreo se puede realizar un control más exhaustivo, además de identificar las vías de circulación vehicular que pueden estar causando la contaminación.

1.3. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Los hidrocarburos aromáticos son aquellos compuestos que poseen propiedades asociadas con el núcleo del benceno, en el cual hay seis grupos de carbono-hidrógeno unidos a cada uno de los vértices formando un hexágono. Los representantes de estos compuestos son el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos conocidos como BTEX, su característica principal es encontrarse en forma de vapor a temperatura ambiente, en la Tabla 1 se puede realizar la identificación química de estos compuestos (OIT, 2001).

Tabla 1. Identificación química de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (OIT, 2001).

Compuesto	Sinónimos	Fórmula estructural
Benceno	Hidruro de fenilo	
Etilbenceno	Feniletano	
Tolueno	Metilbenceno, fenilmetano	
<i>m</i> -Xileno	<i>m</i> -dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, <i>m</i> -metiltolueno	
<i>o</i> -Xileno	<i>o</i> -dimetilbenceno, 1,2-dimetilbenceno, <i>o</i> -metiltolueno	
<i>p</i> -Xileno	<i>p</i> -dimetilbenceno, 1,4-dimetilbenceno, <i>p</i> -metiltolueno	

1.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Estos compuestos tienden a ser más simétricos por lo que se empaquetan mejor y forman cristales que tienen puntos de fusión y ebullición mayores a los compuestos alifáticos, donde los puntos de ebullición aumentan regularmente con el peso molecular. Todos ellos son compuestos insolubles en el agua, por lo que su uso industrial es amplio (OIT, 2001). En la Tabla 2 se pueden observar las propiedades químicas.

Tabla 2. Propiedades químicas de los BTEX (OIT, 2001)

	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	<i>m</i>-Xileno	<i>o</i>-Xileno	<i>p</i>-Xileno
Estado y color	Líquido incoloro	Líquido incoloro	Líquido incoloro	Líquido incoloro	Líquido incoloro	Líquido incoloro
Punto de ebullición (°C)	80	136	111	139,3	144	138,3
Punto de fusión (°C)	5,5	-95	-95	-47,8	-25	13
Peso molecular (g/mol)	78,11	106,16	92,13	106,2	106,2	106, 2
Solubilidad en agua	Ligeramente soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Presión de vapor (kPa)	10	0,9	2,9	1,0	0,7	0,9
Punto de ebullición (°C)	-11	128	4	27	32	27

Los BTEX pueden provenir de fuentes naturales como incendios forestales o emisiones volcánicas, o artificiales, donde éstas son las más importantes. Ya que los BTEX se encuentran de manera natural en el petróleo y sus derivados, la mayoría de procesos de combustión causan la emisión de estos contaminantes al ambiente (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norteamérica, 2011).

El benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos han sido clasificados como contaminantes peligrosos del aire en la Escala Nacional de Evaluación de Sustancias Tóxicas del Aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de

Norteamérica (US EPA NATA, por sus siglas en inglés) del año 2011, debido a la posibilidad de que los mismos posean propiedades cancerígenas o que causen efectos tóxicos sobre la salud. La Escala Nacional de Evaluación de Sustancias Tóxicas del Aire NATA de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés, establece un criterio para clasificar a los contaminantes del aire de acuerdo al número de personas expuestas o que hayan sufrido mayor exposición y hayan obtenido la enfermedad por exposición, esto se puede observar en la Tabla 3 (EPA, 2011).

Tabla 3. Caracterización del riesgo de los contaminantes de acuerdo al número de personas expuestas a los contaminantes en el año 2011 (EPA, 2011)

Categoría de caracterización del riesgo	*Riesgo excede (en 1 millón)	Número de personas con mayor exposición (en millones)
Conductor nacional de cáncer	10	25
Conductor regional de cáncer	10	1
Contribuidor nacional de cáncer	1	25
Contribuidor regional de cáncer	1	1

*Posibilidades tomando como referencia un millón de personas.

Tomando en cuenta la Tabla 3, el benceno ha sido catalogado como un conductor regional de cáncer, lo que quiere decir, que se ha comprobado que por un millón de personas expuestas, hay la posibilidad de que 10 adquieran cáncer. Por otro lado, el etilbenceno, es catalogado como contribuidor nacional de cáncer, por lo que por cada 25 millones de personas expuestas, hay la posibilidad de que 25 adquiera cáncer, una por cada millón de personas. El tolueno y xilenos no han sido catalogados como cancerígenos pero si provocan alteraciones en la salud (EPA, 2011).

1.3.2. BENCENO

El benceno es altamente volátil por lo que la principal fuente de exposición es por inhalación. Debido a la solubilidad del benceno en agua, una pequeña cantidad del contaminante puede ser removido a la superficie de aguas o suelos por la lluvia. Sin

embargo, al no ser una molécula persistente, la misma puede volatilizarse y regresar al aire, o puede ser degradada por las bacterias (Organización Mundial de la Salud, 2010).

La principal fuente de exposición es la combustión incompleta de hidrocarburos de petróleo. Además, en los interiores se puede encontrar en pinturas, adhesivos, incluso en el humo del cigarrillo (OMS, 2010).

La exposición leve a benceno puede causar dolores de cabeza, confusión, pérdida de conciencia o irritación moderada a los ojos y piel. La exposición crónica puede causar cáncer, en concentraciones mayores a $1,7 \mu/m^3$ pueden provocar leucemia. Además puede provocar aberraciones en los cromosomas causando mal formaciones en fetos (OMS, 2010).

1.3.3. ETILBENCENO

El etilbenceno es una molécula que se mueve rápidamente por el aire, el agua y el suelo. En el aire, es descompuesta en menos de 3 días con la ayuda de la luz solar, lo que provoca la formación de contaminantes secundarios. Las fuentes de emisión son la gasolina, pinturas, pesticidas, barnices, tabaco y la empresa automotriz (Agency for toxic substances and disease registry, 2010).

La exposición corta de este contaminante causa irritación en los ojos y garganta, además de provocar vértigo y mareo. Por otro lado, la exposición crónica puede causar pérdida del oído, daño a riñones, afectar la fertilidad, causar cáncer de riñón e hígado (ATSDR, 2010).

1.3.4. TOLUENO

El tolueno está naturalmente en el petróleo, por lo que es utilizado para la producción de gasolina y otros combustibles. Es usado para hacer pinturas, lacas, adhesivos, caucho y también en algunos procesos de curtiembre. Además, se lo utiliza en la producción de nylon y algunos plásticos. Esta molécula tiende a ser evaporada fácilmente al ambiente así como ser degradada por microorganismos (ATSDR, 2015).

La exposición de tolueno puede ser por inhalación, ingesta o contacto, siendo la inhalación la más común. El tolueno daña el sistema nervioso causando dolores de cabeza, pérdida del conocimiento y desmayos. Si la exposición es crónica puede llegar a afectar a los fetos provocando problemas mentales o problemas del sistema inmunológico. Este contaminante no ha sido clasificado como cancerígeno, sin embargo es contraproducente para la salud (ATSDR, 2015).

1.3.5. XILENOS

El xileno existe en tres formas isoméricas, *orto*, *meta* y *para* xileno. Se encuentra naturalmente en el petróleo y el alquitrán. Debido a que son moléculas solubles en solventes orgánicos, se usan en la industria de pinturas y barnices como diluyente, además está presente en industrias como la producción de caucho y cuero. Al ser un solvente no polar, se puede encontrar en combustibles en pequeñas cantidades (ATSDR, 2017).

El xileno tiene la característica de evaporarse rápidamente al aire desde el suelo y aguas superficiales o puede ser degradado por microorganismos. En el aire, la molécula es degradada rápidamente por acción de la luz solar, este proceso sucede en pocos días. Debido a que la molécula puede permanecer en el aire, las vías de exposición más comunes son por absorción cutánea e inhalación (ATSDR, 2017).

La exposición a niveles altos de xileno en periodos breves o prolongados pueden provocar dolores de cabeza, falta de coordinación, confusión, irritación a los ojos y nariz, alteraciones de la memoria y problemas respiratorios. La exposición prolongada puede causar pérdida del conocimiento e incluso la muerte (ATSDR, 2017).

1.4. SISTEMA DE MUESTREO PASIVO

La medición de contaminantes atmosféricos se puede lograr a través de diversos métodos de acuerdo a sus principios de medición. El análisis de BTEX en el aire del Distrito Metropolitano de Quito se basa en el muestreo pasivo.

El sistema de muestreo pasivo es la recolección de gases y vapores contaminantes de la atmósfera a una velocidad controlada, por un proceso físico como la difusión a través

de una membrana, pero que no implica movimiento activo del aire. El método se basa en la recolección de un contaminante específico por medio de adsorción y/o absorción en un sustrato químico específico en un determinado tiempo. Si se conoce la tasa de adsorción del contaminante, la concentración media durante el periodo de muestreo puede calcularse de la siguiente manera (EPA, 2014):

$$C = \frac{M}{(UR*t)} \quad (1.21)$$

Dónde:

C = concentración de aire promedio en el tiempo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

M = masa del contaminante retenido en el pasivo (μg)

UR = tasa de adsorción del contaminante (mL/min)

t = duración del muestreo (min)

La masa del contaminante y la duración del muestreo son datos que pueden ser medidos con exactitud, sin embargo el parámetro más crítico es la tasa de adsorción del contaminante. La tasa de adsorción tiene unidades de volumen/tiempo pero no es una tasa de flujo, es el flujo que sería requerido para que una bomba absorba la misma masa del contaminante, en la misma duración del muestreo, a la misma concentración química del contaminante. Esta tasa depende de la geometría del muestreador pasivo, del coeficiente de difusión, de las condiciones ambientales y de la interacción entre el sorbente y el contaminante. Por esta razón, la tasa de adsorción nominal puede ser estimada tomando en cuenta los coeficientes de difusión. Asumiendo un muestreador difusivo ideal, la tasa de adsorción sigue la siguiente relación (EPA, 2014):

$$UR = \frac{A}{L} * D \quad (1.22)$$

Donde:

UR = tasa de adsorción del contaminante (mL/min)

A = superficie de área del muestreador pasivo (cm^2)

L = distancia entre la barrera difusiva y la cama adsorbente (cm)

D = coeficiente de difusión (cm^2/min)

1.4.1 TIPOS DE MUESTREADORES PASIVOS

Los muestreadores pasivos constan de una barrera de difusión que permite controlar la recolección de los contaminantes en el medio adsorbente y de un medio adsorbente. De acuerdo a la sección transversal que posee cada muestreador se los clasifica como tipo tubo, tipo radial y tipo insignia (EPA, 2014).

En la Figura 3 se puede observar un muestreador tipo tubo, el que se caracteriza por tener una superficie transversal pequeña (A) pero un larga vía de difusión (L) lo que provoca que tenga una tasa de adsorción pequeña (EPA, 2014).

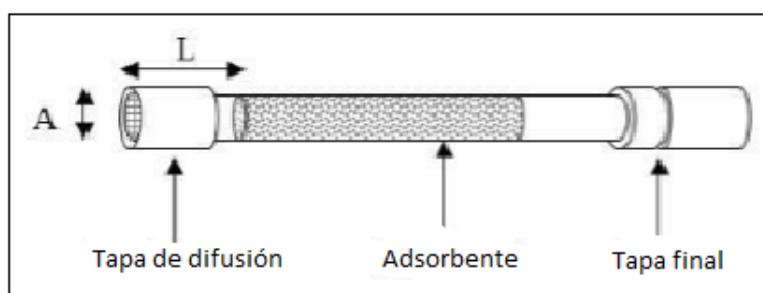


Figura 3. Muestreador pasivo tipo tubo (EPA, 2014)

El muestreador tipo radial, representado en la Figura 4, posee un cilindro poroso que sirve como pantalla y barrera difusiva, dentro del cual se coloca un tubo nuevo con el adsorbente. El muestreo difusivo ocurre paralelamente al radio del muestreador, lo que provee de mayor área superficial (A) y menor longitud en la vía de difusión (L). Esto provoca que este tipo de pasivos tengan tasas de adsorción altas (EPA, 2014).

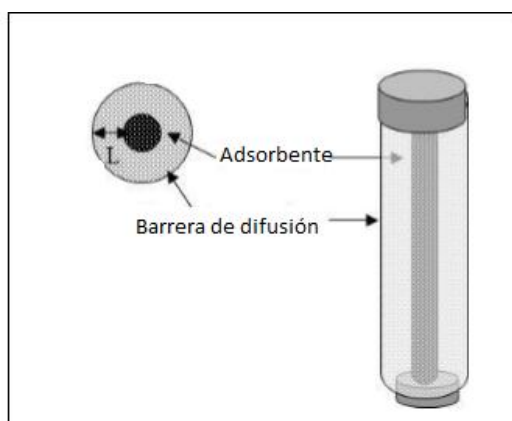


Figura 4. Muestreador pasivo tipo radial (EPA, 2014)

En la Figura 5 se representa el muestreador tipo insignia, que se caracteriza por tener una superficie transversal grande (A) pero una vía de difusión corta (L), provocando que la tasa de adsorción del contaminante sea mayor a la obtenido por el muestreador tipo tubo. La cara del muestreador debe estar cubierta por una pantalla o material que evite la advección y la medición se vea afectada (EPA, 2014).

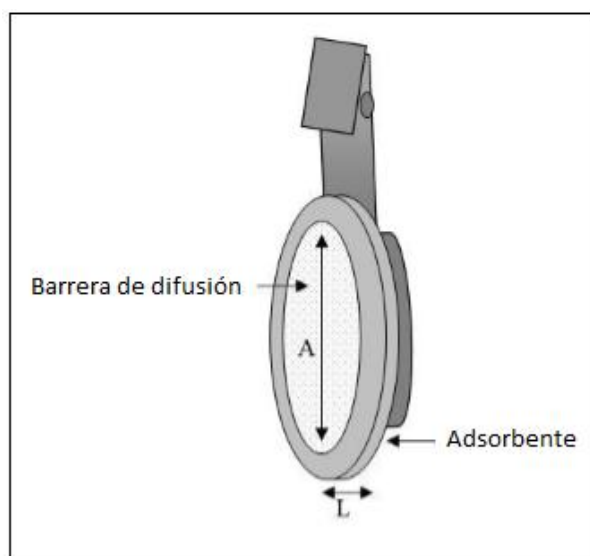


Figura 5. Muestreador pasivo tipo insignia (EPA, 2014)

1.5. CROMATOGRAFÍA

La cromatografía de gases es probablemente la técnica con más aplicaciones, ya que ninguna técnica puede ofrecer la capacidad de separación o sensibilidad al analizar compuestos volátiles (Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2006).

La separación mediante cromatografía de gases empieza al inyectar una pequeña cantidad de muestra en una corriente de gas inerte, a una temperatura elevada, de manera que se asegure la volatilización de la muestra, esta corriente arrastra los analitos a través de una columna cromatográfica, la cual separará los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición. Los componentes separados llegan al detector donde la señal es amplificada para luego ser interpretada. En el caso del detector de ionización de llama, la muestra es combustionada de manera que se producen iones y electrones que conducen corriente eléctrica para la posterior interpretación de resultados (MNCN, 2006).

En la Figura 6 se puede observar el esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases.

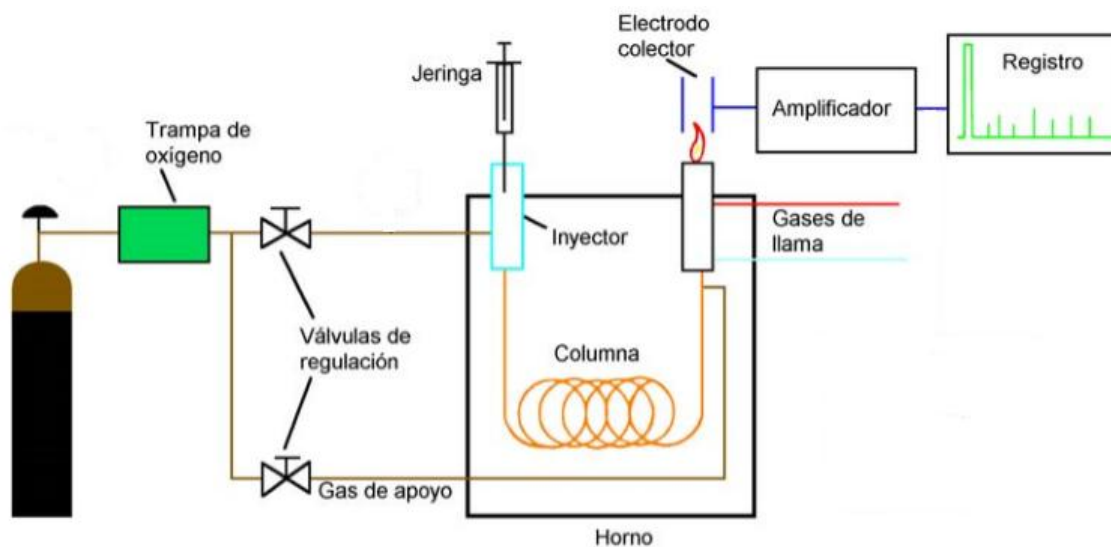


Figura 6. Componentes del cromatógrafo de gases (MNCN, 2006)

Un equipo de cromatografía de gases posee componentes básicos que se describen a continuación. En este estudio se usó un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama.

- Sistema de gas portador

La finalidad principal del gas portador es transportar los analitos a través de la columna, para ello el gas deberá cumplir con dos características: ser inerte y ser de alta pureza, de manera que no haya interacción entre el analito de la muestra ni en la fase estacionaria. Los gases utilizados generalmente son helio, nitrógeno o argón. La selección del gas portador influye en la separación de los analitos de interés, así como de la velocidad de análisis (MNCN, 2006).

- Sistema de inyección de la muestra

El sistema de inyección consta de una cámara situada a la entrada de la columna, que se calienta para que el analito pase a estado gaseoso y pueda ingresar a la columna. La temperatura de inyección debe ser 10 a 50 °C mayor a la temperatura establecida en la columna. Existen dos tipos de inyección, con división

de flujo y sin división de flujo. El sistema sin división de flujo, conocido como Splitless, es recomendable cuando la concentración del analito es muy baja y hay la posibilidad de perder muestra en la inyección. El sistema con división de flujo, conocido como Split, es recomendable cuando la concentración del analito es alta, por lo que dividir el flujo evita sobrecargar la columna y contaminación excesiva (MNCN, 2006; Skoog, Holler y Crouch, 2008).

- **Horno de la columna**

La columna cumple el objetivo principal de esta técnica, la separación de los analitos mediante las fuerzas de interacción entre el soluto y la fase estacionaria a medida que la muestra pasa por la columna. La fase estacionaria puede ser un sólido o líquido dispuestos sobre un sólido que actúa como soporte. El sólido de la fase estacionaria puede ser de aluminio, sílica gel o tierra de diatomeas. Para su elección hay que tomar en cuenta la polaridad de los solutos respecto a la fase móvil, ya que unos tendrán mayor afinidad que otros, por lo que la separación se ve directamente afectada. Las columnas varían en longitud, diámetro y recubrimiento interno, cada columna está diseñada para su uso en diferentes compuestos. La columna se coloca en un horno al cual se le puede aplicar temperatura controlada. La temperatura óptima depende del punto de ebullición de la muestra y es la que determina el tiempo de elución de los compuestos, por ende del tiempo necesario para completar el análisis (MNCN, 2006; Skoog et al., 2008).

- **Sistema de detección**

El detector es un dispositivo que mide la concentración de cada uno de los componentes de la muestra mediante la generación de señal eléctrica, proporcional a dicha concentración. El detector debe cumplir con algunas características como: sensibilidad adecuada, estabilidad y reproducibilidad, tiempos de respuesta cortos y respuesta selectiva. Algunos detectores comúnmente usados son: ionización por llama, conductividad térmica, captura de electrones y termoiónico (Skoog et al., 2008).

El detector más usado es el de ionización por llama conocido por sus siglas en inglés como FID. Aquí la muestra es dirigida a una pequeña llama de hidrógeno y aire, donde la mayoría de los compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando son pirolizados por la llama. La detección implica controlar la corriente producida al recolectar los iones y electrones. El número de iones que se produce es relativamente proporcional al número de átomos de carbono que se reducen en la flama. Este detector manifiesta una elevada sensibilidad, un gran intervalo de respuesta lineal y bajo ruido. Su principal desventaja es la destrucción de la muestra durante la combustión, sin embargo, es uno de los detectores más utilizados en la industria (Skoog et al., 2008).

1.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA DETERMINAR BTEX EN AIRE AMBIENTE

La validación de un método, según el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), consiste en realizar una verificación de que los requisitos especificados sean adecuados para un uso previsto. Es por esta razón que el objetivo de la validación es demostrar que el método utilizado es adecuado, garantizando la confiabilidad de los resultados (Centro Nacional de Metrología, 2012).

Los métodos analíticos pueden ser:

- Normalizados
- No normalizados: métodos desarrollados por el laboratorio o métodos nuevos.
- Normalizados con una modificación significativa.

La determinación de BTEX en aire ambiente por cromatografía de gases con detector de ionización de llama es un método no normalizado, por lo que los parámetros para la validación se han tomado de Harmonized Guidelines For The In-House Validation Of Methods Of Analysis, establecido por la Agencia Internacional de Estandarización, La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y la Asociación Científica dedicada a la Excelencia Analítica (AOAC INTERNATIONAL) (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 2004).

1.6.1. PARÁMETROS A VALIDAR

- a) Aplicabilidad: El ámbito de aplicación del método debe identificar la matriz, el analito y su rango de concentración. También se deben describir las limitaciones conocidas del método (IUPAC, 2004).
- b) Selectividad: Es la habilidad de discriminar entre el analito u otras especies a determinar de otros materiales que se encuentran dentro de la muestra (IUPAC, 2004).

La respuesta del analito puede verse afectada por la matriz u otros analitos de influencia que provocan una mejora o una supresión de la sensibilidad de la medida analítica, conocido como efecto matriz. Sin embargo, no siempre es posible demostrar la especificidad del método, sea porque no se logra eliminar el interferente o porque hay una limitación práctica para analizar todas las sustancias que tienen un potencial efecto interferente (IUPAC, 2004).

- c) Exactitud: Es la cercanía entre el valor analítico y el valor aceptado como referencia o valor verdadero. La exactitud se debe evaluar en términos de sesgo, a través del análisis de materiales de referencia, fortificaciones (spikes), estándares preparados en casa o por comparación con un método alternativo (IUPAC, 2004).

La elección depende del uso previsto del método que se está validando y de los recursos disponibles. Si un material de referencia no está disponible y la fortificación a la muestra no es posible, la exactitud es determinada por el porcentaje de recuperación obtenido para los estándares preparados en casa. La exactitud expresada como porcentaje de recuperación se calcula: (IUPAC, 2004; Dirección de alimentación y nutrición, Oficina regional de la FAO para América Latina y Caribe, 1997):

$$\%R = \frac{\bar{C}_X}{C_A} \times 100 \quad (1.23)$$

Donde:

C_X = concentración promedio de las determinaciones

C_A = concentración real adicionada.

En el caso de usar materiales de referencia, fortificaciones o estándares preparados en casa, la recuperación se debe realizar en el rango de interés del método y para cada tipo de matriz (IUPAC, 2004).

- d) **Precisión:** Es el grado de concordancia mutua entre los datos obtenidos bajo las mismas condiciones. En general, la precisión de un método analítico se obtiene fácilmente mediante la simple repetición de la medida (IUPAC, 2004).

Dentro de la precisión se encuentran:

- **Repetibilidad:** es la precisión bajo condiciones de repetibilidad, es decir en condiciones donde los resultados se obtienen con el mismo método y parámetros de análisis idénticos en el mismo laboratorio (Instituto de Salud Pública, 2010).
- **Reproducibilidad:** es la precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir en condiciones donde los resultados se obtienen con el mismo método en condiciones diferentes (Instituto de Salud Pública, 2010).

El análisis de estos dos parámetros se realiza con el porcentaje de coeficiente de variación (%CV), el cual demuestra la dispersión de los datos obtenidos respecto a la media, mientras más cercano al 100% el método demuestra precisión (Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento, 2012).

$$\%CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.24)$$

Donde:

s = desviación estándar del conjunto de datos.

\bar{X} = media aritmética del conjunto de datos.

Para las muestras, de acuerdo al método EPA TO-15, el lineamiento que hay que considerar para la precisión es el siguiente (EPA a, 1999):

Precisión replicada: Es la precisión que se determinada al analizar dos muestreadores pasivos expuestos a la misma masa de aire en el mismo periodo de tiempo. Es el valor absoluto de la diferencia entre los valores obtenidos de los muestreadores pasivos dividido para el valor promedio y expresado en porcentaje. El método acepta un $\pm 25\%$ para cada compuesto (EPA a, 1999).

$$\text{Precisión replicada (\%)} = \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.25)$$

Donde:

X1: valor del muestreador pasivo 1

X2: valor del muestreador pasivo 2

\bar{X} : Promedio del muestreador 1 y 2

- e) Límite de detección (LOD, por sus siglas en inglés): La mínima concentración de analito que puede ser detectada para un nivel de confianza dado frente al ruido de fondo. Se recomienda asumir que todos los errores al azar tienen distribución normal y que su probabilidad es de 0,05 (Instituto de Salud Pública, 2010).

El cálculo se lleva a cabo mediante:

$$\text{Límite de detección} = 2t_{(1-\alpha;v)} \times S_o \quad (1.26)$$

Si: $t_{(0,05;\infty)} = 1,645$

Entonces:

$$\text{Límite de detección} = 3,29 \times S_o \quad (1.27)$$

Donde:

$t_{(1-\alpha;v)}$ = valor crítico para la t-Student a una cola con un nivel de significancia de 0,05 (5%).

S_o = Desviación estándar de las concentraciones obtenidas

Para un cálculo confiable del límite de detección, un mínimo de 10 determinaciones independientes deben ser realizadas en el blanco para obtener la desviación estándar de las mediciones del blanco matriz (IUPAC, 2004).

- f) Límite de cuantificación (LOC, por sus siglas en inglés): Es la concentración mínima de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Generalmente, para las medidas cuantitativas, se toma como límite inferior, la que corresponde a 10 veces la desviación estándar de las medidas repetidas de un blanco. El cálculo corresponde a (Instituto de Salud Pública, 2010).

$$\text{Límite de cuantificación} = 10 \times S_o \quad (1.28)$$

Donde:

S_o = desviación estándar de las concentraciones obtenidas.

Para un cálculo confiable del límite de cuantificación, un mínimo de 10 determinaciones independientes deben ser realizadas usando muestras o estándares que posean al analito entre 2 y 5 veces más que al valor estimado del límite de detección (IUPAC, 2004).

- g) Linealidad: aptitud del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito. Para su estudio, las normas técnicas recomiendan trabajar en un intervalo de 3 a 7 niveles de calibración (AEAS, 2012).

Para evaluar la linealidad se puede utilizar la representación gráfica, el coeficiente de determinación y análisis de residuales. La representación gráfica evalúa la linealidad de forma intuitiva y sencilla, para ello es necesario complementar con el coeficiente de determinación (r^2). Este coeficiente proporciona la correlación entre las variables concentración y señal analítica. Su valor se encuentra comprendido entre 0 y 1, siendo 1 la mejor correlación, sin embargo este valor no evalúa el grado de ajuste de cada uno de los puntos experimentales que intervienen, por lo que se debe complementar con el análisis de residuales (AEAS, 2012).

El residual es la diferencia entre el valor obtenido una vez realizado el ajuste y el valor de referencia del patrón empleado. Estos valores se representan en un gráfico donde la coordenada X es la concentración teórica e Y es la residual, que para mejor entendimiento se grafica en porcentaje (AEAS, 2012).

Para asegurar linealidad, en el gráfico de residuales se debe observar que (AEAS, 2012):

1. El número de residuales positivos sea aproximadamente igual al número de residuales negativos.
2. Los residuales deben estar distribuidos aleatoriamente.
3. No deben mostrar tendencias.

Hay cuatro posibles situaciones que pueden presentarse y se pueden observar en la Figura 7:

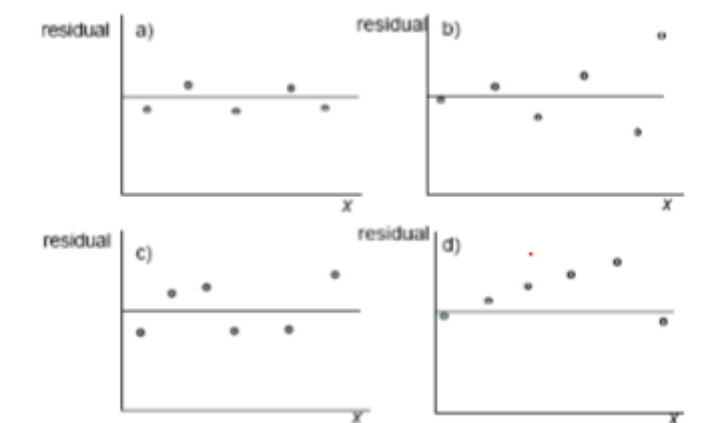


Figura 7. Posibles situaciones en un gráfico de residuales (AEAS, 2012)

En el literal a) de la Figura 7 se cumplen con los requisitos anteriormente mencionados y es lo que se esperaría en un análisis de residuales.

El literal b) se produce cuando los valores de los residuales aumentan con la concentración, esto indica que la incertidumbre asociada a cada punto experimental aumenta con la concentración y probablemente serían más adecuados otros métodos de regresión para calcular los coeficientes de regresión de la recta.

El literal c) se produce cuando se realiza un ajuste intencionado a una línea recta cuando quizá el ajuste sea una curva, es decir no hay presencia de linealidad.

El literal d) se presenta cuando hay presencia de un dato discrepante causado por un error humano o por falta de linealidad (AEAS, 2012).

Para asegurar que el método se encuentre bajo control, se calculan los criterios de aceptación y rechazo para la pendiente y el intercepto de las curvas de calibración. Los criterios se basan en obtener valores máximos y mínimos de pendiente e intercepto, de manera que el método pueda fluctuar en esos valores (ASECAL, 2013).

Los criterios se obtienen al conocer los valores de pendiente, desviación estándar de la pendiente, intercepto, desviación estándar del intercepto y el valor de t crítica, de la tabla t -Student tomando en cuenta que los grados de libertad son el número de variables en la curva de calibración (ASECAL, 2013).

$$\text{Criterio de Pendiente } (m) = m \pm (sm * t_{crítica}) \quad (1.29)$$

$$\text{Criterio de Intercepto } (Lo) = Lo \pm (sLo * t_{crítica}) \quad (1.30)$$

- h) Sensibilidad: Corresponde al cociente entre el cambio en la respuesta de un instrumento y el cambio correspondiente en el estímulo, concentración de analito. La sensibilidad está representada por la pendiente de la recta de calibración y se puede mantener un control de la misma a lo largo del tiempo. Para ello se calcula el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación de las pendientes utilizadas en la validación del método y se establecen unos intervalos de confianza a partir de los valores obtenidos (AEAS, 2012).

- Límite de aviso: valor medio de la pendiente más dos veces su desviación estándar.

$$\text{Límite de aviso: } \bar{X} \pm 2S_d \quad (1.31)$$

- Límite de alarma: valor medio de la pendiente más tres veces su desviación estándar.

$$\text{Límite de alarma: } \bar{X} \pm 3S_d \quad (1.32)$$

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDIO

La determinación de BTEX en aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito por cromatografía de gases con detector de ionización de llama se basa en el estudio de química analítica, ambiental y análisis instrumental. El área de química analítica se debe a que se realiza un estudio de la composición de los BTEX mediante cromatografía de gases de manera que los analitos puedan ser identificados, caracterizados y cuantificados.

Por otra parte, la química ambiental realiza el estudio de los problemas relacionados con el medio ambiente, en este caso, el análisis del aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito. Se toma en cuenta la química de la atmósfera porque es ahí donde suceden las reacciones que dan formación a los compuestos contaminantes, además de identificar si los contaminantes son de origen natural o son antropogénicos.

El estudio en el área de análisis instrumental permite identificar y cuantificar los BTEX mediante cromatografía de gases. Los analitos de interés son separados de otros compuestos por una columna cromatográfica y tienen identidad propia porque cada compuesto posee un tiempo de retención específico. La cuantificación de cada compuesto se logra porque el detector emana una señal, que en este caso es un área bajo la curva, que al ser integrada permite conocer la concentración de cada compuesto.

2.2. METODOLOGÍA

El principio del método es el muestreo pasivo, el cual implica la preparación del muestreador al colocar un sorbente sólido en un contenedor inerte con aberturas de dimensión conocida, que permitan que los vapores de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) pasen a través del pasivo a un flujo constante, de manera que puedan quedar adsorbidos para su posterior extracción y análisis por cromatografía de gases (EPA, 2014). El muestreador pasivo utilizado fue el de tipo tubo, el cual estuvo compuesto por un tubo

de vidrio en el cual se colocó carbón activado y se lo retuvo al colocar las tapas de difusión, para las que se utilizó algodón.

El principio de muestreo y análisis del presente estudio se desarrolló en el Laboratorio de la Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito, tomando ciertas consideraciones establecidas en el método EPA TO-17 “Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes” y las guías técnicas del EPA “Passive samplers for investigation of air quality: method description, implementation and comparison to alternative sampling methods” (EPA b, 1999 ; EPA, 2014).

De las guías técnicas del EPA “Passive samplers for investigation of air quality: method description, implementation and comparison to alternative sampling methods” se tomó como referencia las consideraciones establecidas para ubicar el muestreador pasivo y el tiempo necesario de muestreo, así como el control datos que se debe tener en cuenta para obtener todas las variables necesarias para la posterior cuantificación de los BTEX retenidos en el muestreador (EPA, 2014).

2.2.1. UBICACIÓN DEL PASIVO

Para la colocación del muestreador pasivo, se consideraron 6 factores (EPA, 2014):

- Velocidad del viento
- Precipitaciones
- Temperatura
- Seguridad
- Transpiración de plantas
- Ubicación relativa al edificio

Para controlar la velocidad del viento, las precipitaciones y la temperatura, se colocó el muestreador pasivo en tarrinas de plástico en lugar de dejarlos al aire libre.

Además, para evitar pérdida de muestra, se colocó una rejilla de manera que el muestreador no se caiga.

La seguridad del muestreador, que es la facilidad para que exista intervención física no autorizada, como por ejemplo, niños, animales domésticos y vandalismo, se estableció al colocar el muestreador a dos metros sobre la calle, en lugares de difícil acceso, para evitar tales situaciones (EPA,2014).

La transpiración de plantas es la evapotranspiración de COVs de subsuperficies que poseen las plantas. Para evitar esto, se colocaron los muestreadores en edificaciones (EPA, 2014).

Se impidió colocar el muestreador cerca de ventanas o puertas, porque puede haber influencia del aire que se encuentre en los interiores, esto es, la ubicación relativa al edificio (EPA, 2014).

2.2.2. TIEMPO DE MUESTREO

Se determinó que el tiempo de muestreo sería de 30 días, por lo que se controló dicho tiempo al anotar la fecha y hora de exposición del muestreador, así como la fecha y hora de recolección del mismo por punto de muestreo.

2.3. LUGAR Y FECHA DE MUESTREO

El monitoreo del aire del Distrito Metropolitano de Quito se realizó en los puntos establecidos por la Red de Monitoreo Pasivo de la Secretaría de Ambiente, que cuenta con 4 rutas para monitorear un total de 43 puntos de muestreo, los cuales se pueden observar en la Figura 8.

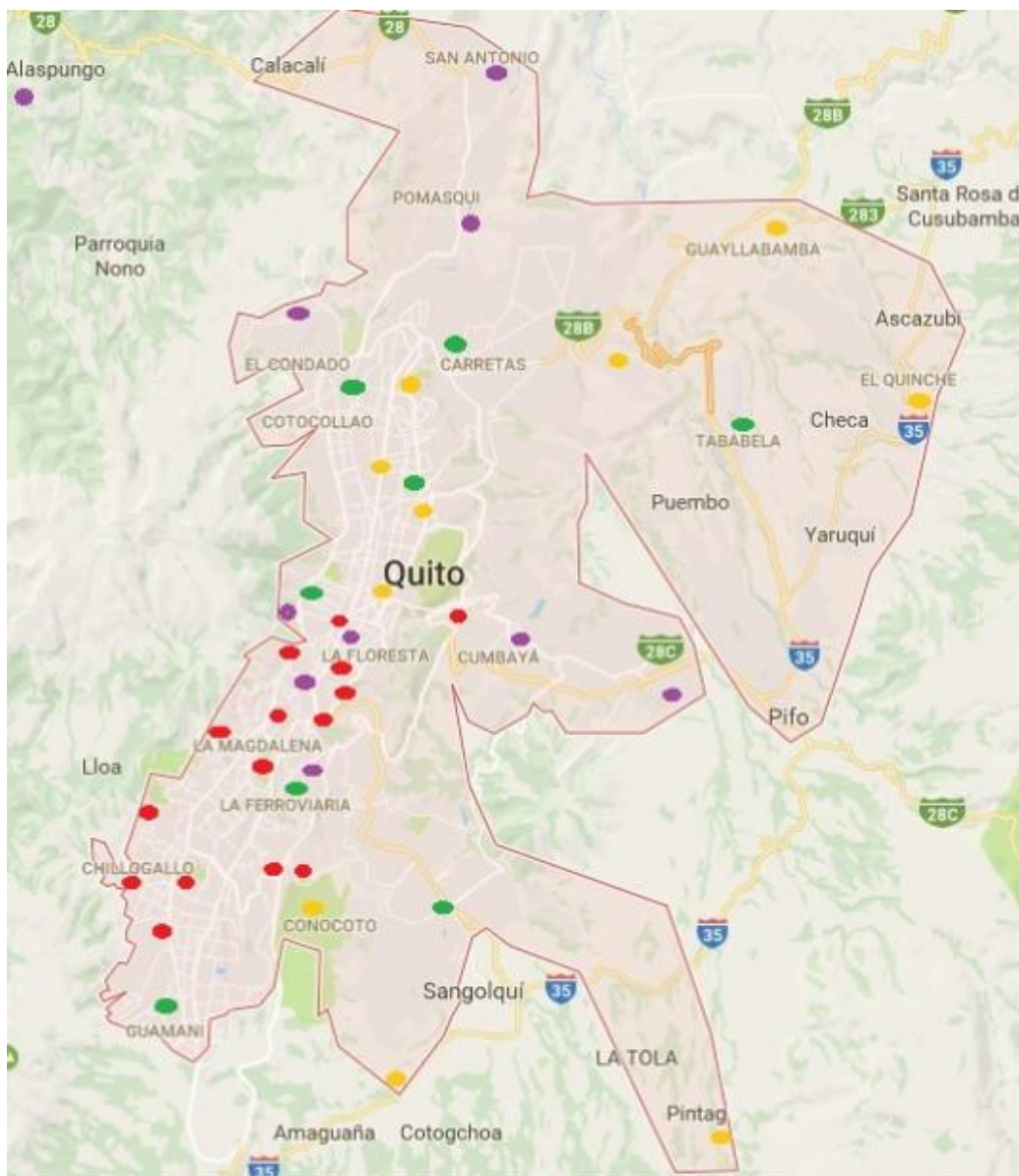


Figura 8. Puntos de muestreo en el Distrito Metropolitano de Quito. Los puntos de color rojo representan los puntos de muestreo de la ruta Centro-Sur, los de color verde de la ruta Estaciones fijas, los de color amarillo de la ruta Periféricos y los de color púrpura a la ruta Noroccidente

Los puntos para cada ruta de muestreo se pueden observar en la Tabla 4, que hace referencia a los colores de identificación en el mapa del Distrito Metropolitano de Quito, de la Figura 8.

Tabla 4. Rutas de muestreo para la red de Monitoreo Pasivo de la Secretaría de Ambiente (SADMQ, 2015)

ESTACIONES FIJAS	PERIFÉRICOS	NOROCCIDENTE	CENTRO-SUR
Jipijapa	Conocoto	Nono	San Juan
Carapungo	Amaguaña	Nanegalito	Basílica
Cotocollao	Pintag	San Antonio de Pichincha	Centro
Belisario	Quinche	Pomasqui	San Roque
El Camal	Guayllabamba	La Roldós	Necochea
Guamaní	Calderón	Cumbayá	Chilibulo
Los Chillos	Parque de los recuerdos	Tumbaco	Chillogallo
Tababela	Kennedy	Gonzales Suárez	Lloa
	Monteserrín	La Mariscal	La Ecuatoriana
	Bellavista	Cruz loma	Guajaló
			La Marín
			Itchimbía
			Maternidad
			Guambra
			Seminario

Se muestrearon los meses de octubre, noviembre y diciembre del 2016 y enero del 2017. Se colocó un muestreador pasivo por punto de muestreo en cada mes, por lo que a los 4 meses se obtuvieron 172 muestras. Además, en los meses de noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017 en los puntos pertenecientes a la ruta de estaciones fijas se colocaron 3 muestreadores extras, dando un total de 24 muestras adicionales.

Para cada mes de muestreo se prepararon 5 blancos, suponiendo un total de 20 blancos en el periodo establecido. Por lo que se analizaron un total de 216 muestras.

2.3 PROCEDIMIENTO

El análisis de BTEX en aire ambiente tomó en consideración ciertos parámetros establecidos en el método EPA TO-17 “Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes” (EPA a, 1999).

Para la identificación y cuantificación de BTEX en aire ambiente se realizó la puesta a punto del método para su posterior validación, y finalmente cuantificar las muestras de BTEX en el DMQ.

2.3.1 PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO

La puesta a punto del método se determinó al establecer las siguientes condiciones:

- Condiciones cromatográficas
 - Solvente de extracción
 - Tiempos de extracción
- Condiciones cromatográficas
 1. Se probaron diferentes rampas de temperatura para lograr la separación de los compuestos de interés las cuales se detallan a continuación:

Tabla 5. Rampas de temperatura para separar benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno en el cromatógrafo GC-2014

Referencia	Rampa de temperatura
Ambient BTX measurements in Suzhou, China (Wang, F., Costabile, F., Liu F., Hong, W., Fang, D. y Allegrini, I., 2009).	2 minutos a 58 °C, 5 °C por minuto hasta 80 °C, luego de 20 °C por minuto hasta 260 °C.
Determination of BTEX by GC-MS in air of Offset Printing Plants: Comparison between conventional and ecological inks (Godoi, A., Sawada, E., Marchi M., Grieken, R. y Godoi, R., 2009).	2 minutos a 50 °C, 10 °C por minuto hasta 150 °C y luego de 50°C por minuto hasta 200 °C.
Diurnal and seasonal variation of BTEX in the	4 minutos a 40 °C, 5°C por minuto hasta 100 °C

air of Monterrey, Mexico: preliminary study of sources an photochemical ozone pollution (Cerón, J., Kahl, J., Lara, R., Romero, C. y Chuken, U., 2014).	y mantenerse en 100 °C por 10 minutos.
---	--

2. Se probaron dos temperaturas de inyección 200 °C y 250 °C.
3. Se probaron diferentes volúmenes de inyección, de 1 µL y 2 µL.
4. Se probó el modo de inyección, Split o splitless.
5. Se varió el flujo en la columna de 1,50 mL/min, 2 mL/min y 3 mL/min.
6. Con las condiciones de operación establecidas, se realizó la comprobación de los picos obtenidos al preparar estándares puros de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno de 1000 mg/L de concentración, utilizando hexano como solvente, y se compararon los picos obtenidos en la solución madre de BTEX de 50 mg/L, disueltos en el solvente hexano. Para la comprobación de los picos se utilizaron los siguientes estándares:
 - Estándar benceno marca Fluka, número de producto 12540
 - Estándar de tolueno marca Fluka, número de producto 606669
 - Estándar de etilbenceno marca Fluka, número de producto 03079
 - Estándar de *m*-xileno marca Fluka, número de producto 95670
 - Estándar de *p*-xileno marca Fluka, número de producto 95680
 - Estándar de *o*-xileno marca Fluka, número de producto 95660

- Solvente de extracción

1. Se prepararon soluciones madre de 50 mg/L de BTEX usando el estándar de BTEX en metanol marca Fluka (Sigma Aldrich) número de producto 43728, usando hexano, metanol y acetonitrilo grado cromatografía de líquidos como solventes.
2. Se colocaron las soluciones madre en viales de vidrio ámbar de 2 mL y se sellaron las tapas con septa PTFE con el sellador automático.
3. Las soluciones madres se inyectaron en el cromatógrafo de gases GC-2014 marca Shimadzu con automuestreador AOC-20i, el cual usa una columna RTX-624 (crossbond 6% cianopropilfenil/ 94% dimetil polisiloxano de 60 metros, 0,25 mm de ID y 1,4 µm df), un generador de hidrógeno Parker Balston, H2PEM y gas helio ultrapuro.

4. Después de la corrida en el cromatógrafo de gases se obtuvieron los cromatogramas para cada solvente utilizado mediante el software LabSolution.
 5. En los cromatogramas se buscó obtener de 5 a 6 picos correspondientes a los compuestos de interés, benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno.
- Tiempos de extracción
 1. Se analizaron 3 blancos del mes de noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017.
 2. Los blancos fueron almacenados en refrigeración a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante el mes de exposición, por esta razón para su análisis fueron retirados de la refrigeración y se esperó hasta que los muestreadores se encuentren a temperatura ambiente.
 3. Se retiró el muestreador de la funda hermética, el papel aluminio y papel parafilm que lo cubría, de manera que las torundas de algodón queden expuestas.
 4. Se desarmó el muestreador, retirando una de las torundas de algodón, para colocar el carbón activado en los viales de vidrio ámbar de 10 mL.
 5. Se pesó el vial con carbón activado para conocer el peso inicial de la muestra.
 6. Se agregó 2 mL de solvente, mediante un dispensador automático marca Glassco, en el vial que contenía el carbón activado.
 7. Se pesó nuevamente el vial para conocer el volumen de solvente colocado.
 8. Una vez pesado el vial, se llevó a agitación en baño ultrasonido dónde se probaron diferentes tiempos de agitación.
 9. Se agitó en el baño ultrasonido marca Branson por 10 minutos, 15 minutos y 20 minutos, cada tiempo de agitación tuvo 3 blancos correspondientes a cada mes de muestreo, dando un total de 27 blancos analizados.
 10. Luego se realizó la agitación en baño ultrasonido, se extrajo el solvente del vial de 10 mL con una jeringa de plástico de 10 mL, para luego ser filtrado usando filtros de membrana de celulosa regenerada Whatman de 0,45 μm .

11. Se colocó el extracto en el vial ámbar de 2 mL y se selló con el sellador automático.
12. Se colocó la muestra en el automuestrador del cromatógrafo de gases para su posterior análisis.

2.3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para la validación del método cromatográfico se utilizaron los parámetros establecidos en IUPAC (2004) por lo que se tomaron las siguientes consideraciones:

a. Aplicabilidad

Se determinó la aplicabilidad junto con la puesta a punto del método, ya que se probó el solvente de extracción, usando hexano, metanol y acetonitrilo. Se modificaron las rampas de temperatura con el fin de separar los compuestos de interés y evitar que ciertas interferencias coeluyan. Además, se seleccionaron las concentraciones de las curvas de calibración, tomando en cuenta la normativa ambiental, $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de manera que la normativa se encuentre dentro de la curva de calibración (Comisión Europea, 2016).

b. Selectividad

Para determinar la selectividad, se eligió el solvente de extracción de manera que se puedan reducir las interferencias del método establecidas en el método de referencia EPA-TO-15, que establece que los interferentes principales son el agua y el ozono. Para ello se compararon los cromatogramas obtenidos para muestras extraídas en metanol y en hexano. Además, se realizó un control de blancos mensuales, donde se analizaron 5 blancos por cada mes de muestreo, para observar cómo cambia la línea base y observar si hay variación significativa por ciertas interferencias, esto se realizó al comparar los cromatogramas obtenidos para un estándar puro y un blanco extraído.

c. Exactitud

La principal limitación del método debido a que se basa en la adsorción, es que no se pudieron realizar fortificaciones a las muestras o blancos, por lo que para controlar la exactitud se determinó el porcentaje de recuperación para cada estándar de BTEX de la curva de calibración. Con las curvas de calibración realizadas, se calculó la concentración teórica por punto de calibración y el porcentaje de recuperación, haciendo uso de la ecuación (1.23). Las concentraciones de la curva de calibración fueron: 0,30, 0,45, 0,60, 0,90, 2,00 y 4,00 mg/L.

d. Precisión

Para determinar la precisión de repetibilidad se colocaron 3 muestreadores en 4 puntos del DMQ, Belisario, Guamaní, Los Chillos y Tababela durante los meses de noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017, dando un total de 28 muestras. Se analizaron las muestras y se obtuvo el promedio, la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación en unidades de concentración para todos los analitos en los cuatro puntos de muestreo. De los datos obtenidos, se tomó el valor máximo, el cual determinará la variación del método y que tan repetible es el muestreo pasivo.

Para determinar la precisión replicada se colocaron 2 muestreadores en 4 puntos de muestreo, Belisario, Guamaní, Los Chillos y Tababela durante los meses de noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017. Aquí se obtuvo la diferencia en valor absoluto de las concentraciones de benceno y tolueno en los dos muestreadores pasivos, el promedio entre ellos y el porcentaje de precisión replicada, haciendo uso de la ecuación (1.25). Los valores obtenidos para los dos analitos se compararon con el valor establecido en el método EPA-TO-15, el cual señala un valor máximo de 25 % de variación (EPA,a, 1999).

e. Límite de detección y cuantificación

Se analizaron 15 blancos, 5 por cada mes de muestreo, y se calculó la concentración de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno en los blancos con el fin de obtener la desviación estándar de las mediciones. Los blancos fueron preparados en el mismo lote de las muestras a ser expuestas en el mes correspondiente y su extracción se realizó tal cual como si fuera una muestra. El cálculo se realizó usando las ecuaciones (1.27) y (1.28).

Además, se comprobaron los límites obtenidos con los blancos al realizar 10 mediciones de un estándar de BTEX en metanol de concentración conocida, 0,3 mg/L, la concentración más baja de la curva de calibración. Con los datos obtenidos se calcularon las desviaciones estándares de cada compuesto para calcular el límite de detección y cuantificación con las mismas fórmulas descritas anteriormente.

f. Linealidad

Se analizaron 6 curvas de calibración con las siguientes concentraciones: 0,30, 0,45, 0,60, 0,90, 2,00 y 4,00 mg/L. La curva de calibración se obtuvo a partir de una solución madre de 15 mg/L de BTEX, por lo que los volúmenes que se tomaron se describen en la Tabla 6.

Tabla 6. Preparación de la curva de calibración de BTEX a partir de la solución madre de 15 mg/L

Concentración inicial (mg/L)	Volumen inicial (mL)	Concentración final (mg/L)	Volumen final (mL)
15	0,2	0,30	10 mL
	0,3	0,45	
	0,4	0,60	
	0,6	0,90	
	1,33	2,00	
	2,67	4,00	

Los criterios de aceptación o rechazo para las curvas de calibración fueron:

- El coeficiente de determinación debe ser mayor a 0,995.
- El análisis de residuales debe cumplir con la tolerancia máxima de $\pm 10\%$ así como que su gráfico no presente tendencias.

Para el análisis de residuales se realizó un gráfico, donde se establecieron límites de tolerancia máxima descritos a continuación y que están representados en la Figura 9:

- Límite superior (LS): 10 % de error residual
- Límite inferior (LI): -10% de error residual
- Límite central (LC): 0% de error residual

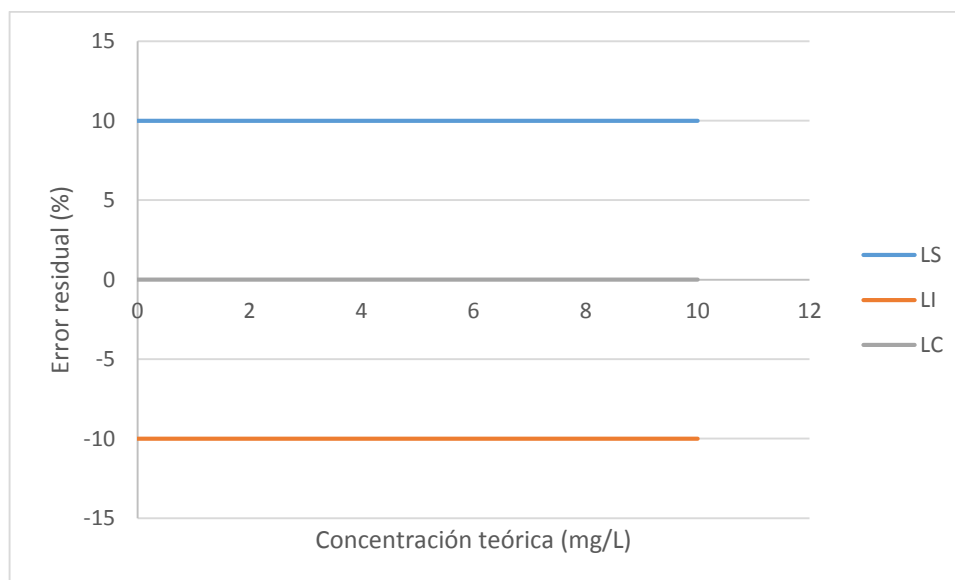


Figura 9. Ejemplo del gráfico de residuales para el análisis de linealidad de las curvas de calibración

g. Sensibilidad

Para determinar la sensibilidad, se realizó el análisis de la función respuesta de las 6 curvas de calibración con el fin de establecer criterios de aceptación o rechazo para la pendiente. Para ello se calculó el promedio y desviación estándar de la pendiente, donde 2 veces la desviación estándar determina el límite de aviso y 3 veces la desviación estándar el límite de alarma.

2.3.3. PREPARACIÓN DE LOS MUESTREADORES PASIVOS

1. La preparación aplica tanto para las muestras así como para los blancos, para ello se colocó carbón activado de 80-60 mesh en la estufa marca Thelco Precision a 150 °C durante 48 horas, después del tiempo se retiró el carbón activado y se colocó en un desecador durante 1 hora.
2. Se cortaron torundas de algodón para sellar un extremo del tubo muestreador de vidrio, luego se colocó 0,6 gramos de carbón activado y se selló el tubo con otra torunda de algodón.
3. Se sellaron los muestreadores terminados con papel aluminio y parafilm y se colocaron en fundas herméticas para su conservación y transporte.
4. Se almacenaron los muestreadores a temperatura ambiente hasta su exposición, a excepción de los blancos, que fueron refrigerados a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 10 se puede observar el muestreador pasivo antes y después de la exposición.

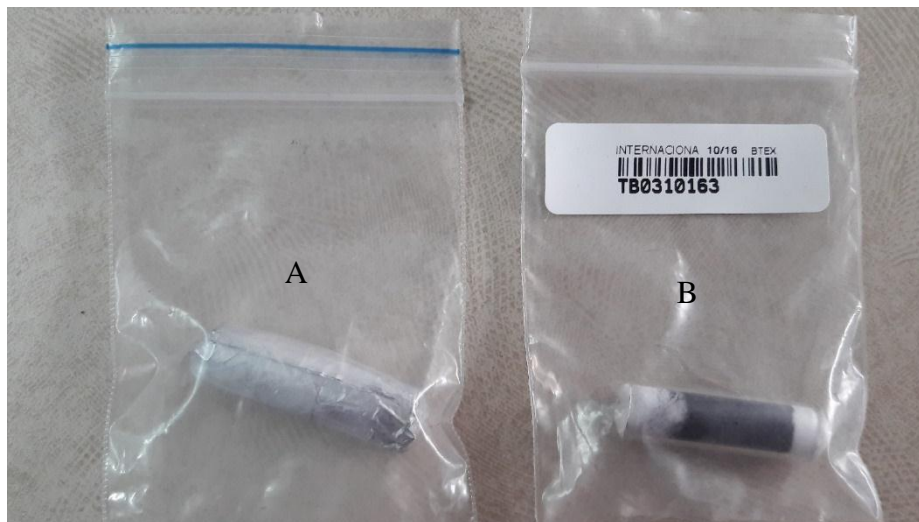


Figura 10. Muestreador pasivo utilizado. A: pasivo preparado para su almacenamiento. B: pasivo obtenido después de la exposición

2.3.4. EXPOSICIÓN Y RETIRO DE MUESTREADORES

1. Una vez preparados los muestreadores, éstos fueron transportados a temperatura ambiente hasta su punto de exposición,

2. En el punto de muestreo, se retiró el papel aluminio y parafilm y se colocaron en las tarrinas ubicadas en los puntos de muestreo seleccionados en la Figura 8.
3. Se anotó la hora y fecha de exposición del muestreador.
4. Una vez transcurridos los 30 días de muestreo, se retiró el muestreador y se guardó en la funda hermética.
5. Se anotó la fecha y hora de retiro del muestreador.
6. Se guardaron los muestreadores expuestos en la refrigeradora marca Indurama a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta su extracción y análisis.

En las Figuras 11 y 12 se puede observar dónde se colocaron los muestreadores para su exposición mensual.



Figura 11. Contenedor de muestreadores pasivos colocados en los 43 puntos de muestreo en el DMQ

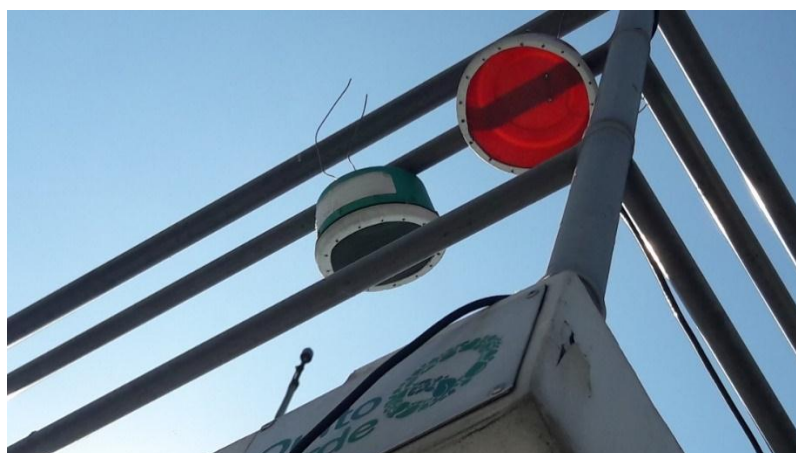


Figura 12. Contenedor de muestreadores pasivos colocados en los puntos correspondientes a la ruta de estaciones fijas

2.3.5. EXTRACCIÓN DE MUESTRAS

1. Se recolectaron las muestras así como los blancos del mes de muestreo.
2. A los blancos se les retiró el papel aluminio y papel parafilm, y a las muestras la funda hermética.
3. Se desarmaron los muestreadores pasivos, retirando una de las torundas de algodón, para colocar el carbón activado en viales de vidrio ámbar de 10 mL. Se pesaron los viales con carbón activado para conocer el peso inicial de la muestra.
4. Se agregaron 2 mL de hexano mediante un dispensador automático marca Glassco en los viales y se pesaron nuevamente para obtener el peso final de las muestras, por diferencia de pesos se calculó la cantidad de solvente colocado.
5. Una vez pesados, se ubicaron la mayor cantidad de viales ámbar de 10 mL en un vaso de precipitación de 600 mL y se agitaron en un baño ultrasonido por 20 minutos.
6. Se extrajo el extracto con jeringas de plástico de 10 mL para luego ser filtradas usando filtros de membrana de celulosa regenerada Whatman de 0.45 μm .
7. Se colocó el extracto en viales de vidrio ámbar de 2 mL y se taparon con el sellador automático.
8. Se colocaron las muestras en el automuestreador para inyectar 1 μL del extracto en el cromatógrafo de gases GC-2014.

2.3.6. ANÁLISIS DE MUESTRAS

1. Se abrió la llave de paso del tanque del helio con pureza 99,99%.
2. Se encendió el compresor de aire marca Tiger y el generador de hidrógeno Parker Balston, H2PEM.
3. Se encendió el cromatógrafo de gases GC-2014 marca Shimadzu, y el computador marca HP.
4. Se encendió el software LabSolution, se abrió el programa de BTEX, que contiene las condiciones de operación establecidas en la Tabla 7.
5. Se encendió el detector y la llama y se dejó estabilizar la línea base por un tiempo de 30 minutos.

6. Se creó la secuencia de análisis, la cual estaba conformada por la curva de calibración, los blancos respectivos para cada mes y las muestras.

Las condiciones de operación para la separación cromatográfica de los analitos de interés se detallan en la Tabla 7. Para la rampa de temperatura se tomó como referencia la de Godoi, A., Sawada, E., Marchi, M., Grieken, R. y Godoi, R. (2009), sin embargo se modificaron ciertas temperaturas y los minutos de permanencia para mejorar la separación de los picos de interés y asegurar la limpieza de la columna. La máxima temperatura que soporta la columna es de 240 °C, por lo que en el último paso de la rampa se estableció una temperatura de 220 °C, permitiendo que todos los compuestos retenidos salgan y en la próxima corrida se eviten los picos fantasmas.

Tabla 7. Condiciones de operación para el cromatógrafo de gases

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICA
Columna analítica	RTX-624 (crossbond 6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano, 60 metros, 0,25 mm de ID, 1,4 um df.)
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	1 µL
Rampa de temperatura del horno	45 °C por 2 minutos 10°C/min hasta llegar a 150°C y se mantiene por 3 minutos. 20°C/min hasta llegar a 220°C y se mantiene por 3 minutos.
Tiempo de la corrida	22 min
Temperatura del detector	300 °C
Detector	Ionización de llama

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se realizó la puesta a punto del método para poder analizar benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en el aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito.

Se realizó la validación del método de determinación de BTEX en aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

Se realizó el análisis de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en el aire ambiente en 43 estaciones ubicadas en el Distrito Metropolitano de Quito durante cuatro meses.

3.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO

La puesta a punto del método “Determinación de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en aire ambiente por cromatografía de gases con detector de ionización de llama” constó de las siguientes etapas:

- Elección de condiciones cromatográficas
- Elección del solvente
- Elección de tiempos de extracción

- Elección de condiciones cromatográficas

Se probaron distintas condiciones cromatográficas como temperatura de inyección, rampas de temperatura en columna, volumen de inyección, modo de inyección, Split o splitless y flujo de la columna. Al cambiar estas condiciones, los picos del *m/p*-xileno y el etilbenceno empezaron a coeluir; así como el pico del benceno junto con el pico del solvente. Además, el tiempo total de análisis se vio afectado. En las Figuras 13 a 17 se muestran los cromatogramas obtenidos al variar el modo de inyección, las rampas de temperatura y el flujo en la columna.

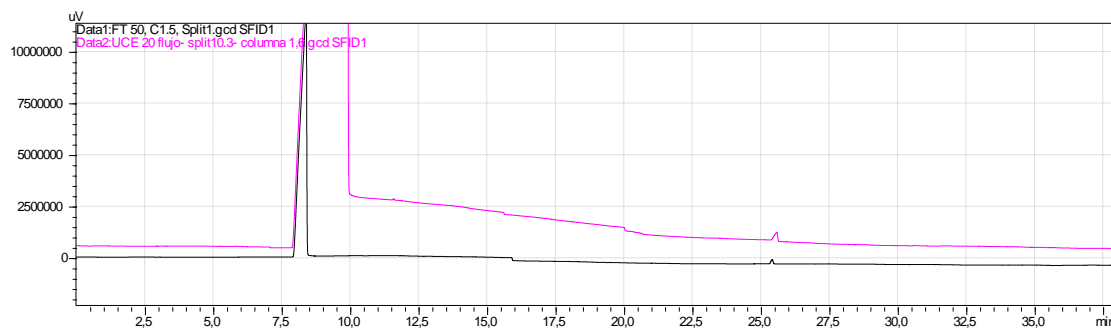


Figura 13. Cromatogramas obtenidos para un estándar de BTEX de 15 mg/L al cambiar el modo de inyección, Split y Splitless. En rosado el cromatograma al usar modo splitless y en negro en modo Split.

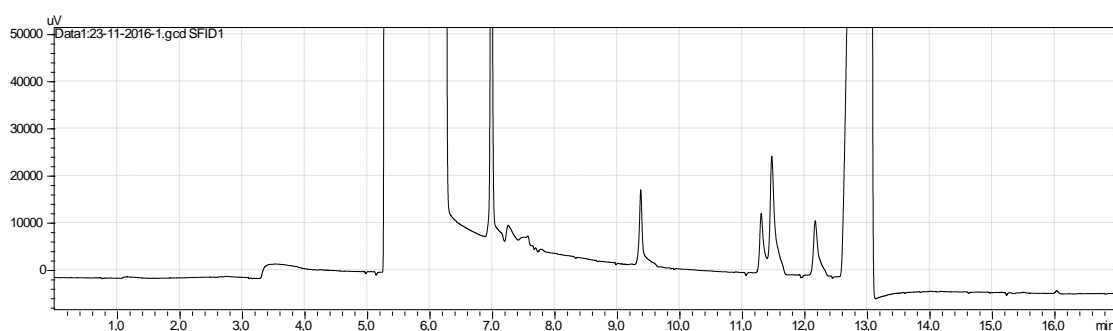


Figura 14. Cromatograma de estándar un de BTEX de 50 mg/L al usar la rampa de temperatura establecida por Wang, F., Costabile, F., Liu F., Hong, W., Fang, D. y Allegrini, I. (2009)

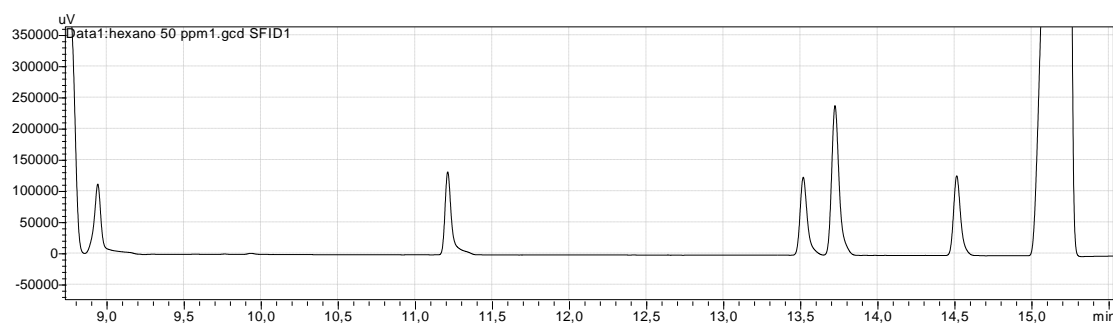


Figura 15. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar la rampa de temperatura establecida por Godoi, A., Sawada, E., Marchi, M., Grieken, R. y Godoi, R. (2009)

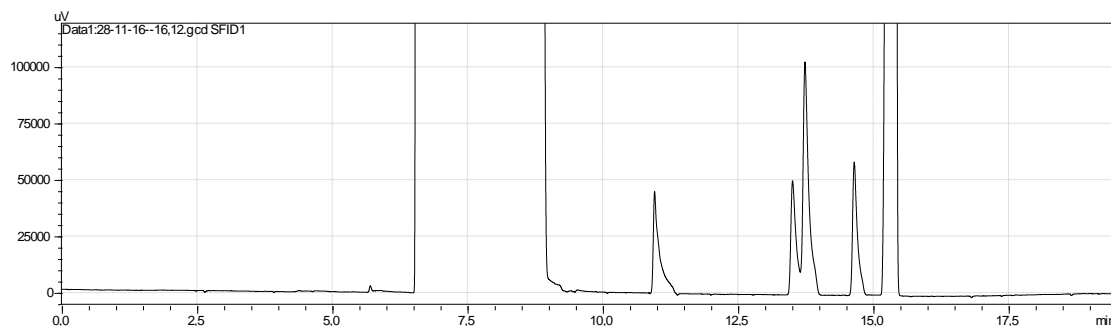


Figura 16. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar un flujo de columna de 3 mL/min.

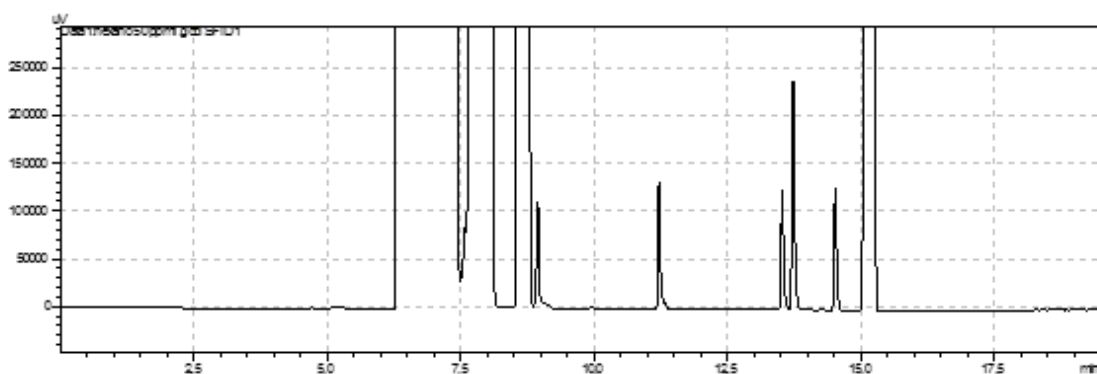


Figura 17. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L al usar un flujo de columna de 1,5 mL/min.

En la Figura 13 se puede observar que al usar el modo de inyección Split, el pico del solvente se redujo más de la mitad, al igual que los compuestos de interés, esto sería aceptable si las concentraciones de los BTEX fueran altas, sin embargo en este método las concentraciones son bajas, por lo que al aplicar el modo Split, se pierde muestra, dificultado la identificación así como alterando la cuantificación real en las muestras.

Por otra parte, en la Figura 14 se puede observar cómo la rampa de temperatura afecta los resultados, porque los picos no lograron resolverse y el tiempo total de análisis fue de 160 minutos. Al utilizar la rampa de temperatura de Godoi, A., Sawada, E., Marchi, M., Grieken, R. y Godoi, R. (2009) se logró mejorar el tiempo de análisis, reduciéndolo casi 7 veces frente a las otras rampas de temperatura, además, los picos del etilbenceno y *m/p*-xileno se separaron, como se observa en la Figura 15.

Optimizar el flujo de la columna permitió resolver los picos y hacerlos más estrechos, ya que en la Figura 16 se puede observar que a un flujo de 3 mL/min, los picos

arrastran una cola. Esto se debe a que al aumentar el flujo de la columna, los compuestos tienen menor tiempo para ser retenidos y así lograr su separación. Al usar un flujo de 1,5 mL/min, se logra una separación de los picos de interés como se puede observar en la Figura 17. Una vez optimizadas todas las variables, se determinó que las condiciones más óptimas para el método se son las que se describen en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones cromatográficas para determinar BTEX por cromatografía de gases

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICA
Columna analítica	RTX-624 (crossbond 6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano, 60 metros, 0,25 mm de ID, 1,4 um df.)
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	1 µL
Modo de inyección	Splitless
Rampa de temperatura del horno	45 °C por 2 minutos 10°C/min hasta llegar a 150°C y se mantiene por 3 minutos. 20°C/min hasta llegar a 220°C y se mantiene por 3 minutos.
Tiempo de la corrida	22 min
Flujo de la columna	1,50 mL/min
Temperatura del detector	300 °C
Detector	Ionización de llama

Una vez optimizadas las condiciones cromatográficas, se realizó la comprobación de los compuestos preparando soluciones de 1000 mg/L de estándar puro para cada uno de los compuestos de interés y se compararon los picos con el estándar de BTEX de 50 mg/L.

En las Figuras 18 y 19 se presentan los cromatogramas obtenidos al comparar los picos del estándar puro con los picos del estándar de BTEX de 50 mg/L.

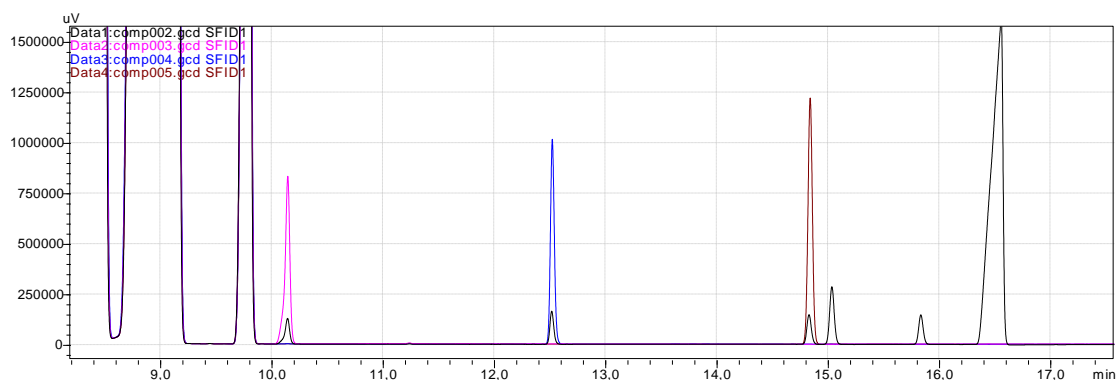


Figura 18. Comprobación de los picos de benceno, tolueno y etilbenceno de la solución madre de 50 mg/L de BTEX en hexano. En color rosado el pico de benceno a los 10,35 minutos, en color azul el tolueno a los 12,74 minutos y en color marrón el etilbenceno a los 14,8 minutos de la corrida. En color negro, el estándar de BTEX de 50 mg/L.

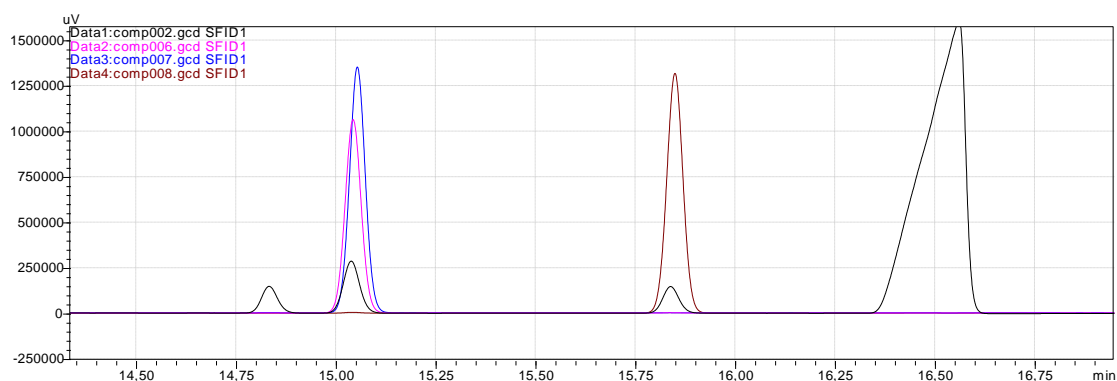


Figura 19. Comprobación de los picos de *m*-xileno, *p*-xileno y *o*-xileno de la solución madre de 50 mg/L de BTEX en hexano. En color rosado el pico de *m*-xileno y en color azul el *p*-xileno, los dos picos coeluyendo a los 15,1 minutos y en color marrón el *o*-xileno a los 15,8 minutos de la corrida. En color negro, el estándar de BTEX de 50 mg/L.

Como se puede observar en las Figuras 18 y 19, los tiempos de retención obtenidos al analizar el estándar puro de cada analito coincidieron con los obtenidos para el estándar de BTEX de 50 mg/L, lo que aseguró la identificación de los picos de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno para su posterior cuantificación. Sin embargo, el tiempo de retención coincide en el *m*-xileno y *p*-xileno, por lo que en el estándar de BTEX de 50 mg/L, el pico que se cuantificó es

la suma de los dos compuestos. Las condiciones cromatográficas se aseguraron porque se pudo establecer la identidad de cada analito tomando en cuenta que los tiempos de retención obtenidos en el estándar de BTEX de 50 mg/L y los estándares puros son los mismos.

- Elección del solvente

Se realizó la elección del solvente tomando en cuenta la preparación de los estándares de calibración y la extracción de las muestras. Se preparó una solución de BTEX de 50 mg/L usando metanol, acetonitrilo y hexano como solventes. Se obtuvo un cromatograma para cada solvente utilizado, los cuales se pueden observar en las Figuras 20, 21 y 22.

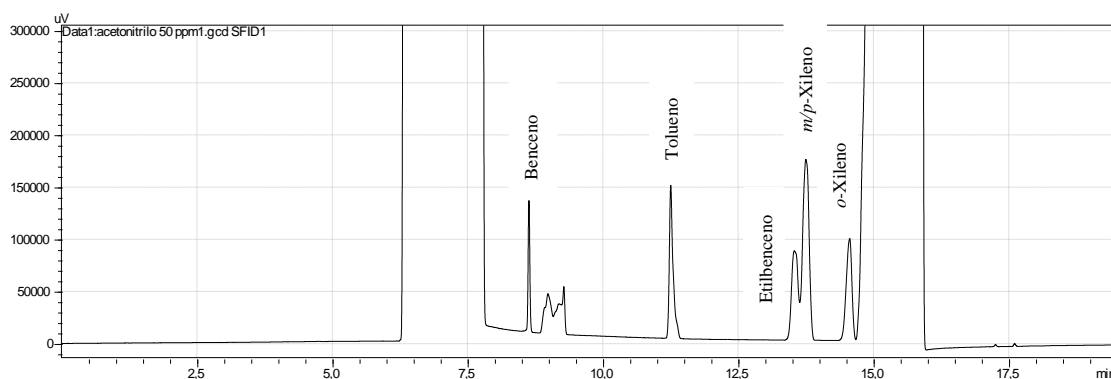


Figura 20. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando acetonitrilo como solvente

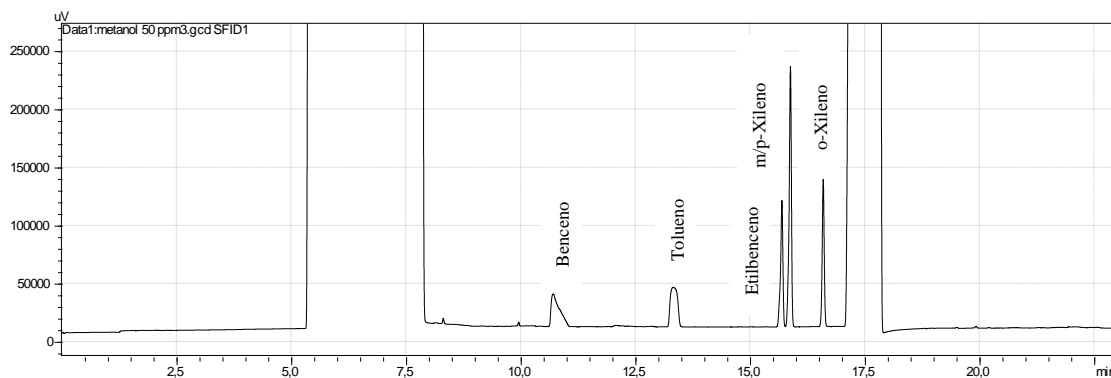


Figura 21. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando metanol como solvente

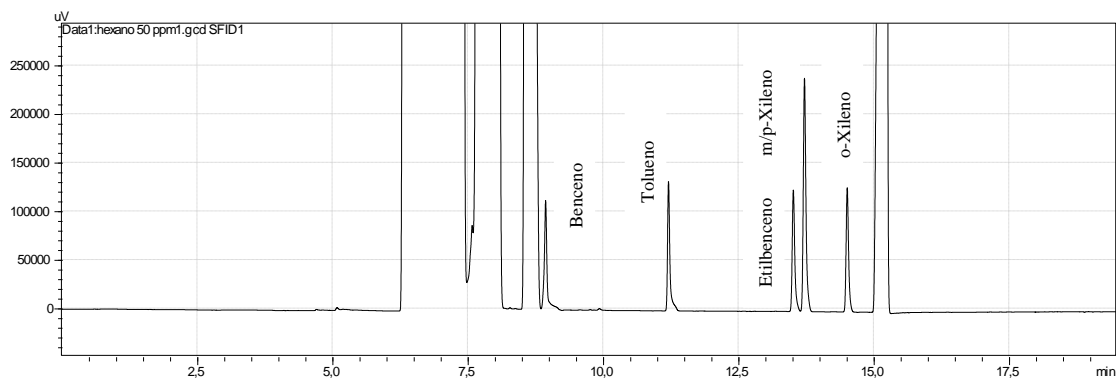


Figura 22. Cromatograma de un estándar de BTEX de 50 mg/L usando hexano como solvente

Como se puede observar en la Figura 20, al usar acetonitrilo como solvente, el pico del benceno no fue resuelto, ni estrecho, por lo que su cuantificación no sería real. Además el pico del etilbenceno coeluyó junto al pico del *m/p*-xileno.

Por esta razón, se decidió probar un nuevo solvente. Se optó por metanol, ya que el estándar de BTEX se encuentra disuelto en metanol. El cromatograma que se obtuvo, se presenta en la Figura 21, dónde se puede observar que los picos del benceno y tolueno no son resueltos, ni estrechos y sus áreas son pequeñas, por lo que no sería real su cuantificación. A pesar de eso, se logra separar el pico del etilbenceno del pico del *m/p*-xileno, sin embargo, al no poder cuantificar benceno y tolueno se decidió cambiar de solvente.

Finalmente se probó con hexano debido a la solubilidad que presentan los compuestos en solventes no polares. El cromatograma que se obtuvo se puede observar en la Figura 22, dónde todos los compuestos están resueltos, sus picos son estrechos y sus áreas son grandes de manera que pueden ser cuantificados fácilmente. Además, el tiempo necesario para que eluyeran todos los compuestos fue razonable, ya que el último compuesto eluyó antes de los 15 minutos.

Al analizar los estándares, se pudo determinar que el mejor solvente es el hexano, sin embargo esto fue en condiciones ideales donde la línea base se mantiene estable y no hay presencia de picos interferentes, por lo que para asegurar la elección del solvente se

realizó la extracción de muestras usando metanol y hexano, los cromatogramas obtenidos se pueden observar en las Figuras 23 y 24.

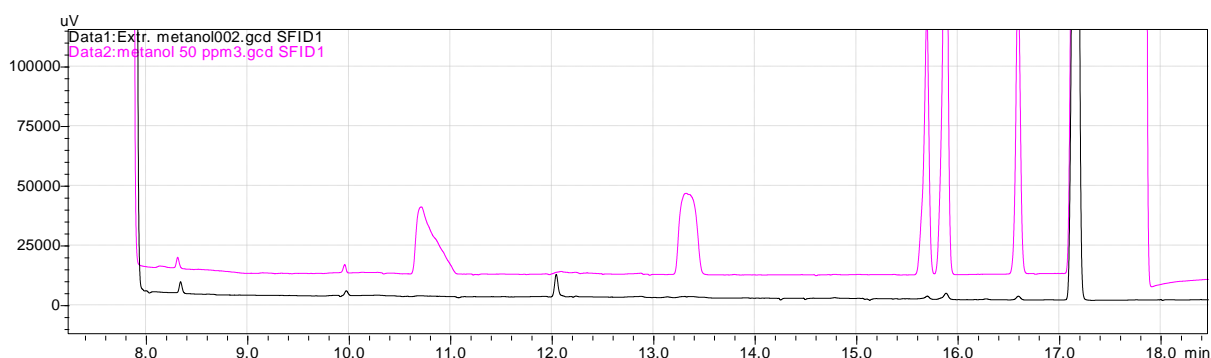


Figura 23. Comparación de cromatogramas entre un estándar de BTEX de 50 mg/L y una muestra usando metanol como solvente. En rosado el estándar de BTEX de 50 mg/L en metanol, en negro una muestra extraída usando metanol como solvente.

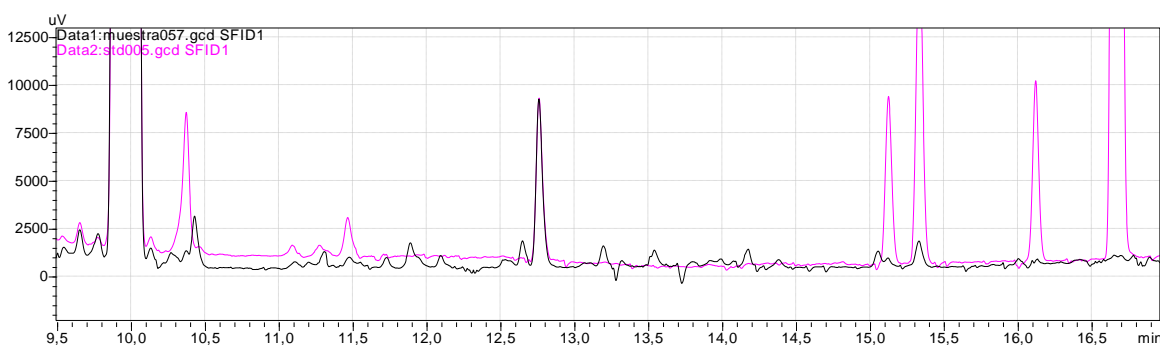


Figura 24. Comparación de cromatogramas entre un estándar de BTEX de 4 mg/L y una muestra usando hexano como solvente. En rosado el estándar de BTEX de 4 mg/L en hexano, en negro una muestra extraída usando hexano como solvente.

Al observar la Figura 23, se comprobó que los picos de benceno y tolueno en el estándar de BTEX de 50 mg/L no se resuelven y sus áreas son pequeñas. Además, en el cromatograma de la muestra extraída en metanol los picos correspondientes a los compuestos de interés son casi ilegibles, demostrando la poca afinidad del solvente por los BTEX.

Por otra parte, si se observa la Figura 24, los picos obtenidos tanto en el estándar de 4 mg/L y la muestra son resueltos y sus áreas son cuantificables, en comparación con las obtenidas al usar metanol como solvente. Igualmente, si se observa la línea base, a pesar de que la muestra extraída en hexano posee mayor ruido, los compuestos de interés fueron

fácilmente identificados, mientras que en el cromatograma de la muestra extraída en metanol, el pico del benceno y tolueno se confunden con la línea base del equipo. Por estas razones se estableció que el hexano sería utilizado como solvente de extracción.

- Elección de tiempos de extracción

Se probó la extracción de BTEX al variar los tiempos de agitación en baño ultrasonido. Para ello, se analizaron 9 blancos en el mes de noviembre, donde 3 blancos fueron sometidos a agitación en baño ultrasonido durante 20 minutos, otros 3 durante 15 minutos y los últimos 3 durante 10 minutos. Se realizó el mismo proceso para los blancos de los meses de diciembre y enero, dando un total de 27 muestras. Se tomaron en consideración los resultados para el benceno y tolueno, ya que éstos se encuentran en concentraciones superiores a los demás compuestos. Los valores obtenidos para cada tiempo de agitación y mes de muestreo se presentan en el Anexo 1, sin embargo, los valores promedio para cada mes y condición de agitación se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentraciones promedio de benceno y tolueno obtenidos en 3 blancos mensuales del mes de noviembre, diciembre y enero

	BENCENO			TOLUENO		
	20 min	15 min	10 min	20 min	15 min	10 min
NOV (mg/L)	0,229	0,125	0,122	1,157	1,083	1,033
DIC (mg/L)	0,268	0,217	0,202	1,557	1,520	1,334
ENE (mg/L)	0,348	0,212	0,098	0,995	1,077	0,977
Promedio (mg/L)	0,282	0,184	0,141	1,237	1,227	1,114

Como se puede observar en la Tabla 9, la mayor concentración de benceno y tolueno para los tres meses de muestreo se obtienen al colocar las muestras en ondas ultrasónicas por 20 minutos. Esto se debe a que el solvente tiene mayor tiempo de homogenización y penetración con la muestra, permitiendo que la concentración obtenida para el benceno al agitar por 20 minutos sea 1,53 veces mayor que al agitar por 15 minutos. A pesar de que se obtuvo una mayor concentración de benceno y

tolueno al agitar la muestra por 20 minutos, hay que tomar en consideración la volatilidad del solvente, porque no necesariamente a mayor tiempo mayor extracción, debido a que puede haber pérdida de muestra o concentración de los analitos al evaporarse el solvente.

3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

a. Aplicabilidad

La aplicabilidad del método se estableció al poder identificar y cuantificar los compuestos de interés, BTEX. A pesar de las dificultades que presenta la matriz aire, ya que al ser inestable y poco selectiva, hay mayor probabilidad de que los analitos se pierdan o las interferencias reduzcan su señal. Sin embargo, cuando se seleccionó el solvente de extracción se controlaron ciertas interferencias, especialmente las polares, tales como el ozono, aldehídos y el agua. Además, al optimizar la rampa de temperatura, se aseguró que las interferencias que no se pudieron controlar con el solvente eluyeran después de los compuestos de interés, en los últimos 5 minutos de la corrida. En la Figura 25 se presenta los cromatogramas obtenidos al comparar un estándar de BTEX con un blanco.

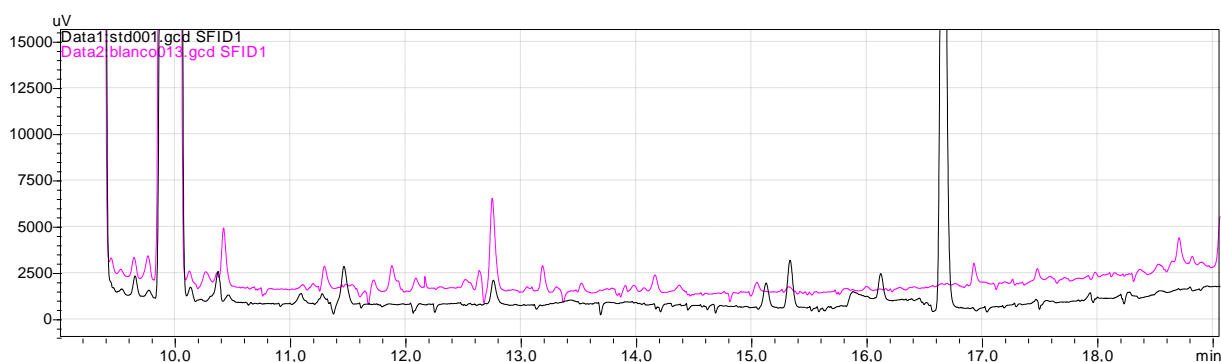


Figura 25. Cromatogramas obtenidos para un estándar de BTEX de 0,3 mg/L y un blanco extraído en hexano. En negro el estándar de BTEX de 0,3 mg/L y en rosado el blanco extraído.

En la Figura 25, el cromatograma de color rosado correspondiente a un blanco, demuestra que los picos extras eluyen después de los 16,90 minutos, en los últimos 5 minutos de la corrida, evitando así que los compuestos sufran un aumento o supresión de la señal, permitiendo su cuantificación.

El rango de concentración del método se estableció al realizar curvas de calibración en distintos puntos y su posterior análisis de residuales, donde se observó que las curvas de calibración no tengan un error residual menor o mayor al 10 % y que sus gráficos no presenten tendencia. Además, se analizó un batch de muestras con el fin de identificar las concentraciones en las que se encuentran los compuestos de interés y que la curva de calibración abarque dichas concentraciones así como la normativa ambiental de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Comisión Europea, 2016).

b. Selectividad

La selectividad del método se logró al seleccionar el solvente de extracción, hexano, ya que el mismo solubiliza únicamente compuestos no polares. Esto permitió asegurar la extracción de los BTEX en muestras que contengan interferencias de carácter polar, por ejemplo el agua y el ozono.

Además, se realizó un control de blancos mensual que correspondió al 10 % de las muestras a ser analizadas, esto para evitar la sobreestimación de los contaminantes en el aire del DMQ. En la Tabla 10, se presentan las concentraciones obtenidas para los BTEX en los blancos mensuales correspondientes a octubre, noviembre, diciembre de 2016 y enero 2017.

Tabla 10. Concentraciones de BTEX en mg/L obtenidos para los blancos correspondientes al mes de octubre, noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017.

	No	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
OCT.	1	1,013	2,175	*	0,068	*
	2	1,454	2,194	*	*	*
	3	1,040	2,149	*	0,103	*
	4	1,006	2,332	*	*	*
	5	0,905	2,083	0,140	*	*
	Promedio	1,084	2,187	0,140	0,086	0,000

NOV.	1	0,777	1,766	0,147	*	*
	2	1,112	2,203	*	*	*
	3	0,882	1,863	0,172	0,082	*
	4	0,882	2,145	0,124	*	*
	5	0,964	1,866	0,142	*	*
	Promedio	0,923	1,969	0,146	0,082	0,000
DIC.	1	0,643	1,414	0,177	0,074	0,027
	2	0,798	1,551	0,184	*	*
	3	0,870	1,777	0,214	*	*
	4	0,718	1,696	0,158	0,089	*
	5	0,833	1,660	0,142	*	*
	Promedio	0,772	1,620	0,175	0,081	0,027
ENE.	1	0,726	1,568	0,165	*	*
	2	0,887	1,748	0,179	*	*
	3	1,032	1,670	0,177	*	*
	4	0,846	1,684	0,211	*	*
	5	0,620	1,598	0,151	*	*
	Promedio	0,822	1,654	0,177	0,000	0,000

*Picos no identificados por lo que se asume un valor de 0 mg/L.

Como se puede observar en la Tabla 10, las concentraciones en los blancos mensuales son altas, dónde el benceno posee una concentración entre 0,7 y 1 mg/L, mientras que el tolueno una concentración entre 1,6 y 2 mg/L, por lo que al realizar el control de blancos se reduce la sobreestimación de las muestras. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que para ser blancos las concentraciones son más altas de lo esperado, esto puede deberse a que los muestreadores fueron preparados en el laboratorio, dónde se usan éstos solventes para análisis en otras áreas, además de que hay presencia de cigarrillo en los exteriores del laboratorio. Debido a que el carbón activado es de rápida adsorción, las situaciones mencionadas anteriormente pueden causar contaminación en los muestreadores preparados. Además, los blancos al ser almacenados en una refrigeradora, la cual se utiliza también para colocar los viales de las muestras ya extraídas, pueden captar los compuestos debido a la evaporación que

presentan las muestras. Por este motivo, se propondrá mejorar el almacenamiento de los blancos y las condiciones requeridas para preparar los muestreadores.

c. Exactitud

Debido a que no hubo disponibilidad de un material de referencia certificado y que la matriz de la muestra al ser aire no hay la posibilidad de realizar fortificaciones, se decidió determinar la exactitud del método al analizar el porcentaje de recuperación obtenido en los estándares de calibración preparados en el laboratorio.

Para ello se analizaron las concentraciones reales frente a las obtenidas experimentalmente para los compuestos de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno. En la Tabla 11, se presentan los valores máximos y mínimos del porcentaje de recuperación obtenidos para los BTEX al analizar las 6 curvas de calibración por analito.

Tabla 11. Porcentajes de recuperación máximo y mínimo obtenidos al analizar 6 curvas de calibración.

	Máximo (%)	Mínimo (%)
Benceno	106,51	89,79
Tolueno	107,83	90,10
Etilbenceno	108,80	93,61
<i>m/p</i> -xileno	110,19	90,95
<i>o</i> -xileno	104,23	90,55

Se puede observar en la Tabla 11, que el rango de recuperación indistintamente del compuesto de interés, va de 89 % a 111 %. Estos valores se deben al primer punto de las curvas de calibración que es de 0,3 mg/L, ya que la curva de calibración se preparó utilizando un estándar mix de BTEX, el cual contiene las siguientes concentraciones: 837 mg/L de benceno, 859 mg/L de tolueno, 870 mg/L de etilbenceno, 863 mg/L de *p*-xileno, 862 mg/L de *m*-xileno y 870 mg/L

de *o*-xileno, por lo que la dilución que se lleva a cabo aporta gran cantidad de incertidumbre y error.

Al tomar un valor global del porcentaje de recuperación, ciertas concentraciones se ven perjudicadas, ya que su rango de recuperación es menor al 3 %. Por lo tanto, si se desea un método más estricto se debería colocar el rango de recuperación por punto de calibración, esto se puede observar en el Anexo 2.

El ± 11 % de recuperación para el método es un valor aceptable, ya que la concentración inicial del analito es baja, lo que supone mayor error. Además, según la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura (2011) dice que el porcentaje de recuperación para métodos cromatográficos debe estar entre 90-108 % para concentraciones de analito entre 0,1-1 %, por lo que los valores obtenidos son aceptados (Secretaría de Salud, 2011).

d. Precisión

La precisión del método se analizó bajo la repetibilidad y precisión replicada, al analizar varios muestreadores expuestos en el mismo punto de muestreo. No se pudo realizar el análisis de varianza ANOVA, porque la matriz con la que se trabaja es aire, por lo que se dificultó realizar las fortificaciones de las muestras. Además, no se realizó el ANOVA en estándares ya que se busca analizar el método completo, no únicamente el método cromatográfico.

La repetibilidad se determinó al analizar 4 puntos de muestreo, donde se colocaron 3 muestreadores por punto durante los meses de noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017. Se mantuvieron las mismas condiciones de muestreo que se pudieron controlar, la altura de colocación del muestreador, la distancia entre muestreadores y el tiempo de exposición mensual. En la Tabla 12, se presentan las concentraciones medias, la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación calculado utilizando la ecuación (1.24) para los BTEX en Belisario, Guamaní, Los Chillos y Tababela.

Tabla 12. Concentraciones medias en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, desviación estándar y porcentaje de coeficiente de variación de BTEX obtenidas en 4 puntos de muestreo para los meses de noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.

ESTACIÓN	MES	BENCENO			TOLUENO			ETILBENCENO			<i>m/p</i> -XILENO			<i>o</i> -XILENO		
		MEDIA	DES. STD	%CV	MEDIA	DES. STD	%CV	MEDIA	DES. STD	%CV	MEDIA	DES. STD	%CV	MEDIA	DES. STD	%CV
BELISARIO	NOV															
	DIC	3,46	1,25	36,07	5,18	1,04	20,13	0,46	0,36	77,43	1,31	0,41	31,49	0,85	0,02	2,50
	ENE	6,17	4,33	70,28	55,37	2,56	4,63	4,39	4,11	93,70	9,77	0,95	9,68	5,84	0,40	6,86
GUAMANÍ	NOV	1,19	0,21	17,57				0,22	0,21	95,07						
	DIC	0,84	0,41	48,31	0,59	0,41	68,90				0,60	0,10	16,48	0,70	0,35	49,82
	ENE	1,71	1,05	61,24	22,83	18,06	79,13	3,85	2,42	62,85	9,54	0,33	3,49	6,00	0,50	8,35
LOS CHILLOS	NOV				1,02	0,35	34,11				0,97	0,33	33,76			
	DIC	1,52	0,63	41,18	1,68	0,20	11,61				0,58	0,05	8,22	0,60	0,17	27,59
	ENE	6,49	0,24	3,77	28,63	11,01	38,47							6,48	0,56	8,67
TABABELA	NOV							0,17	0,12	70,74	0,39	0,03	7,56	0,53	0,16	29,32
	DIC	1,26	0,90	71,55	2,50	1,44	57,64	0,10	0,08	75,37	0,61	0,16	26,91	0,60	0,17	29,09
	ENE				28,57	2,12	7,43				8,29	1,83	22,08	6,48	3,01	46,44
			MAX	71,55		MAX	79,13		MAX	95,07		MAX	33,76		MAX	49,82

Los porcentajes de coeficiente de variación obtenidos en la Tabla 12 para cada compuesto representan la repetibilidad del método, son mayores al 30 %, incluso llegando al 95 %, lo que demuestra que el método en sí es variable. Esto se debe a que hay varios factores que afectan al monitoreo pasivo, como la velocidad del aire, porque ésta no permite que los compuestos sean retenidos en la cámara adsorbente. La precipitación y la temperatura afectan directamente a la repetibilidad del método, porque la lluvia puede llegar a ser un interferente al adsorberse en el carbón activado y así disminuir los espacios libres de adsorción. Por otra parte, la temperatura afecta las mediciones, ya que puede causar la degradación de los compuestos o incluso facilitar la evaporación de los mismos, esto se debe a que estos compuestos tienden a evaporarse fácilmente a temperatura ambiente.

La precisión replicada del método se realizó con el fin de comparar los resultados obtenidos con los criterios establecidos en el método de referencia

EPA TO-15, el cual establece que la máxima precisión replicada para cada compuesto es 25 % (EPA a, 1999). Los valores obtenidos para este criterio se encuentran en la Tabla 13 y se calcularon utilizando la ecuación (1.25).

Tabla 13. Diferencia absoluta de concentraciones de dos muestreadores pasivos, promedio de las concentraciones y precisión replicada para benceno y tolueno obtenidos en 4 puntos de muestreo en noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.

	MES	BENCENO			TOLUENO		
		X1-X2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PRECISION REPLICADA (%)	X1-X2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PRECISION REPLICADA (%)
BELISARIO	NOV						
	DIC	1,86009	3,94	47,23	0,15574	4,58	3,40
	ENE	1,13564	8,65	13,13	0,27707	56,85	0,49
GUAMANÍ	NOV	0,15512	1,10	14,16			
	DIC	0,5734	0,84	68,32	0,57379	0,59	97,43
	ENE	1,47836	1,71	86,61	24,2596	30,55	79,40
LOS CHILLOS	NOV	1,21392	0,64	190,06	0,49019	1,02	48,23
	DIC	0,09481	1,16	8,18	0,00659	1,80	0,37
	ENE	0,34619	6,49	5,33	4,70503	34,84	13,51
TABABELA	NOV						
	DIC	0,85855	1,72	49,95	0,84403	1,70	49,58
	ENE						
		MÁXIMO		190,06	MÁXIMO		97,43
		MÍNIMO		5,33	MÍNIMO		0,37

Los valores de precisión replicada para el benceno y tolueno sobrepasan el 50 %. En Los Chillos en el mes de Noviembre, se supera el 100 % para el compuesto benceno. Sin embargo, este dato puede ser atípico, por lo que se debería considerar eliminarlo de la Tabla 13.

A pesar de esto, en el caso del benceno y tolueno, 4 valores de los 12 cumplen con el criterio del 25 % y el resto no, esto puede deberse a que las condiciones de muestreo en el método EPA-TO-15 son diferentes, ya que se usa una bomba

de succión y se controla el flujo que pasa por el muestreador así como el tiempo de muestreo, por lo que al asegurar estas condiciones la precisión del método mejora. Además, hay que tomar en cuenta que el número de mediciones para establecer el límite fueron más de 60 muestras, por lo que en este método se han considerado muy pocas muestras para tal análisis.

A pesar de que no hay control de flujo ni de tiempo de succión y de que las muestras consideradas son pocas, el porcentaje de precisión para el muestreo pasivo podría ser aceptable ya que de 12 mediciones 6 no superan el 50 %, por lo que para obtener una conclusión final del método se debería analizar un batch de muestras más grande.

e. Límite de detección y cuantificación

Para determinar el límite de detección y cuantificación se analizaron 15 blancos, 5 por mes de muestreo, es decir para los meses de noviembre, diciembre de 2016 y enero de 2017. Con los valores obtenidos para cada compuesto de interés se calculó la desviación estándar de las mediciones y se multiplicó por el valor de la t crítica, 1,645 establecida en la t-Student a un 95 % de confianza, En la Tabla 14, se presentan las concentraciones obtenidas para los BTEX en los blancos, la desviación estándar y los límites de detección y cuantificación para cada analito, calculados con la ecuación (1.27) y (1.28).

Tabla 14. Áreas de los picos, concentraciones y límites de detección y cuantificación de BTEX obtenidos con 5 blancos por mes de muestreo en noviembre, diciembre del 2016 y enero del 2017.

	Benceno		Tolueno		Etilbenceno		<i>m/p</i> -Xileno		<i>o</i> -Xileno	
	Área del pico	Conc. (mg/L)	Área del pico	Conc. (mg/L)	Área del pico	Conc. (mg/L)	Área del pico	Conc. (mg/L)	Área del pico	Conc. (mg/L)
nov-01	5015	0,176	16249	1,453						
nov-02	6990	0,353	3983	0,328			2402	0,102	255	0,018
nov-03	10310	0,652	14410	1,284	1322	0,120				
nov-04	7265	0,378	14249	1,269	1078	0,100	575	0,029	218	0,015

nov-05	8760	0,512	15429	1,378	963	0,091	1744	0,075	245	0,018
dic-01										
dic-02										
dic-03	12324	0,832	20194	1,815	1420	0,127	1942	0,083		
dic-04										
dic-05	9851	0,610	21518	1,936	1829	0,160	1268	0,056	282	0,020
ene-01	8382	0,478	17804	1,596	2788	0,236	225		133	0,009
ene-02	9583	0,586	15569	1,391	1169	0,108	603	0,030		
ene-03	8645	0,502	16846	1,508	1489	0,133	882	0,041	382	0,028
ene-04	8116	0,455	15516	1,386	1225	0,112			66	0,003
ene-05	8930	0,528	17058	1,527	1501	0,134	839	0,039	89	0,005
Desviación estándar (mg/L)		0,164		0,394		0,041		0,027		0,008
LOD (mg/L)	0,541		1,297		0,136		0,089		0,028	
LOC (mg/L)	1,644		3,942		0,412		0,270		0,084	

Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 14, dónde los límites de detección y cuantificación para el benceno, tolueno y etilbenceno son altos y de cierta manera no son reales, ya que estos valores se ven afectados por la dispersión que existe entre medidas. Además, los límites establecidos para *m/p*-xileno y *o*-xileno fueron calculados con áreas muy pequeñas, por ende con concentraciones bajas, las cuales no se encuentran dentro de la curva de calibración, provocando que estos valores sean interpolados en la curva de calibración. Hay que tomar en cuenta que las áreas de picos obtenidas para estos compuestos no necesariamente provienen de la muestra porque pueden ser confundidas con el ruido propio del equipo. Por otra parte, hubo áreas que no se pudieron identificar en el cromatograma, por lo que los valores no se reportaron, y se pueden observar en la Tabla 14, ya que se observan espacios en blanco.

Por esta razón, se decidió determinar el límite de detección y cuantificación analizando 10 veces un estándar de calibración cercano al límite de detección esperado, en este caso 0,3 mg/L. Con los valores obtenidos se calculó la

desviación estándar para cada compuesto y se multiplicó por la t crítica, 1,645, establecida en la t-Student a un nivel de confianza del 95 % para obtener el límite de detección y por 10 para obtener el límite de cuantificación. En la Tabla 15, se presentan las áreas, las concentraciones y los límites de detección y cuantificación obtenidos al analizar 10 estándares de BTEX mix de 0,3 mg/L.

Tabla 15. Áreas, concentraciones y límites de detección y cuantificación de BTEX obtenidos al analizar 10 estándares 0,3 mg/L de BTEX.

	Benceno		Tolueno		Etilbenceno		<i>m/p</i> -Xileno		<i>o</i> -Xileno	
	Área del pico	Conc (mg/L)	Área del pico	Conc (mg/L)	Área del pico	Conc (mg/L)	Área del pico	Conc (mg/L)	Área del pico	Conc (mg/L)
1	6238	0,314	3575	0,298	3808	0,315	8051	0,315	3976	0,333
2	6077	0,300	3534	0,295	3955	0,327	7623	0,299	3399	0,290
3	6116	0,303	3418	0,285	3691	0,307	7270	0,285	3623	0,307
4	6189	0,310	3478	0,290	3525	0,294	7207	0,283	3163	0,272
5	6207	0,311	3428	0,286	3816	0,316	7761	0,304	3948	0,331
6	6307	0,320	3420	0,286	3882	0,321	8148	0,319	3873	0,326
7	5810	0,276	3452	0,288	3882	0,321	8207	0,321	4046	0,339
8	6223	0,313	3745	0,312	4081	0,336	7970	0,312	3987	0,334
9	5981	0,291	3316	0,277	3748	0,311	7926	0,311	3712	0,313
10	6070	0,299	3762	0,313	3861	0,319	7975	0,312	3707	0,313
Desviación estándar (mg/L)		0,0130		0,0118		0,0115		0,0134		0,0217
LOD (mg/L)	0,043		0,039		0,038		0,044		0,071	
LOC (mg/L)	0,130		0,118		0,115		0,134		0,217	

Los valores que se presentan en la Tabla 15 demuestran que el límite de cuantificación obtenido para los BTEX se encuentran por debajo de la primera concentración de la curva de calibración, lo que asegura que en el primer punto de la curva 0,3 mg/L, la cuantificación será precisa y exacta. Además, se

asegura que los picos obtenidos no hayan sido confundidos con el ruido instrumental y así asegurar el funcionamiento del método.

f. Linealidad

La linealidad se determinó al realizar 6 curvas de calibración para cada compuesto, en las siguientes concentraciones: 0,30 mg/L, 0,45 mg/L, 0,60 mg/L, 0,90 mg/L, 2,00 mg/L y 4,00 mg/L. La linealidad se evaluó tanto con el coeficiente de correlación así como con el análisis de residuales para cada curva. Las curvas para cada analito se presentan en el Anexo 3. Con las 6 curvas de calibración se calculó la pendiente máxima y mínima, así como el intercepto máximo y mínimo, utilizando las ecuaciones (1.29) y (1.30). Estos parámetros fueron considerados como los criterios de aceptación y rechazo para las futuras curvas de calibración a ser realizadas, es decir son los límites obtenidos después de la validación, los cuales se pueden observar en la Tabla 16.

Tabla 16. Criterios de aceptación y rechazo obtenidos al realizar 6 curvas de calibración para BTEX.

	M	mmax	Mmin	Lo	Lomax	Lomin	r ²
Benceno	11260,69	11993,66	10613,20	2943,39	4364,62	894,44	0,9994
Tolueno	12000,83	12749,22	10483,02	-1,73	759,67	-750,85	0,9992
Etilbenceno	13021,80	13774,84	12371,79	-297,03	368,17	-908,85	0,9997
<i>m/p</i> -Xileno	25756,17	27643,56	24090,44	-268,78	2404,65	-1835,74	0,9993
<i>o</i> -Xileno	13019,28	13731,12	12425,47	-329,74	438,27	-739,09	0,9998

El coeficiente de correlación promedio para cada compuesto, valor que se encuentra en la Tabla 16, permite evaluar la linealidad. El menor coeficiente de correlación es de 0,9993, por lo que al analizar estos parámetros se comprueba la correlación que existe entre la variable concentración y señal analítica. Sin embargo, es necesario complementar dicho resultado al realizar el análisis de residuales, el cual permite conocer la dispersión que existe entre el valor

obtenido frente al valor tomado como real. Para ello se realizaron las gráficas de residuales las cuales se pueden observar en las Figuras 26, 27, 28, 29 y 30.

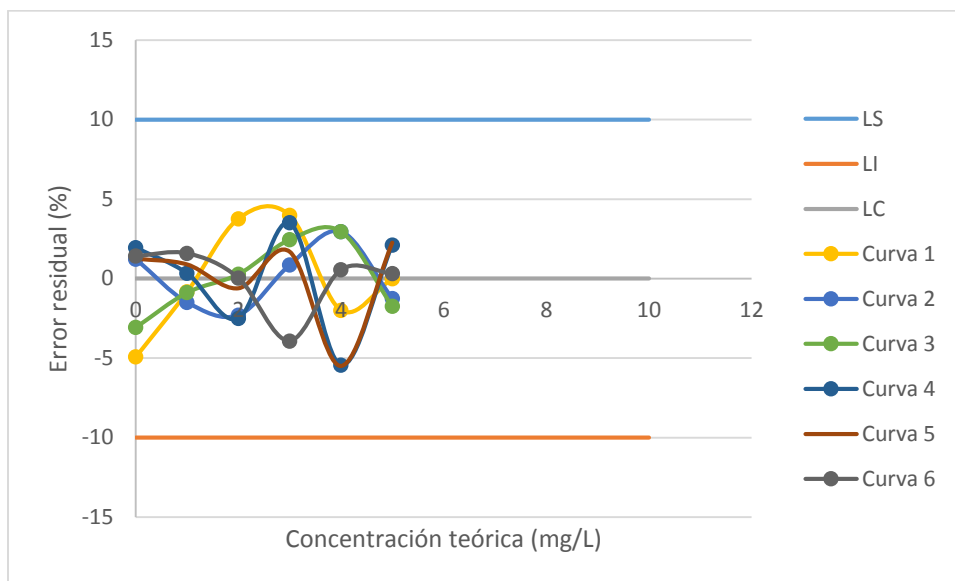


Figura 26. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de benceno.

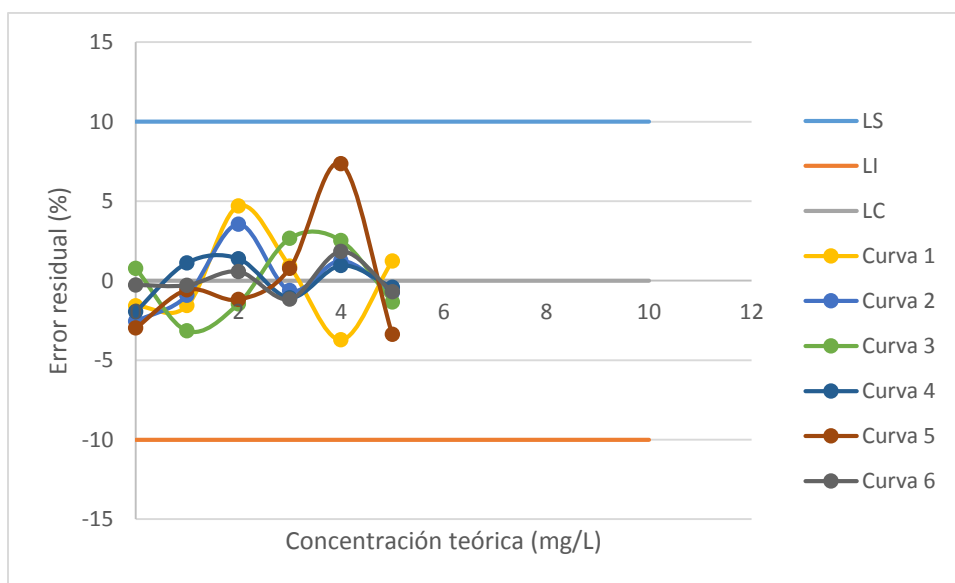


Figura 27. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de tolueno.

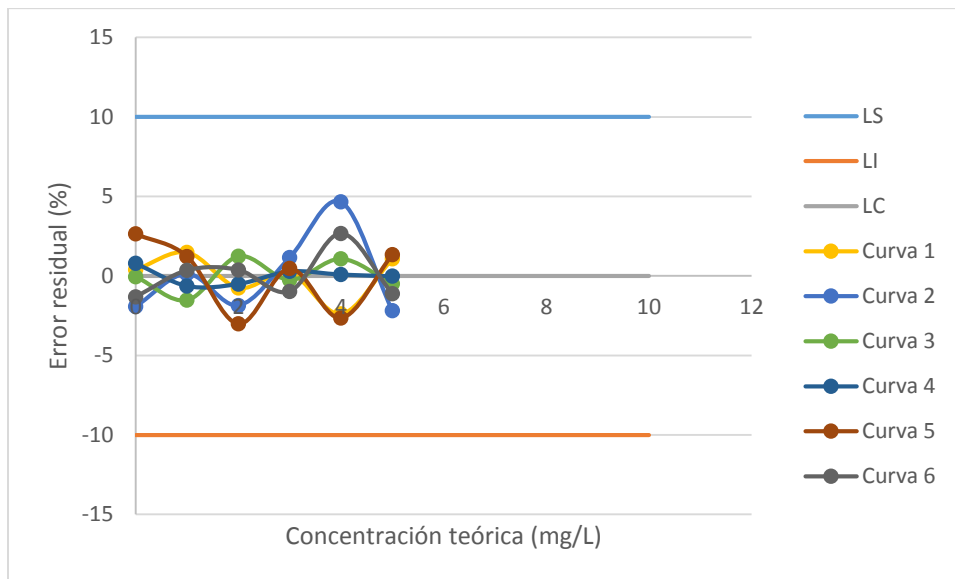


Figura 28. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de etilbenceno.

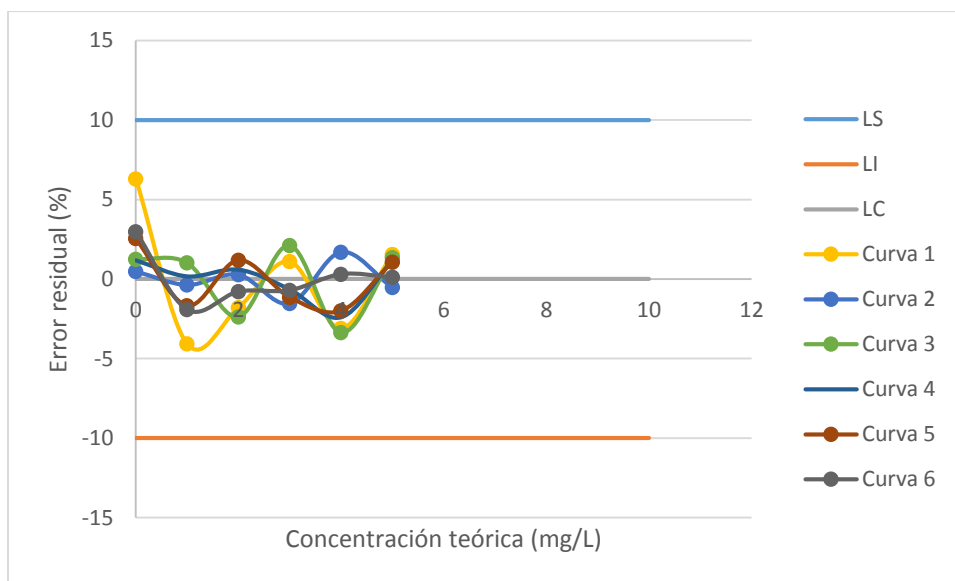


Figura 29. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de *m/p*-xileno.

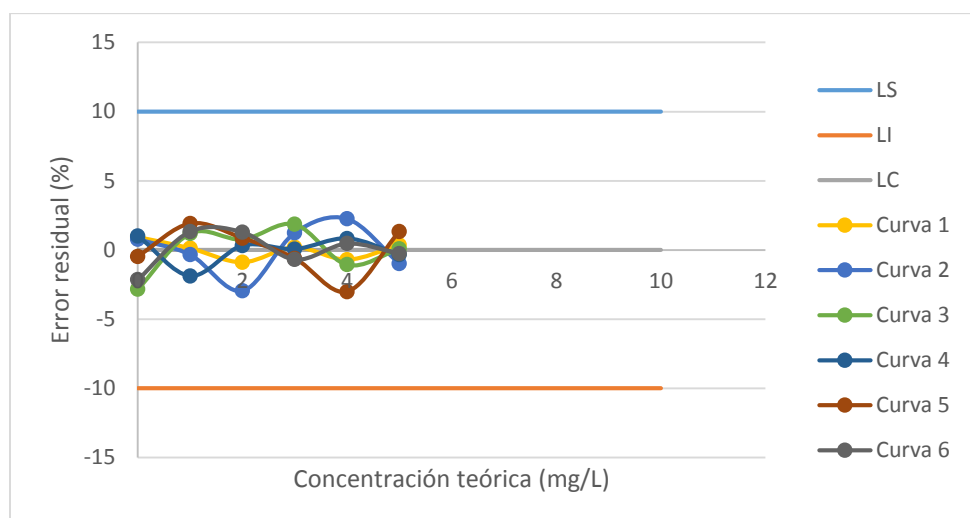


Figura 30. Análisis de residuales para las 6 curvas de calibración de *o*-xileno.

En las Figuras 26, 27, 28, 29 y 30 se puede observar que hay similar número de residuales positivos como negativos, que los residuales están distribuidos aleatoriamente, es decir no presentan tendencia y que no sobrepasan los límites establecidos del 10 % de error residual, por lo que esto confirma la linealidad en las curvas de calibración y se aceptan para la validación del método.

g. Sensibilidad

La sensibilidad del método se determinó al mantener un control de la pendiente de la curva de calibración estableciendo intervalos de confianza, los cuales se obtuvieron al calcular el promedio y desviación estándar de las pendientes de las 6 curvas de calibración para cada analito utilizadas en el método. El límite de aviso corresponde al promedio más 2 veces la desviación estándar, y el de alarma al promedio más 3 veces la desviación estándar, es decir al 95 % y 99 % de confianza, los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 17.

Tabla 17. Promedio y desviación estándar de las pendientes de las 6 curvas de calibración para cada analito para determinar los intervalos de confianza para el control de la sensibilidad del método.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
Promedio	11253,55	12000,83	13021,80	25776,10	13019,28
Desviación estándar	279,59	555,96	362,38	700,55	300,30
Límite de aviso superior	11812,73	13112,76	13746,56	27177,21	13619,88
Límite de aviso inferior	10694,37	10888,90	12297,04	24374,99	12418,68
Límite de alarma superior	12092,32	13668,72	14108,94	27877,77	13920,18
Límite de alarma inferior	10414,78	10332,94	11934,66	23674,44	12118,38

Los intervalos de confianza obtenidos para la pendiente en la Tabla 17 son amplios, lo que demuestra que el método es robusto, sin embargo para asegurar que este rango es el verdadero, se recomendaría que el criterio de aceptación o rechazo de una curva de calibración sea un material de referencia certificado, porque éste posee límites de aceptación o rechazo, además se puede verificar el porcentaje de recuperación.

3.3. MONITOREO DE BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO, *m/p*-XILENO Y *o*-XILENO EN EL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO DESDE OCTUBRE 2016 A ENERO 2017.

Se determinaron las concentraciones de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno durante los meses de octubre, noviembre y diciembre de 2016 y enero de 2017, el cálculo para obtener las concentraciones se detalla en el Anexo 4. Los valores obtenidos para cada mes en los 43 puntos se pueden observar en el Anexo 5. Los puntos de monitoreo, como se observan en la Tabla 4, corresponden a la Red de Monitoreo de la Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito. Se obtuvo un promedio de los 4 meses de muestreo de manera que se pueda comparar con la normativa ambiental, los valores se pueden observar en la Tabla 18.

Tabla 18. Concentraciones promedio de benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno de los meses de octubre, noviembre y diciembre 2016 y enero 2017.

	Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
JIPIJAPA	13,85	2,76	0,27	2,73	1,70
CARAPUNGO	0,48	7,36	2,31	0,47	1,60
COTOCOLLAO	5,64	14,89	3,08	2,53	3,59
BELISARIO	3,21	16,11	1,65	2,31	1,90
CAMAL	0,87	9,36	0,13	2,95	2,39
GUAMANÍ	1,00	7,23	1,59	4,17	1,80
CHILLOS	2,88	8,85	1,14	5,69	1,95
TABABELA	1,22	11,70	1,58	3,20	2,40
CONOCOTO	2,04	9,81	0,38	5,01	2,03
AMAGUAÑA	3,86	4,12	0,20	5,90	0,43
PINTAG	0,90	6,06	0,26	2,20	1,84
QUINCHE	0,41	7,13	0,42	0,24	1,72
GUAYLLABAMBA	0,72	6,05	0,90	0,51	1,94
CALDERÓN	2,18	5,39	0,40	4,81	2,81
P.RECUERDOS	1,32	10,10	0,11	2,45	3,39
KENNEDY	2,46	8,46	0,13	3,49	3,10
MONTESERRÍN	3,07	14,99	0,58	3,28	3,43
BELLAVISTA	0,78	5,39	0,21	3,08	3,61
NONO	1,55	6,36	0,37	0,85	0,53
NANEGALITO	1,42	7,52	1,23	2,84	0,32
S.A. PICHINCHA	1,23	3,15	0,32	0,19	0,40
POMASQUI	2,85	11,51	0,57	4,87	0,74
LA ROLDÓS	0,21	1,99	0,06	2,80	2,38
CUMBAYÁ	2,75	4,21	0,65	3,40	2,35
TUMBACO	8,25	6,67	0,34	4,71	2,26
G. SUÁREZ	1,28	1,96	0,09	3,29	0,47
LA MARISCAL	0,65	3,40	0,19	3,05	0,55
CRUZ LOMA	*	1,02	0,61	7,40	0,59
SAN JUAN	*	0,97	*	13,66	0,08

BASÍLICA	6,53	14,80	*	6,93	2,54
CENTRO	0,66	8,60	*	19,43	0,33
SAN ROQUE	2,42	5,32	0,14	0,39	0,73
NECOCHEA	3,17	8,24	0,19	0,46	1,51
CHILIBULO	3,50	11,09	*	0,54	1,61
CHILLOGALLO	5,24	12,92	*	2,31	0,16
LLOA	14,35	35,93	2,04	2,67	4,26
LA ECUATORIANA	18,12	41,79	2,74	2,38	5,23
GUAJALÓ	14,53	22,58	*	5,40	2,12
LA MARÍN	41,19	75,72	2,25	3,08	10,24
ITCHIMBÍA	*	3,03	*	2,36	0,11
MATERNIDAD	0,56	3,30	*	2,90	0,00
GUAMBRA	1,85	3,67	*	0,45	0,26
SEMINARIO	4,02	7,66	0,04	4,45	1,42

*Concentraciones negativas o no se identificó el pico en el cromatograma.

Como se puede observar en la Tabla 18, las concentraciones de benceno en estaciones ubicadas en el sur y norte de Quito superan la normativa ambiental, $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sin embargo hay que tomar en consideración que la normativa es el promedio anual, por lo que en este estudio se ha tomado en consideración únicamente 4 meses (Comisión Europea, 2016). Además, en varias estaciones se obtuvieron datos únicamente para un mes, por lo que el promedio representa la concentración del mes específico, afectando así la realidad del Distrito Metropolitano de Quito.

Se realizó el gráfico mensual de la concentración de benceno con el fin de observar las estaciones que incumplen con la normativa y analizar la causa del incremento en concentración. En las Figuras 31, 32, 33, 34 y 35 se pueden observar las concentraciones de benceno por punto de muestreo y verificar si se sobrepasa la normativa ambiental.

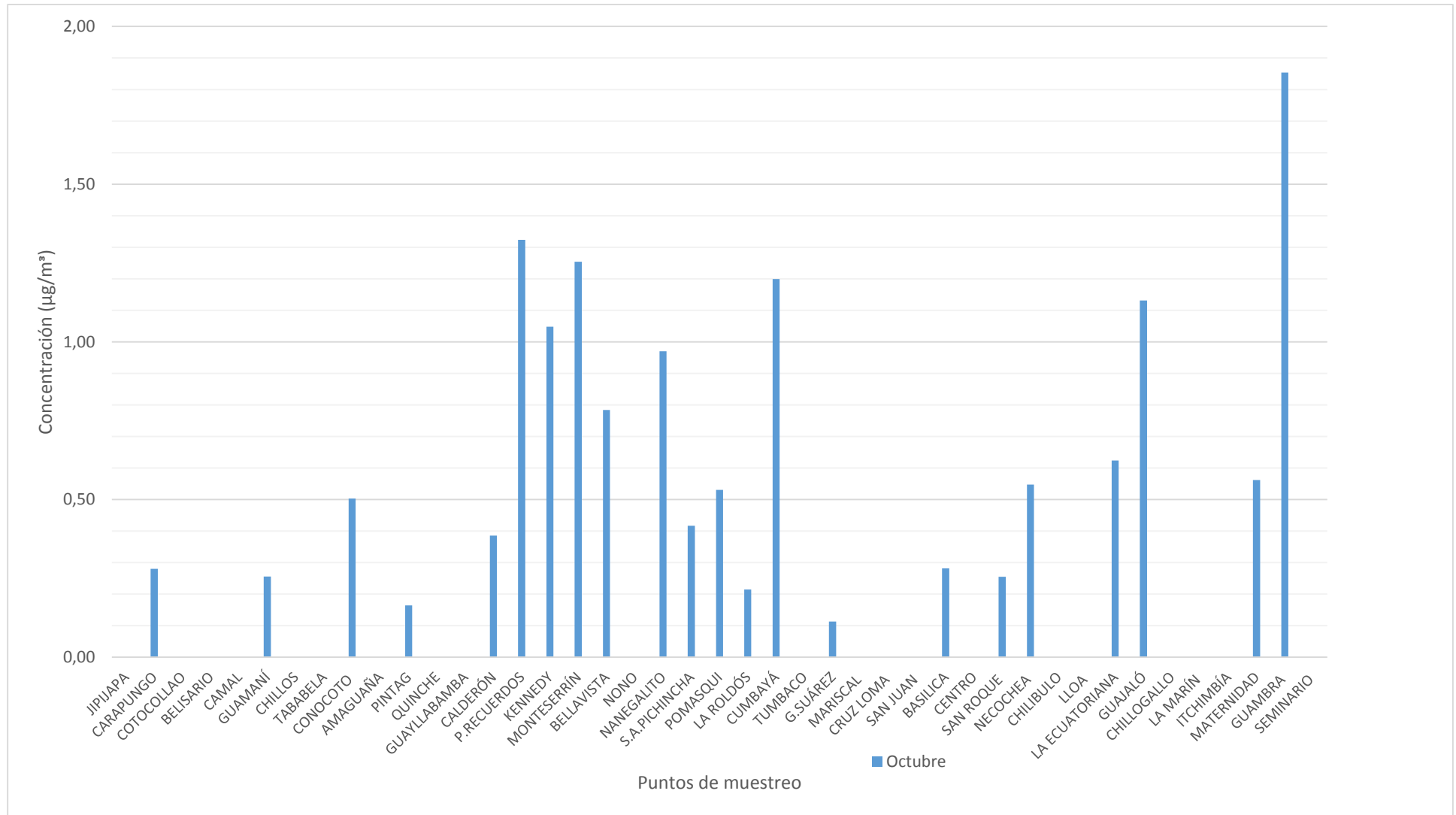


Figura 31. Concentraciones de benceno para el mes de octubre en función del punto de muestreo.

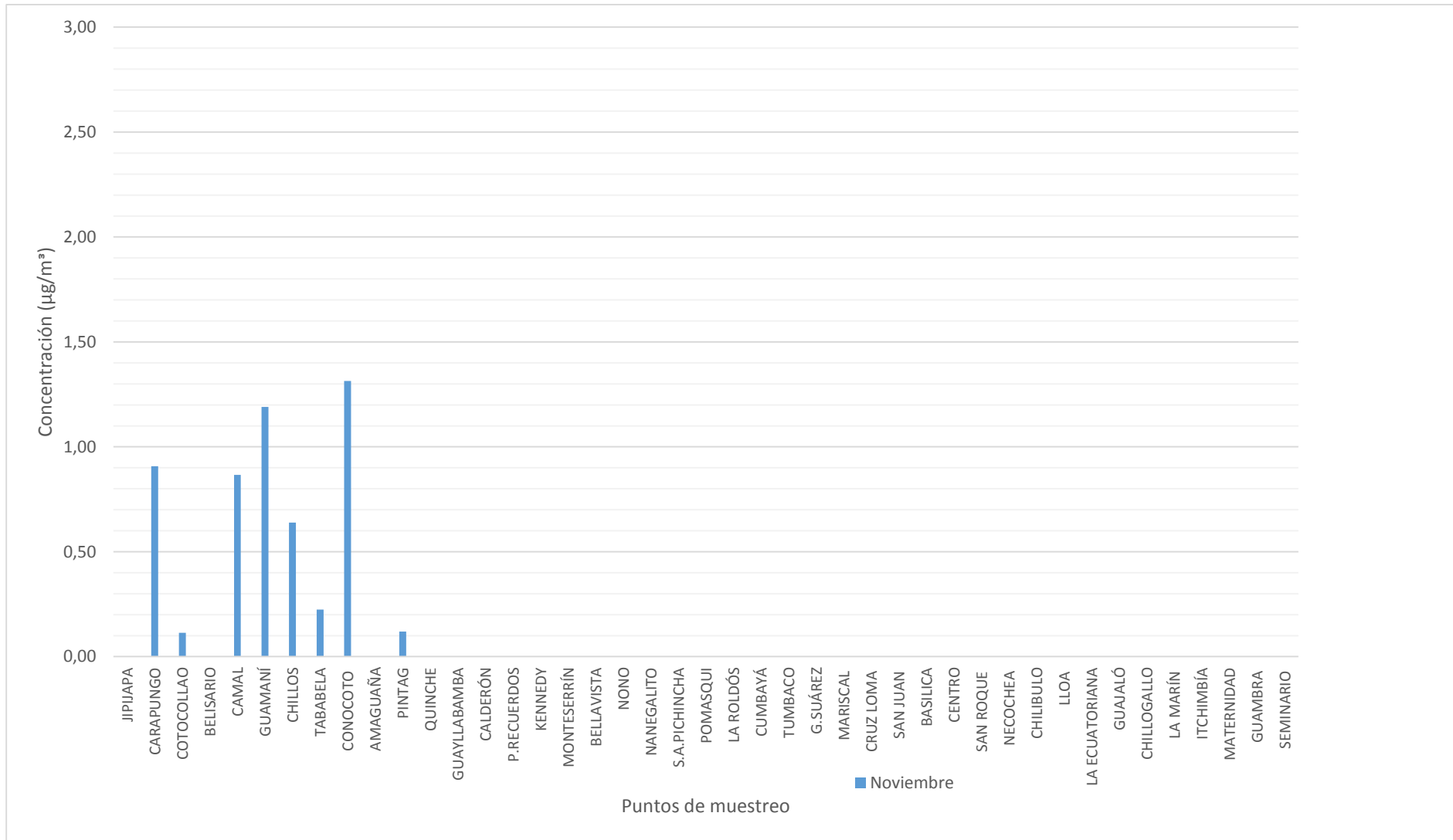


Figura 32. Concentraciones de benceno para el mes de noviembre en función del punto de muestreo.

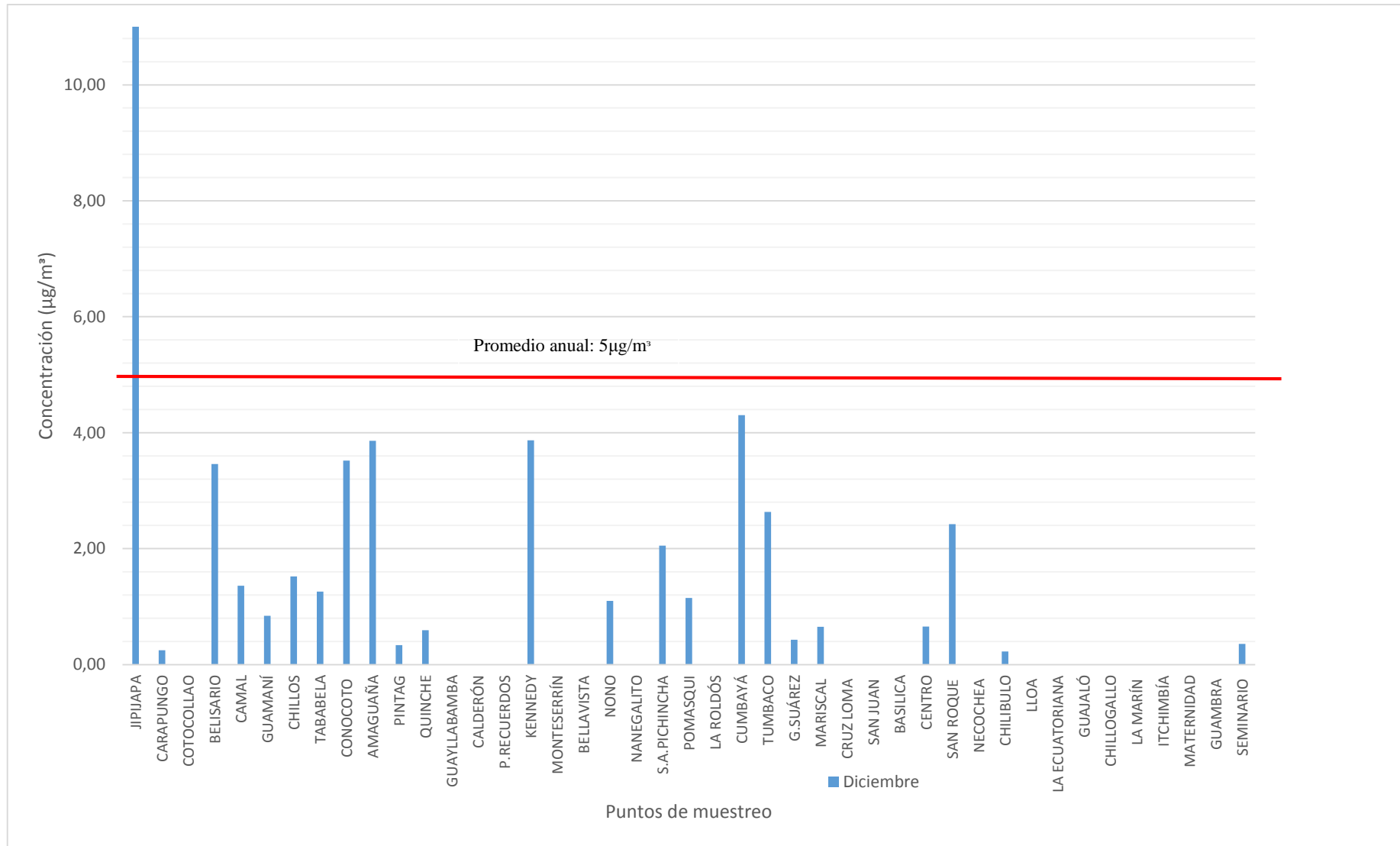


Figura 33. Concentraciones de benceno para el mes de diciembre en función del punto de muestreo.

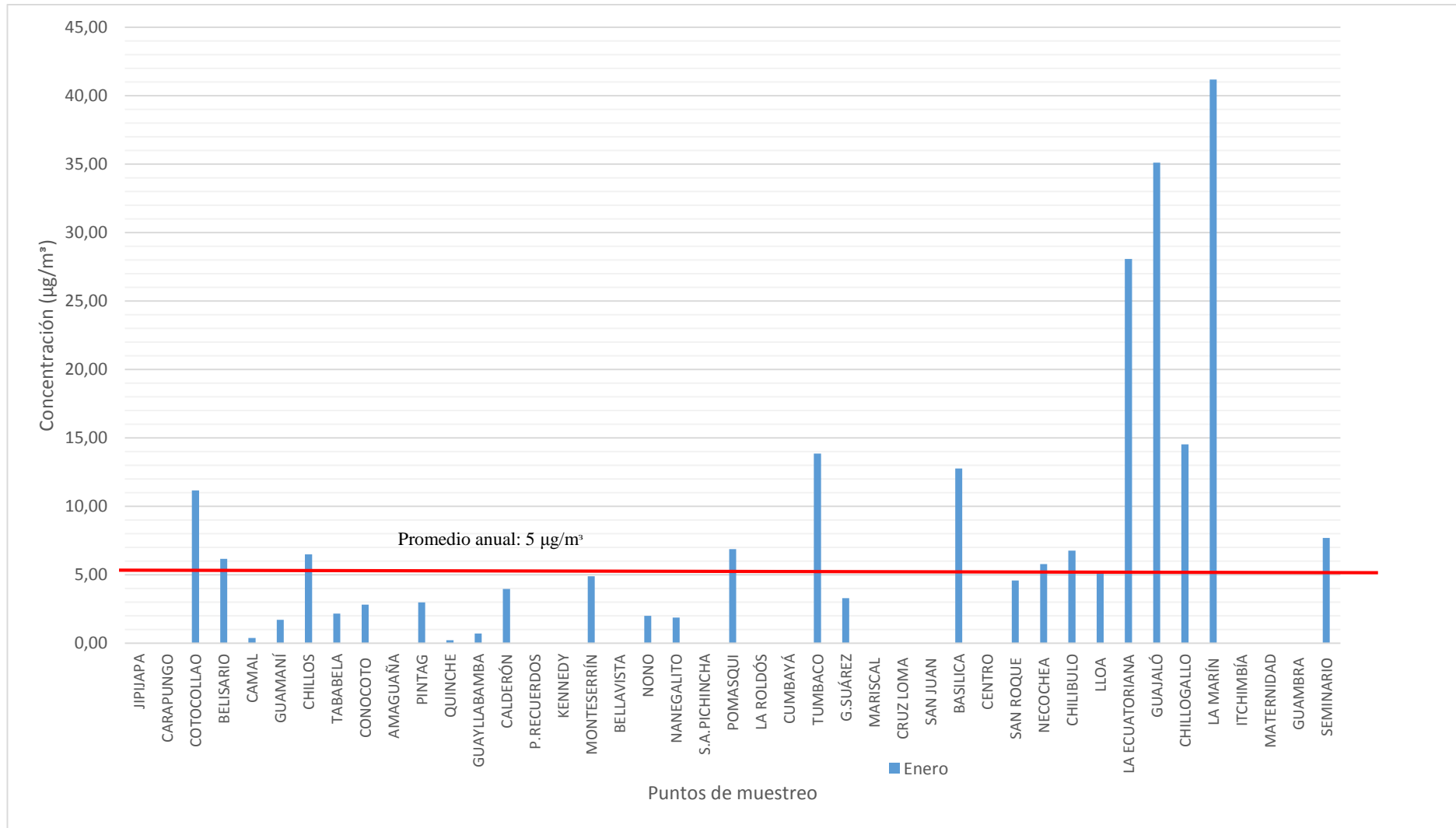


Figura 34. Concentraciones de benceno para el mes de enero en función del punto de muestreo.

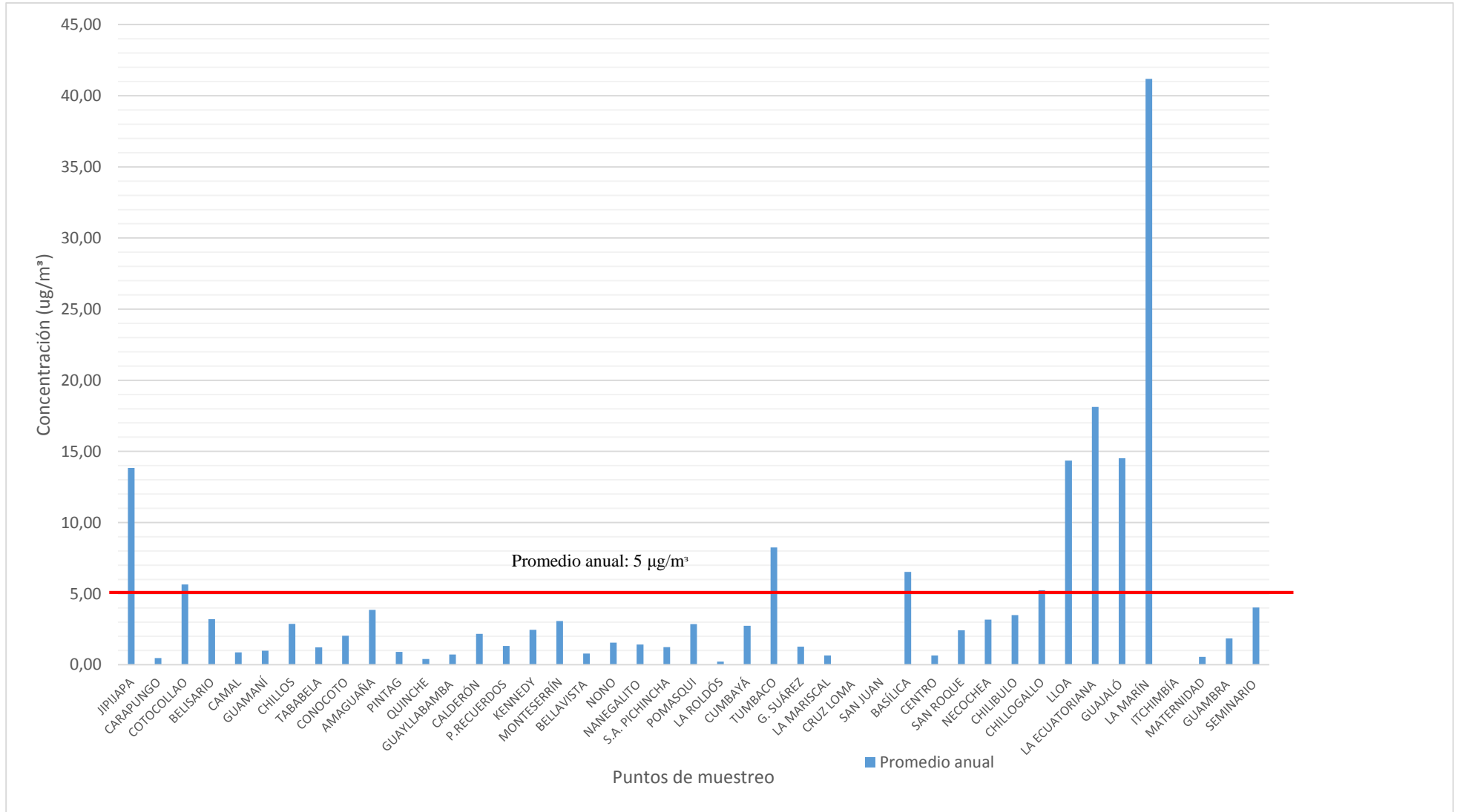


Figura 35. Concentraciones promedio de los 4 meses de muestreo de benceno en función de los puntos de muestreo.

Como se puede observar en las Figuras 31 y 32 correspondientes a los meses de octubre y noviembre, la concentración de benceno se encuentra por debajo de los $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sin embargo al analizar las Figuras 33 y 34 para los meses de diciembre y enero respectivamente se puede observar que hay ciertas estaciones con incumplimiento. Por ejemplo, en el mes de diciembre, el punto de muestro localizado en Jipijapa presenta una concentración de $13,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se debe a que en el punto donde se colocó el pasivo se pintaron las cercas, provocando así un aumento repentino de ese punto, porque la pintura generalmente usa ciertos compuestos como solvente, en especial benceno y tolueno.

En la Figura 34 correspondiente al mes de enero se puede observar que los puntos de muestro Cotocollao, Belisario, Los Chillos, Pomasqui, Tumbaco, Basílica, Necochea, Chilibulo, Lloa, La Ecuatoriana, Guajaló, Chillogallo, La Marín y Seminario sobrepasan el límite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se debe a la gran afluencia vehicular que presentan esas zonas en especial. En el caso de La Marín, que posee la mayor concentración de benceno, se debe a que el lugar dónde se coloca el pasivo hay gran afluencia de buses, los cuales provocan un estancamiento vehicular, provocando así que los autos ubicados en ese lugar permanentemente estén emanando gases. En el caso de Guajaló, el punto de muestro se ubica cercano a una gasolinera, además de que se encuentra rodeado por el parque industrial del sur de Quito, provocando que haya mayor concentración de benceno en dichos puntos. Hay ciertas estaciones que poseen concentraciones de benceno que superan la normativa por decimales, por lo que su valor se puede ver afectado por la incertidumbre del muestro pasivo.

Además, hay que tomar en cuenta que para los meses de diciembre y enero, hay varias festividades como las fiestas de Quito, Navidad y año nuevo, dónde el tráfico vehicular aumenta. Se queman fuegos pirotécnicos, se lanzan globos de papel, así como muñecos de fin de año, los cuales están conformados por aserrín, el desperdicio de la madera y papel periódico. Para encender éstos muñecos y globos se utiliza generalmente gasolina, por lo que se convierten en una fuente de contaminación antropogénica. Al ser festividades, el aumento de venta de cigarrillo aumenta, el cual es otra fuente importante de benceno que puede afectar al aire ambiente del DMQ. Por este motivo, tanto en los meses de diciembre y enero las concentraciones para los BTEX aumentan exponencialmente versus los otros meses de muestro.

En la Figura 35, se puede observar el gráfico de concentración de benceno anual, dónde la concentración de este contaminante supera la normativa ambiental de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Al comparar estos valores con datos obtenidos en años anteriores, los cuales se pueden observar en la Figura 1 y 2, se observan un incremento notable de la contaminación en el DMQ. A pesar de que han transcurrido únicamente 2 años, la concentración de benceno para el año 2016 supera casi 20 veces a la concentración de benceno del año 2014. Esto demuestra el crecimiento del parque automotor, así como el parque industrial, lo que provoca una contaminación antropogénica continua.

Para asegurar que la cuantificación de benceno es real, se realizó una comparación de las concentraciones de benceno con las concentraciones de ozono troposférico monitoreadas automáticamente por la Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito, valores que se pueden observar en la Figura 36.

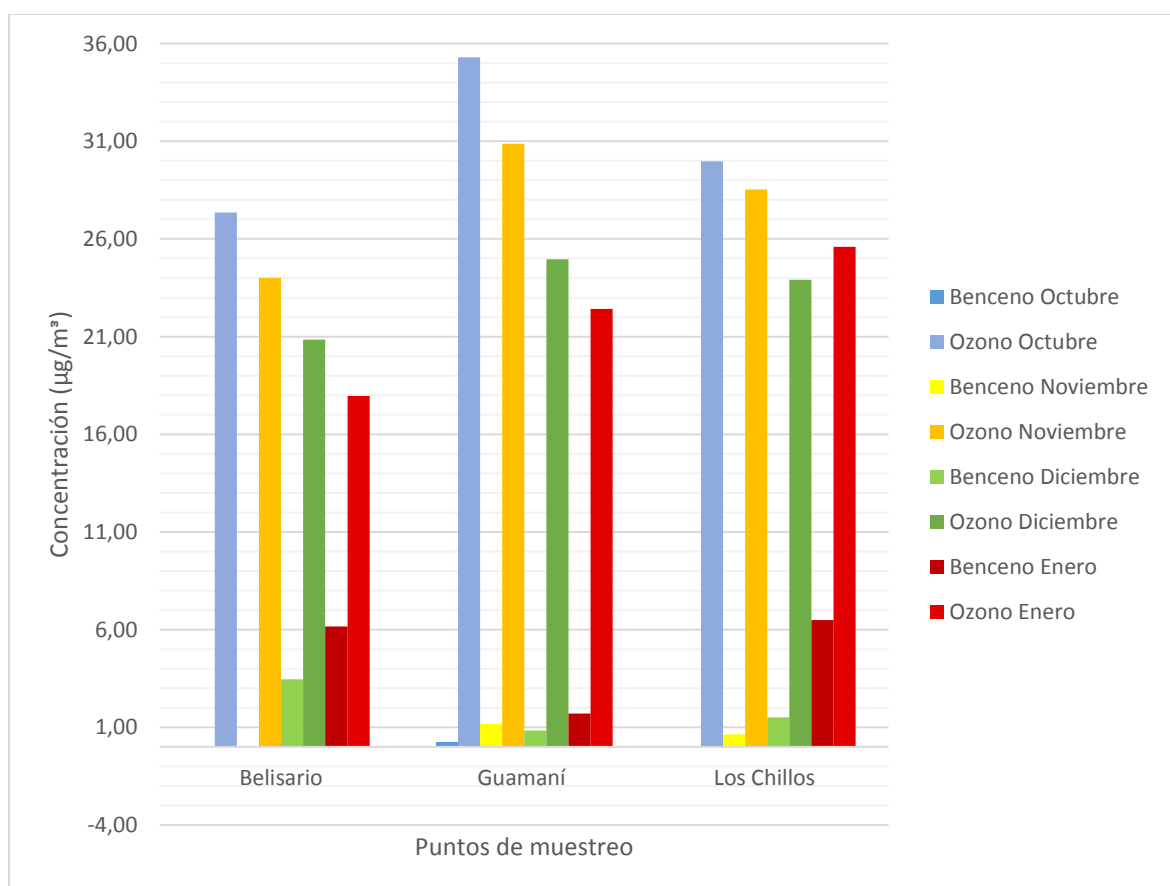


Figura 36. Comparación de benceno y ozono troposférico en tres puntos de muestro durante los 4 meses de monitoreo. Barras de color azul corresponden al mes de octubre,

las de color amarillo al mes de noviembre, las de color verde al mes de diciembre y las de color rojo al mes de enero.

En la Figura 36, se puede observar que a medida que aumenta la concentración de benceno, el ozono troposférico tiende a disminuir. Esto se debe al principio de Le Chatelier, el cual establece que si un sistema se ve sujeto a cambios de condiciones, este se desplazará hacia una nueva posición con el fin de contrarrestar el efecto que lo perturbó y así recuperar el equilibrio. Esto demuestra que la reacción de formación de ozono troposférico a partir de hidrocarburos aromáticos sí se produce, sin embargo es una reacción que necesita tiempo y radiación solar. Por este motivo, se realizó el análisis de la relación que existe entre la concentración del benceno con la temperatura y el benceno con la radiación solar, esto se muestra en las Figuras 37 y 38.

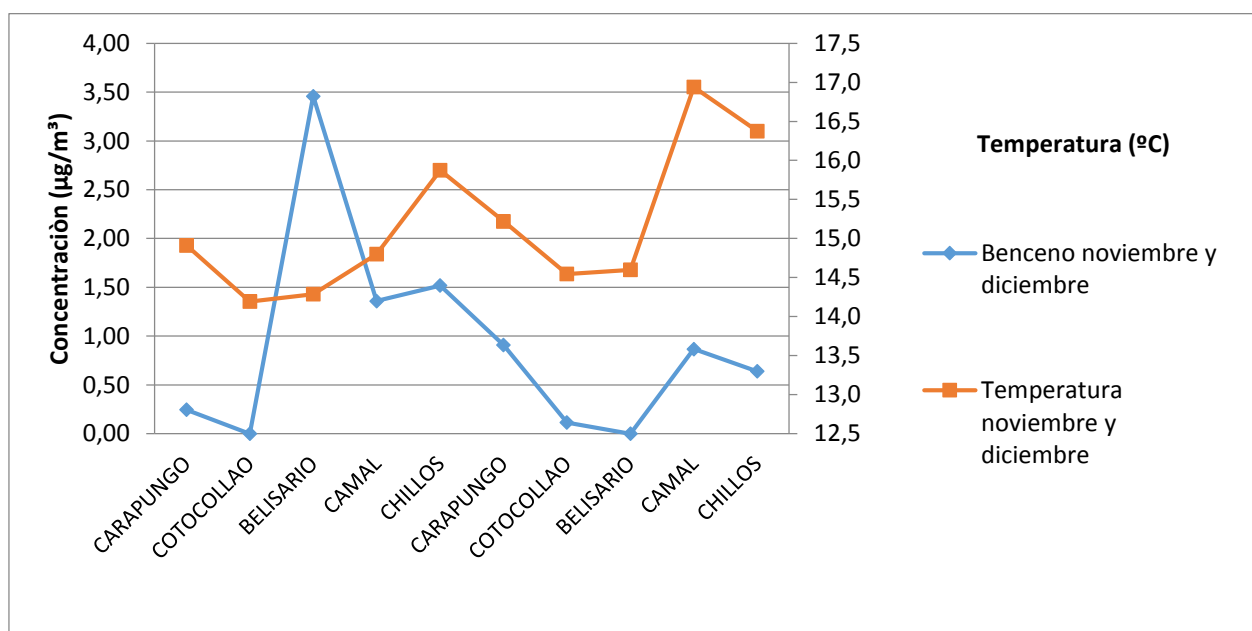


Figura 37. Comparación de la concentración de benceno con la temperatura en los meses de noviembre y diciembre de 2016. En el eje Y izquierdo la concentración de benceno en los meses noviembre y diciembre, en el eje Y derecho la temperatura. Línea azul, tendencia de la concentración de benceno en los meses de noviembre y diciembre, línea naranja tendencia de la temperatura durante los mismos meses.

En la Figura 37 se puede observar la relación que hay entre la temperatura con la concentración de benceno, la cual demuestra que a medida que aumenta la temperatura, la

concentración de benceno también lo hace, por lo que se concluye que se produce un efecto evaporativo de los BTEX, esto puede tener relación con las gasolineras de Quito. Las gasolineras colocan gasolina extra en los autos, lo que provoca que la gasolina se riegue y los contaminantes se evaporen al entrar en contacto con la temperatura. Además, debido a la afluencia de vehículos en las gasolineras, la gasolina tiende a gotear de las mangueras, provocando un aumento en la contaminación. Por otra parte, en el DMQ se tiende a utilizar con mayor frecuencia la gasolina extra, la que posee una concentración más alta de benceno y tolueno.

Para verificar la reacción de formación de ozono troposférico con la presencia de hidrocarburos aromáticos, es decir que la concentración de benceno disminuye en la presencia de ozono, se realizó una comparación de las concentraciones de benceno con la radiación solar, ya que éste es el catalizador para la formación de ozono troposférico, como se puede observar en las ecuaciones (1.12) y (1.18).

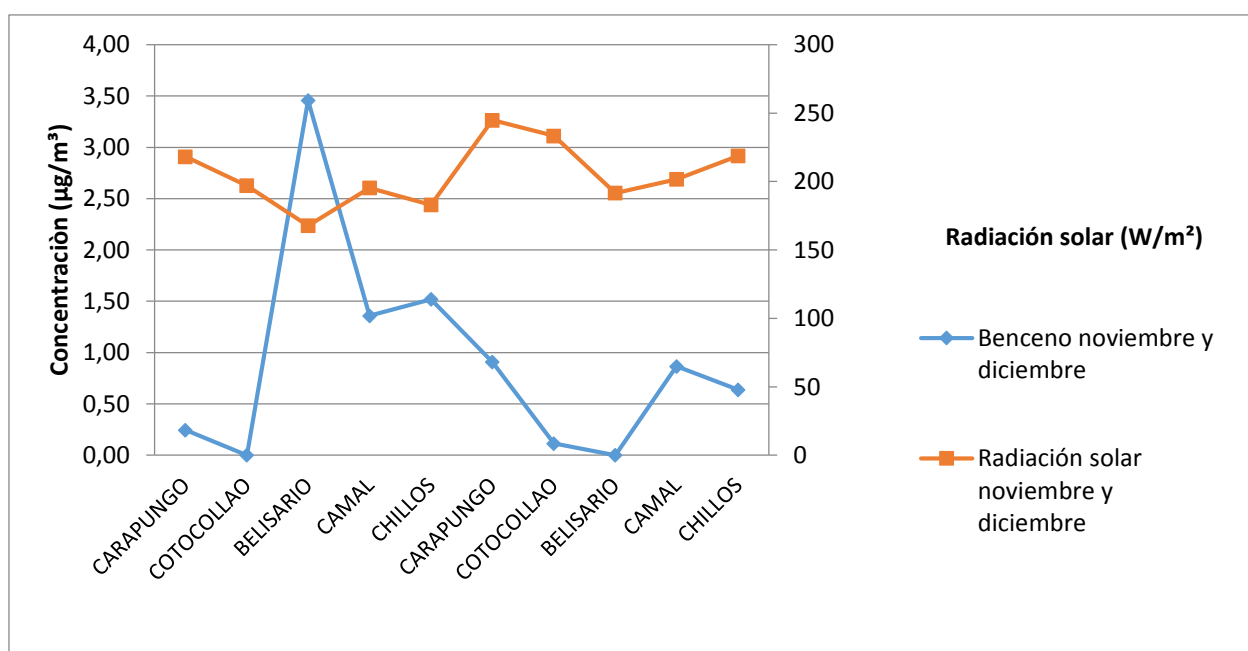


Figura 38. Comparación de la concentración de benceno con la radiación solar en los meses de noviembre y diciembre de 2016. En el eje Y izquierdo la concentración de benceno en los meses noviembre y diciembre, en el eje Y derecho la radiación solar. Línea azul, tendencia de la concentración de benceno en los meses de noviembre y diciembre, línea naranja tendencia de la radiación solar durante los mismos meses.

En la Figura 38, se puede observar que a mayor radiación solar, la concentración de benceno disminuye, lo que supone que el benceno ha sido consumido para dar la formación de ozono troposférico. Esto permite observar la relación que presenta el benceno con la radiación solar así como con la producción de ozono troposférico.

Hay que tomar en consideración que en la Figura 37 y 38, hay un dato atípico correspondiente a Belisario el cual presenta un pico de concentración de benceno, pero al retirar el dato, la tendencia general que se produce en los meses de noviembre y diciembre de 2016 continua. El valor atípico puede deberse a que el punto de muestreo se ubica en el Colegio San Gabriel, dónde se pueden realizar ciertas actividades con pinturas o materiales que contengan dichos analitos. La Figura 37 demuestra que la concentración de benceno aumenta con la temperatura, sin embargo no es la única fuente de contaminación. Esto se comprueba con las Figuras 31, 32, 33 y 34, dónde se observa que las concentraciones de benceno aumentan en los puntos donde hay alta afluencia vehicular y en los meses donde hay festividades, lo que demuestra que además de ser una contaminación evaporativa, también se produce una contaminación por la combustión incompleta de la gasolina utilizada.

De todos los hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno, se tomó especial consideración al benceno, ya que éste es el compuesto que está normado con un valor de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor establecido al realizar un promedio anual. Por esta razón, se ha calculado un promedio anual de benceno tomando los 4 meses de muestreo, dónde se puede observar que las estaciones que incumplirían con la normativa son: Jipijapa, Cotocollao, Tumbaco, Basílica, Chillogallo, Lloa, La Ecuatoriana, Guajaló y La Marín. Sin embargo, para las estaciones de Lloa, La Ecuatoriana, Guajaló y La Marín se obtuvieron valores solo en el mes de enero de 2017, por lo que el promedio no es real. A pesar de esto, puede ser que los otros meses obtengan valores bajos, pero al tener uno alto, éste sí afecta al promedio anual, por lo que habría que buscar medidas para reducir las concentraciones de benceno en estos puntos de muestreo.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La elección de hexano como solvente y la optimización de las condiciones cromatográficas para la extracción de BTEX en aire ambiente permitió reducir la presencia de interferencias y la identificación de los 5 compuestos de interés, benceno, tolueno, etilbenceno, *m/p*-xileno y *o*-xileno para su posterior cuantificación.
- Se estableció que el tiempo de extracción óptimo para BTEX fue de 20 minutos, lo que permitió evitar la pérdida de muestra y la subestimación de los BTEX en el aire del DMQ.
- Se determinó que el porcentaje de recuperación para el análisis de BTEX en aire ambiente por cromatografía de gases se encuentra entre el 89 y 111 %, tomando en cuenta que las concentraciones iniciales son las que aportan mayor incertidumbre y error.
- Se determinó que el método de muestreo pasivo posee un cociente de variación de repetibilidad mayor al 50 %, demostrando la alta variabilidad que presenta el método por la dificultad de controlar ciertas variables y manejar la matriz aire, la cual presenta bastante inestabilidad.
- La precisión replicada del método superó el 25% establecido en el método de referencia EPA-TO-15, lo que demostró que el muestreo pasivo es inestable porque no se puede controlar que los dos muestreadores poseen un mismo flujo de aire, por ende de adsorción.
- El límite de detección para los BTEX se encuentra en un rango de 0,038 mg/L y 0,071 mg/L, mientras que el límite de cuantificación está entre 0,115 mg/L y 0,217 mg/L.
- El rango de concentración promedio encontrado durante los meses de octubre de 2016 a enero de 2017 en el DMQ para benceno fue de 0,21 – 41,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para tolueno fue de 0,97- 75,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para etilbenceno de 0,04 – 3,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para *m/p*-xileno de 0,19 – 19,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y para *o*-xileno fue de 0,08 -10,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; donde el benceno es el único compuesto normado según la Comisión Europea en 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo que hay promedios anuales que sobrepasaron la normativa.

- Los puntos de muestreo que sobrepasaron la normativa ambiental fueron Jipijapa, Cotocollao, Tumbaco, Basílica, Chillogallo, Lloa, La Marín, Guajaló y La Ecuatoriana, esto se debe a la congestión vehicular que existe en estos puntos y la existencia de gasolineras cercanas que provocan un aumento en los contaminantes.
- El aumento de la concentración de benceno en el mes de diciembre y enero se debe a los días festivos que se presentan, como fiestas de Quito, Navidad, y Año Nuevo, porque en estas fiestas para quemar muñecos y globos de papel se utiliza gasolina, aportando al incremento de contaminantes, además el consumo de cigarrillo en reuniones sociales también aumenta, contribuyendo benceno al aire ambiente.
- La concentración de benceno se ve relacionada con la temperatura, lo que demuestra que el contaminante se va evaporando a medida que aumenta la temperatura.
- La relación del benceno con la radiación solar es inversa, así como con la concentración de ozono troposférico, lo que demuestra que a mayor radiación solar la concentración de benceno disminuye, porque se da lugar a la formación de ozono troposférico.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda el monitoreo de BTEX en el periodo de junio a setiembre para comprobar que la concentración de estos contaminantes disminuye por efecto de la radiación solar que existe en los meses de verano.
- Se recomienda muestrear más tiempo en los puntos de La Ecuatoriana, Lloa, Guajaló y La Marín para asegurar que el promedio anual se mantienen alto o el aumento en la concentración de benceno es un caso específico para los meses de diciembre y enero.
- Para la validación del método en linealidad se recomienda comprobar que las curvas de calibración cumplan con los criterios de aceptación establecidos en un material de referencia certificado para asegurar una correcta cuantificación de los mismos.
- Se recomienda optimizar el almacenamiento y preparación de los pasivos muestreadores con el fin de disminuir la concentración inicial de los contaminantes,

de manera que los valores para las muestras siempre tiendan a dar valores positivos, es decir que la concentración del blanco sea menor al de la muestra.

- Se recomienda calcular la tasa de colecta tomando en cuenta la longitud y área del muestreador pasivo utilizado en esta disertación.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia de Protección Ambiental (EPA a). (1999). *Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Estados Unidos de Norteamérica.
- Agencia de Protección Ambiental (EPA b). (1999) *Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*. Estados Unidos de Norteamérica.
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norteamérica (EPA). (2011). *Summary of Results for the 2011 National Scale Assessment*. Recuperado de: <https://www.epa.gov/national-air-toxics-assessment/2011-nata-assessment-results>
- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA). (2014). *Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods*. Estados Unidos de Norteamérica.
- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA). (2016). *TRI-Listed Chemicals | Toxics Release Inventory (TRI) Program*. Recuperado de <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-listed-chemicalsE>
- Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). (2010). *Public Health Statement Ethylbenzene*. Atlanta: Department of Health and Human Services. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=381&tid=66>
- Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). (2015). *Public Health Statement Toluene*. Atlanta: Department of Health and Human Services. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=159&tid=29>
- Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). (2017). *Public Health Statement Xylene*. Atlanta: Department of Health and Human Services. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=293&tid=53>
- Asecal Internacional, (2013). *Validación de métodos de ensayo*. Quito, pp.22-24.
- Asociación Española de Abastecimiento de agua y Saneamiento (AEAS). (2012). *Guía para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo de aguas. Parte II Criterios para la*

validación de los métodos de ensayos físico-químicos y microbiológicos. España: Asociación Española de Abastecimiento de agua y Saneamiento.

Centro Nacional de Metrología. (2012). *Vocabulario Internacional de Metrología, Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados* (3rd ed., p. 40). Recuperado de: <http://www.cenam.mx/paginas/vim.aspx>

Cerón, J., Kahl, J., Lara, R., Romero, C. y Chuken, U. (2014). Diurnal and seasonal variation of BTEX in the air of Monterrey, Mexico: preliminary study of sources and photochemical ozone pollution. *Air Qual Atmos Health*, 8, 469-482. doi: 10.1007/s11869-014-0296-1

Comisión Europea. (2016). Air Quality Standards. Recuperado de: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>

Dávila Fiallos, P. (2015). *Determinación de sodio, potasio, hierro, cinc y calcio en tres leguminosas: garbanzo, soya y maní, por espectrofotometría de absorción atómica de llama* (Disertación de pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.

Delgado Saborit, J. (2005). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea* (Disertación de doctorado). Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, España.

Dirección de alimentación y Nutrición, Oficina Regional de la FAO para América Latina y Caribe. (1997). Calidad de métodos analíticos. En Vinagre, J (Eds). *Producción y manejo de datos de composición química de alimentos en nutrición*. (pp. 342-347). Santiago: Instituto de Nutrición y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Chile.

Godoi, A., Sawada, E., Marchi M., Grieken, R. y Godoi, R. (2009). Determination of BTEX by GC-MS in air offset printing plants: comparison between conventional and ecological inks. *Water Air Soil Pollut : Focus*, 9, 163-169. doi: 10.1007/s1267-009-9219-9

Instituto de Salud Pública. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos"* (1ra ed., pp. 32,33,42,43). Santiago de Chile. Recuperada de: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%20de%20validaci%20de%20m%C3%A9todos%20de%20medici%C3%B3n.pdf

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (2013) *Compuestos orgánicos volátiles: determinación por captación en tubos multilecho y análisis DT-CG-EM*. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/21016/ntp-978.pdf>
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Distrito Federal México: Reverté, S.A.
- Marcillo, A. (2010). *Desarrollo de una técnica de muestreo pasivo y análisis por HPLC (UV-VIS) para la determinación de aldehídos en aire del Distrito Metropolitano de Quito* (Disertación de pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Masters, G. (2008). *Introducción a la ingeniería medioambiental*. Madrid: Pearson Educación S.A.
- Ministerio del Ambiente del Ecuador (MAE). (2009). *Norma de calidad del aire ambiente*. Recuperado de: <https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/6078/47/LIBRO%20VI%20Anexo%204%20Calidad%20de%20aire.pdf>
- Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN). (2006). *Cromatografía de gases*. Recuperado de: <http://www.mncn.csic.es/index.jsp?seccion=1325&id=2011071211330001&activo=12#>
- Organización Internacional del Trabajo (OIT). (2001). *Hidrocarburos aromáticos*. Enciclopedia de la Salud y Seguridad en el Trabajo de la Organización Internacional del Trabajo, volumen 104, 282-289. Recuperado de: <http://www.ilo.org/global/lang-es/index.htm>
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2010). *Exposure to benzene: A major public health concern*. Suiza. Recuperado de http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/benzene/en/
- Ramírez, V. (2012). *Cuantificación de compuestos aromáticos (BTEX) en las emisiones gaseosas de fuentes móviles terrestres de gasolina en el Distrito Metropolitano de Quito* (Disertación de pregrado). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Sánchez, J. y Alcántara, A. (2008). *Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente*. Madrid.
- Secretaría de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito (SADMQ). (2015). *Informe de calidad del aire del Distrito Metropolitano de Quito 2014*. Recuperado de: http://www.quitoambiente.gob.ec/ambiente/images/Secretaria_Ambiente/red_monitoreo/informacion/iqca

- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-123-ECOL-1998, que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos*. Recuperado de <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1282/1/nom-123-semarnat-1998.pdf>
- Secretaría de Salud. (2011). *Comisión de control analítico y aplicación de cobertura*. Barcelona, España.
- Skoog, D., Holler, J., y Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. 6ta. Edición. Distrito Federal México: Cengage Learning.
- Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). (2004) *Harmonised Guidelines for the in-house validation of methods of analysis (technical report)*. Budapest. Recuperado de <https://www.eurachem.org/index.php/publications/mnu-rdlst/130-rdl-validation>
- Vernier, J. (1998). *El medio Ambiente*. México: Publicaciones Cruz O., S.A.
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica*. 7ma Edición. Naucalpan de Juárez: Pearson.
- Wang, F., Costabile, F., Liu F., Hong, W., Fang, D. y Allegrini, I. (2009). Ambient BTX measurements in Suzhou, China. *Environ Monit Assess*, 168, 21-31. doi: 10.1007/s10661-009-1088-1

ANEXO 1.

**CONCENTRACIONES DE BENCENO Y TOLUENO EN BLANCOS
MENSUALES OBTENIDOS AL VARIAR EL TIEMPO DE AGITACIÓN
EN BAÑO ULTRASONIDO**

		Benceno			Tolueno			
		#	Abs	Conc. (mg/L)	Promedio (mg/L)	Abs	Conc. (mg/L)	Promedio (mg/L)
NOV	B20	1	5915	0,189	0,229	13990	1,100	1,157
		2	6220	0,216		15109	1,192	
		3	6961	0,281		14971	1,181	
	B15	1	5275	0,132	0,125	14373	1,131	1,083
		2	5824	0,181		14744	1,162	
		3	4465	0,061		12243	0,955	
	B10	1	5380	0,142	0,122	13240	1,038	1,033
		2	4543	0,067		12833	1,004	
		3	5568	0,158		13457	1,056	
DIC	B20	1	6463	0,237	0,268	19251	1,534	1,557
		2	8858	0,449		22343	1,789	
		3	5110	0,118		17011	1,349	
	B15	1	6591	0,249	0,217	19369	1,544	1,520
		2	6541	0,244		18930	1,508	
		3	5548	0,156		18957	1,510	
	B10	1	6553	0,245	0,202	16508	1,308	1,334
		2	5279	0,133		16952	1,344	
		3	6345	0,227		17029	1,351	
ENE	B20	1	46130	3,748	0,348	11118	0,863	0,995
		2	5852	0,183		12364	0,965	
		3	9567	0,512		13073	1,024	
	B15	1	6753	0,263	0,212	14570	1,148	1,077
		2	34908	2,755		1117	0,037	
		3	5597	0,161		12851	1,006	
	B10	1	40672	3,265	0,098	-	-	0,977
		2	5075	0,115		11506	0,895	
		3	4692	0,081		13496	1,059	

ANEXO 2

**PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN POR PUNTO DE CALIBRACIÓN
EN LAS 6 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CADA ANALITO**

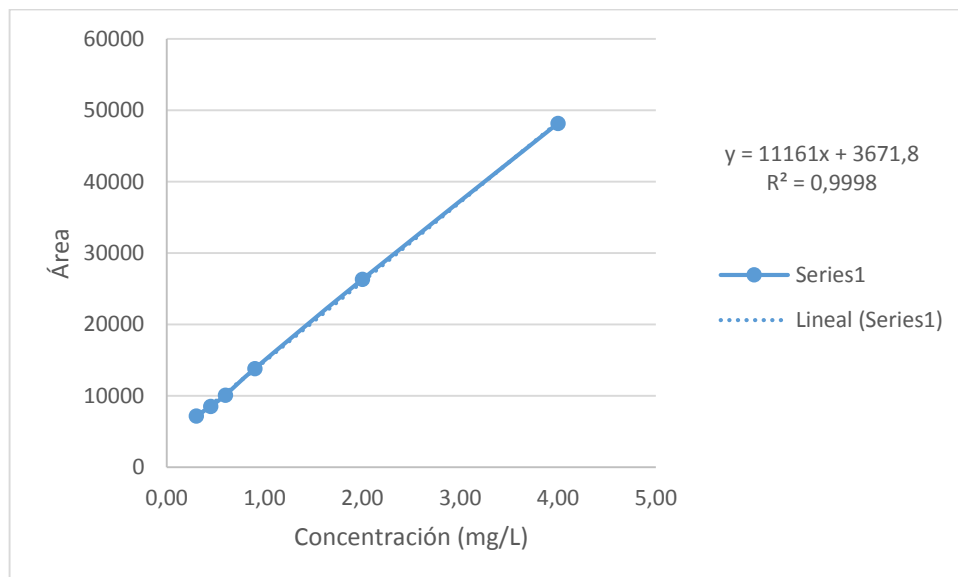
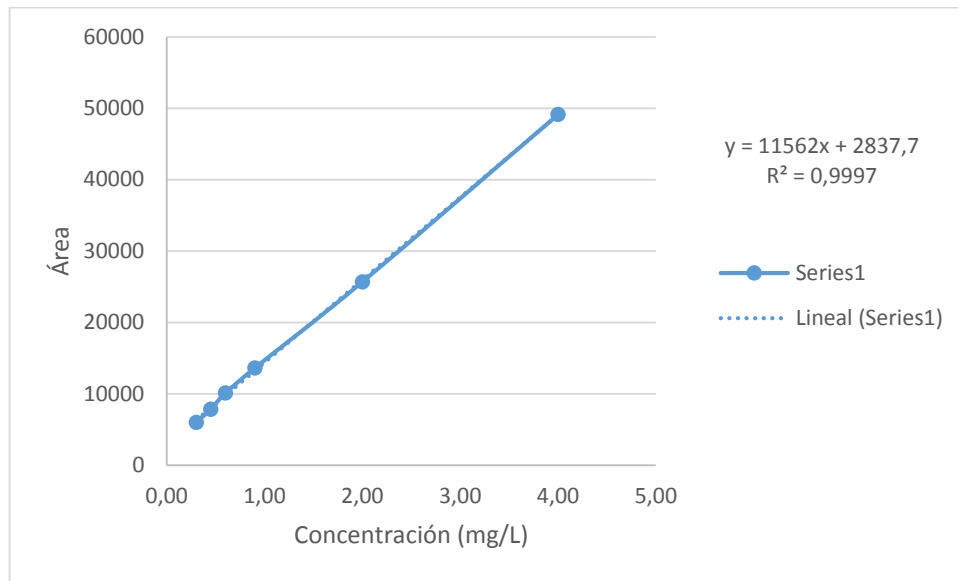
	Benceno				Tolueno			
	Conc.(mg/L)	Área	Conc. T (mg/L)	%R	Conc. (mg/L)	Área	Conc. T (mg/L)	%R
1	0,30	6025	0,28	91,89	0,30	3540	0,28	94,73
	0,45	7837	0,43	96,08	0,45	5356	0,43	96,53
	0,60	10112	0,63	104,86	0,60	7927	0,65	107,83
	0,90	13618	0,93	103,60	0,90	11097	0,91	101,02
	2,00	25691	1,98	98,83	2,00	23838	1,96	98,14
	4,00	49131	4,00	100,10	4,00	48619	4,01	100,31
2	0,30	7157	0,31	104,09	0,30	3529	0,27	91,50
	0,45	8528	0,44	96,69	0,45	5554	0,44	97,95
	0,60	10112	0,58	96,17	0,60	7927	0,64	105,93
	0,90	13812	0,91	100,95	0,90	11072	0,89	99,31
	2,00	26323	2,03	101,48	2,00	24698	2,01	100,63
	4,00	48176	3,99	99,69	4,00	48814	3,99	99,82
3	0,30	6817	0,27	89,79	0,30	3651	0,31	102,57
	0,45	8684	0,44	98,05	0,45	5030	0,42	92,97
	0,60	10439	0,60	100,46	0,60	7112	0,59	97,58
	0,90	13934	0,92	102,72	0,90	11364	0,93	102,96
	2,00	25939	2,03	101,48	2,00	25054	2,03	101,26
	4,00	47157	3,98	99,56	4,00	49494	3,99	99,66
4	0,30	5320	0,32	106,51	0,30	2950	0,28	93,52
	0,45	6873	0,45	100,76	0,45	5138	0,46	102,49
	0,60	8284	0,58	95,85	0,60	6986	0,61	102,29
	0,90	12460	0,94	103,91	0,90	10322	0,89	98,80
	2,00	24180	1,95	97,28	2,00	23891	2,01	100,47
	4,00	48252	4,02	100,53	4,00	47951	4,00	99,90
5	0,30	6534	0,31	104,18	0,30	3359	0,27	90,10
	0,45	8164	0,46	101,98	0,45	5255	0,44	98,72
	0,60	9668	0,59	98,99	0,60	6823	0,59	98,02
	0,90	13265	0,92	101,88	0,90	10306	0,91	100,85
	2,00	24717	1,95	97,26	2,00	23013	2,07	103,68
	4,00	47855	4,02	100,57	4,00	43642	3,97	99,15
6	0,30	6238	0,31	104,73	0,30	3564	0,30	99,10
	0,45	7937	0,47	103,54	0,45	5401	0,45	99,36
	0,60	9443	0,60	100,07	0,60	7346	0,61	100,96
	0,90	12359	0,86	95,64	0,90	10811	0,89	98,71
	2,00	25179	2,01	100,28	2,00	24666	2,02	100,92
	4,00	47549	4,00	100,08	4,00	48879	3,99	99,83

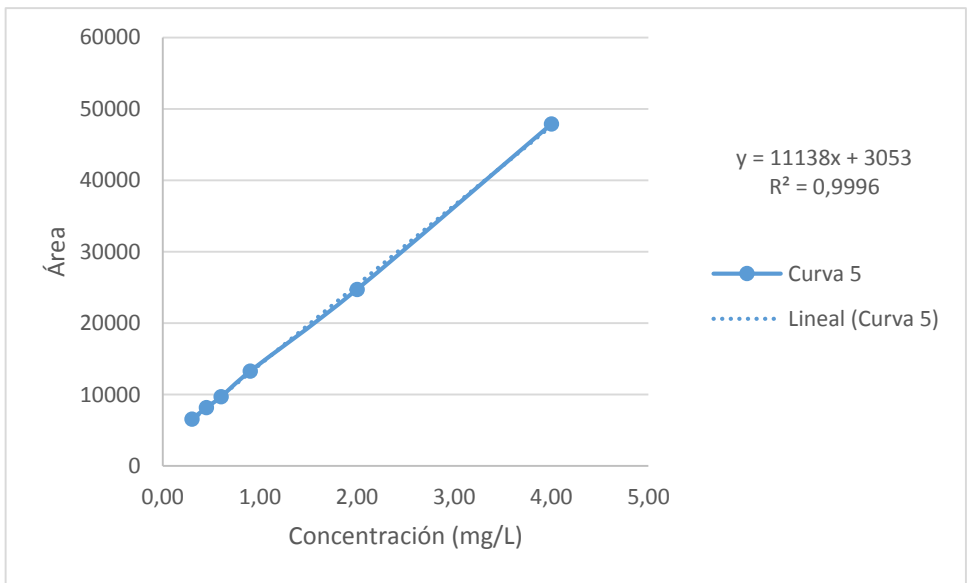
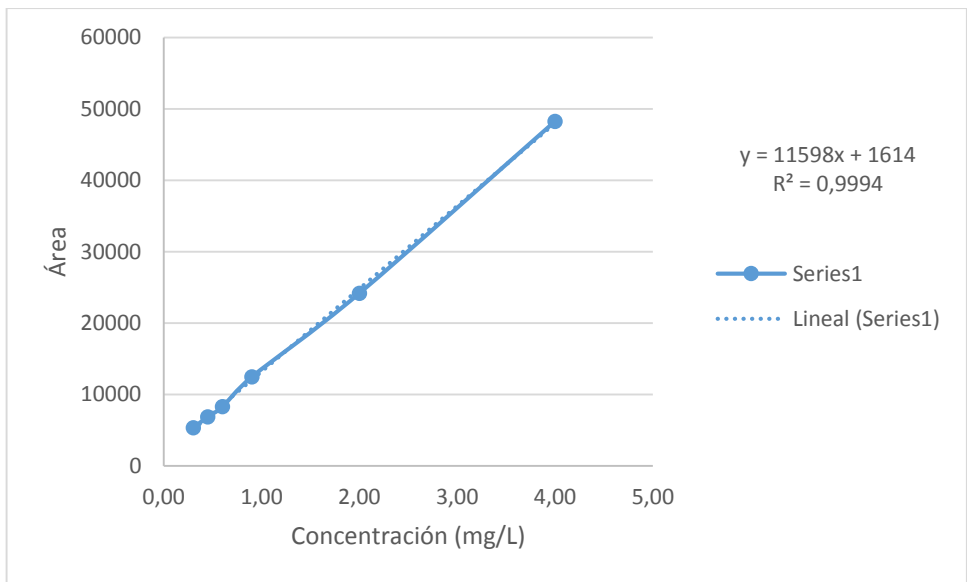
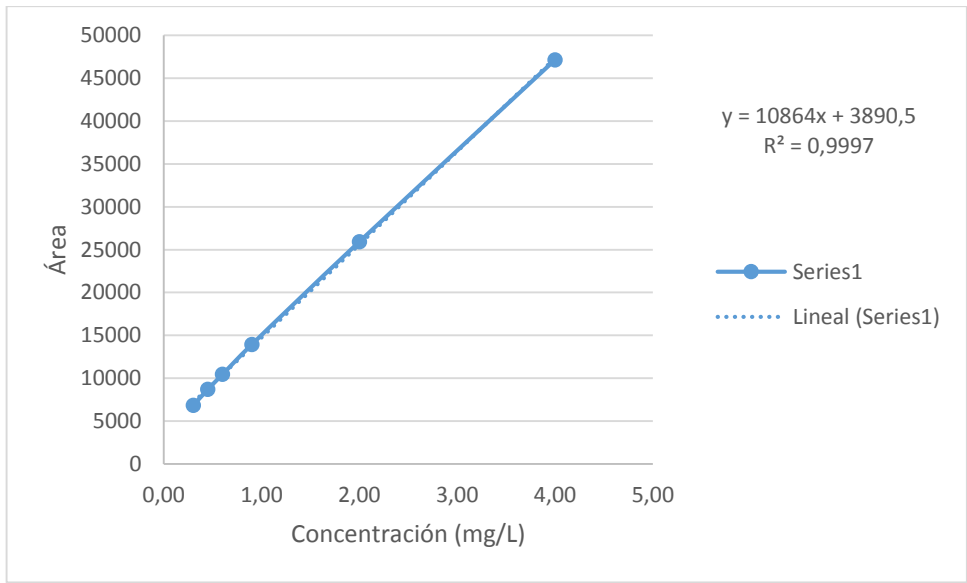
	Etilbenceno				<i>m/p</i> -xileno			
	Conc.(mg/L)	Área	Conc. T (mg/L)	%R	Conc. (mg/L)	Área	Conc. T (mg/L)	%R
1	0,30	3596	0,30	101,32	0,30	8601	0,33	110,19
	0,45	5681	0,46	103,29	0,45	10883	0,41	90,95
	0,60	7337	0,59	98,75	0,60	15207	0,58	97,01
	0,90	11349	0,90	100,22	0,90	23438	0,91	101,22
	2,00	25272	1,98	98,80	2,00	49911	1,97	98,45
	4,00	51648	4,01	100,27	4,00	101121	4,02	100,39
2	0,30	3404	0,28	93,61	0,30	7548	0,30	101,59
	0,45	5635	0,45	100,30	0,45	11187	0,45	99,19
	0,60	7337	0,58	96,91	0,60	15207	0,60	100,45
	0,90	11656	0,91	101,29	0,90	22453	0,88	98,29
	2,00	26506	2,05	102,33	2,00	51559	2,02	100,84
	4,00	51777	3,98	99,45	4,00	102399	3,99	99,87
3	0,30	3728	0,30	99,83	0,30	7754	0,31	104,19
	0,45	5574	0,43	96,63	0,45	11746	0,46	102,26
	0,60	7995	0,61	102,06	0,60	14883	0,58	96,03
	0,90	11884	0,90	99,72	0,90	24213	0,92	102,36
	2,00	27066	2,01	100,54	2,00	52475	1,97	98,32
	4,00	54129	4,00	99,88	4,00	107837	4,01	100,34
4	0,30	3613	0,31	102,63	0,30	7018	0,31	103,90
	0,45	5333	0,44	98,59	0,45	10611	0,45	100,36
	0,60	7249	0,59	99,16	0,60	14572	0,61	100,97
	0,90	11149	0,90	100,31	0,90	21958	0,89	99,27
	2,00	25058	2,00	100,04	2,00	49759	1,98	98,79
	4,00	50378	4,00	100,00	4,00	102045	4,01	100,29
5	0,30	3938	0,33	108,80	0,30	8030	0,33	108,49
	0,45	5657	0,46	102,71	0,45	10742	0,43	96,30
	0,60	7019	0,57	94,97	0,60	15230	0,61	101,98
	0,90	11257	0,90	100,52	0,90	22185	0,89	98,73
	2,00	24785	1,97	98,68	2,00	49622	1,98	99,00
	4,00	50602	4,01	100,33	4,00	100672	4,01	100,27
6	0,30	3433	0,29	95,62	0,30	8427	0,33	109,95
	0,45	5620	0,45	100,78	0,45	11047	0,43	95,74
	0,60	7592	0,60	100,63	0,60	15232	0,59	98,69
	0,90	11351	0,89	98,92	0,90	23038	0,89	99,22
	2,00	26265	2,03	101,34	2,00	51839	2,00	100,15
	4,00	52013	3,99	99,72	4,00	103679	4,00	100,03

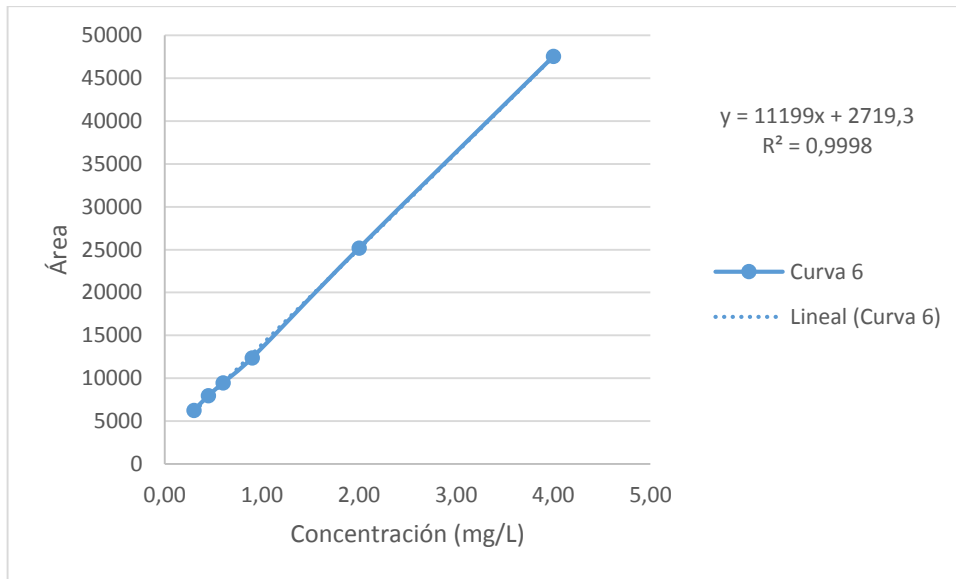
<i>o</i> -xileno				
	Conc. (mg/L)	Área	Conc. T (mg/L)	%R
1	0,30	3466	0,31	103,07
	0,45	5313	0,45	100,27
	0,60	7132	0,59	98,52
	0,90	11174	0,90	100,21
	2,00	25364	1,99	99,65
	4,00	51512	4,00	100,09
2	0,30	3718	0,31	102,59
	0,45	5522	0,45	99,25
	0,60	7132	0,57	95,09
	0,90	11572	0,91	101,37
	2,00	25993	2,02	101,12
	4,00	51554	3,99	99,75
3	0,30	3382	0,27	90,55
	0,45	5952	0,46	102,66
	0,60	7920	0,61	101,28
	0,90	12119	0,92	102,06
	2,00	26581	1,99	99,47
	4,00	53746	4,00	100,02
4	0,30	3505	0,31	103,37
	0,45	5055	0,43	95,83
	0,60	7255	0,60	100,53
	0,90	11061	0,90	100,06
	2,00	25236	2,01	100,41
	4,00	50680	4,00	99,92
5	0,30	3758	0,30	98,45
	0,45	5954	0,47	104,23
	0,60	7718	0,61	101,42
	0,90	11326	0,89	99,32
	2,00	24932	1,97	98,49
	4,00	50772	4,01	100,33
6	0,30	3253	0,28	92,84
	0,45	5688	0,46	102,97
	0,60	7658	0,61	102,15
	0,90	11349	0,89	99,24
	2,00	25991	2,00	100,23
	4,00	52241	4,00	99,93

ANEXO 3.

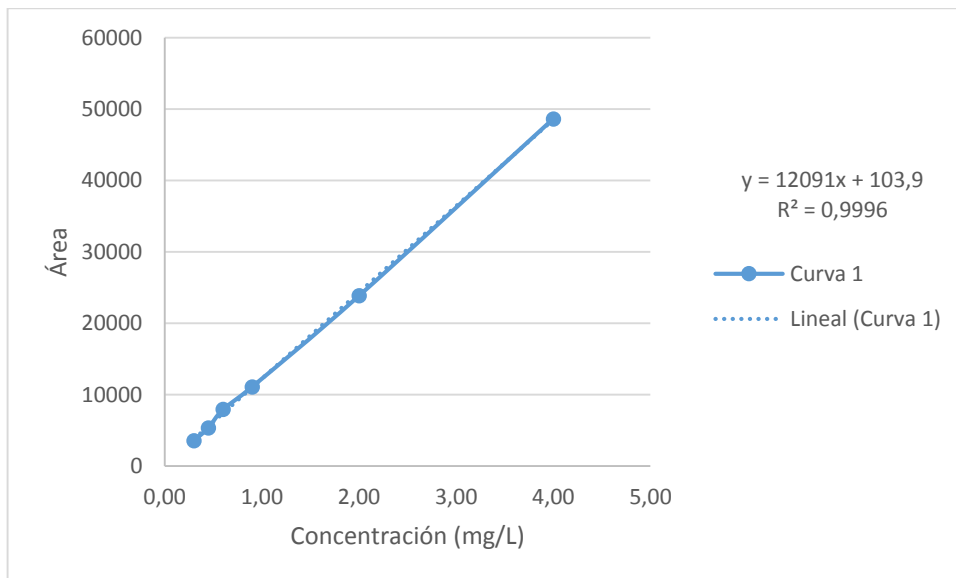
**CURVAS DE CALIBRACIÓN DE BENCENO, TOLUENO,
ETILBENCENO, *m/p*-XILENO Y *o*-XILENO**

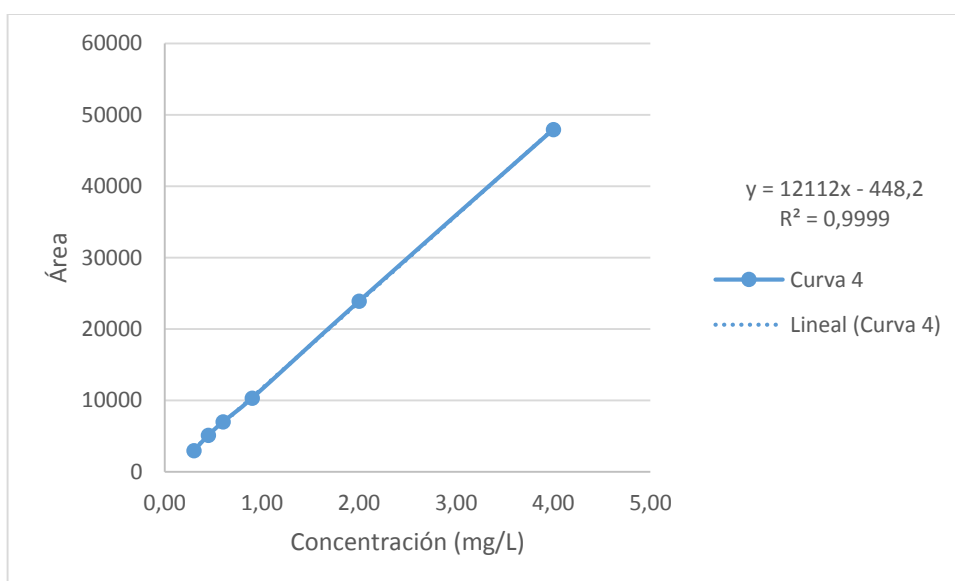
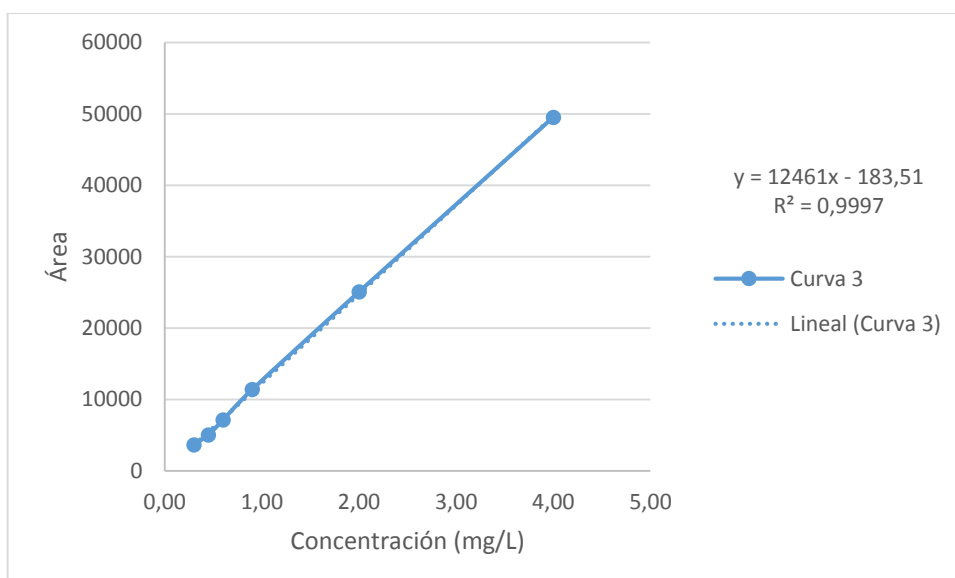
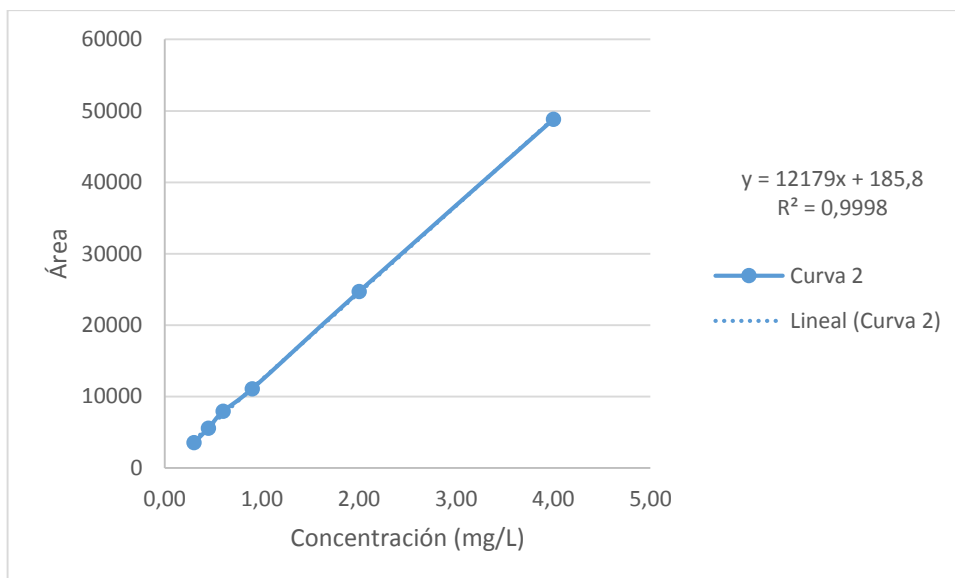
BENCENO

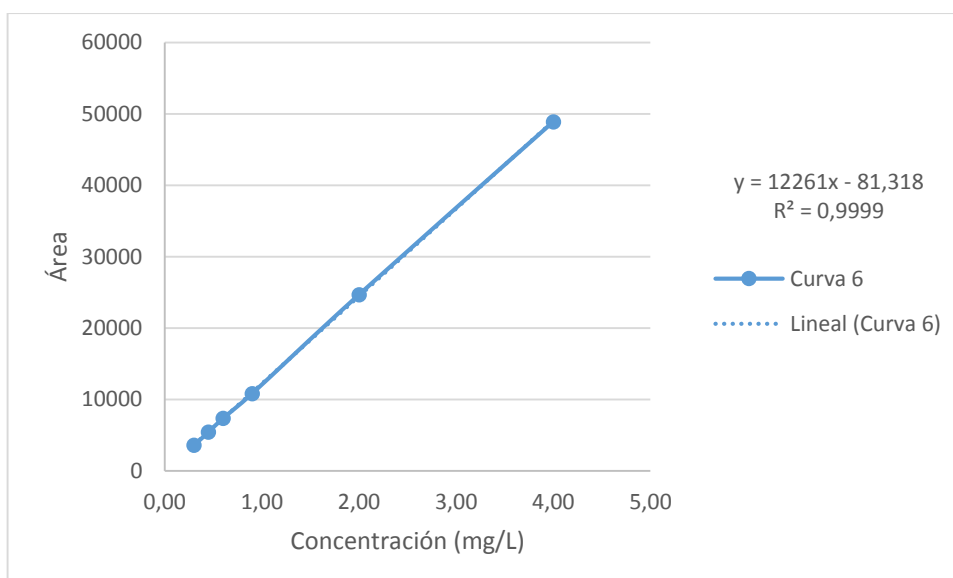
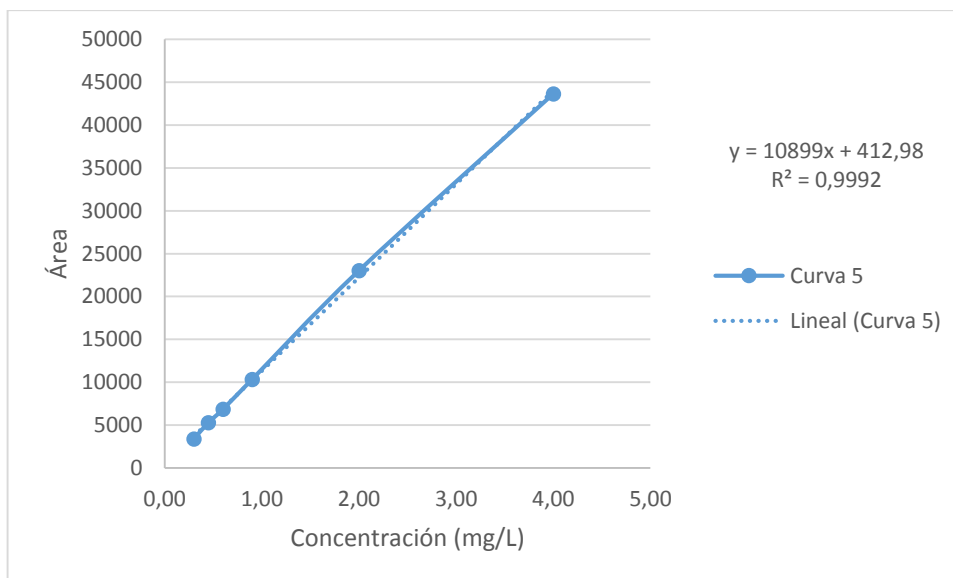


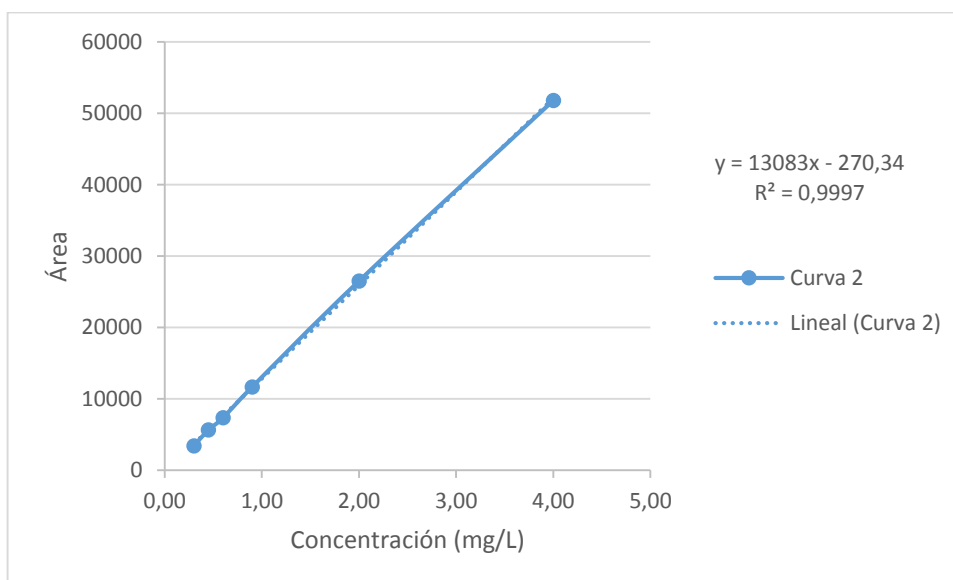
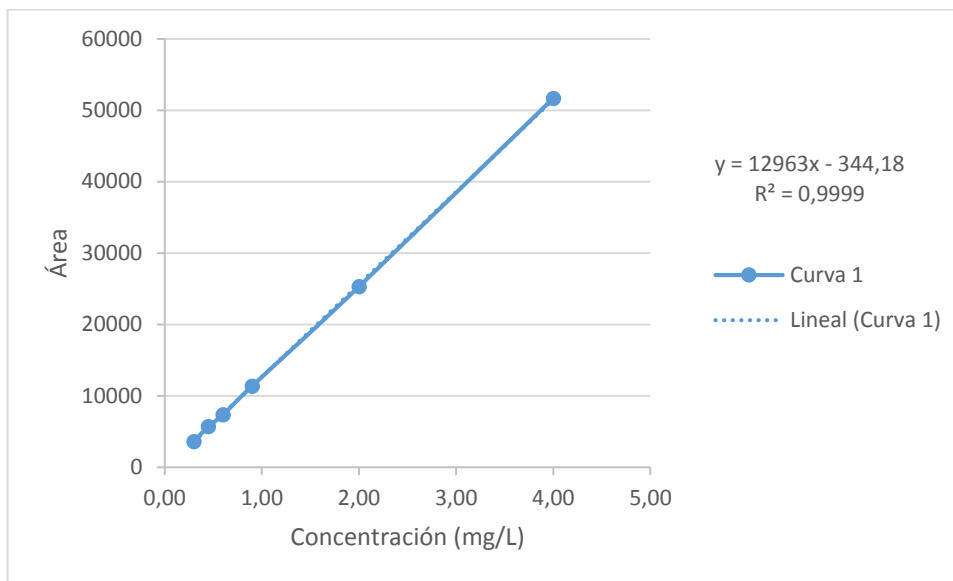


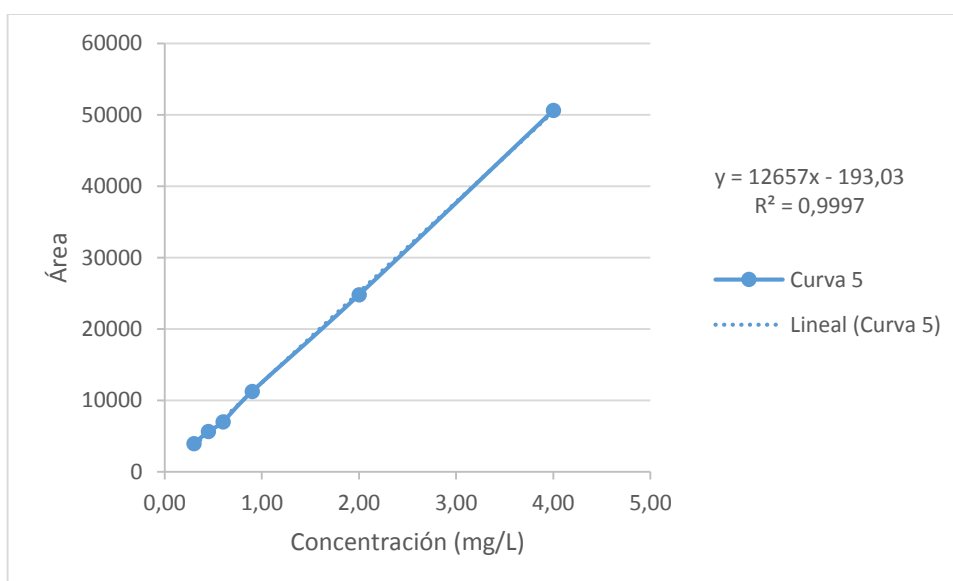
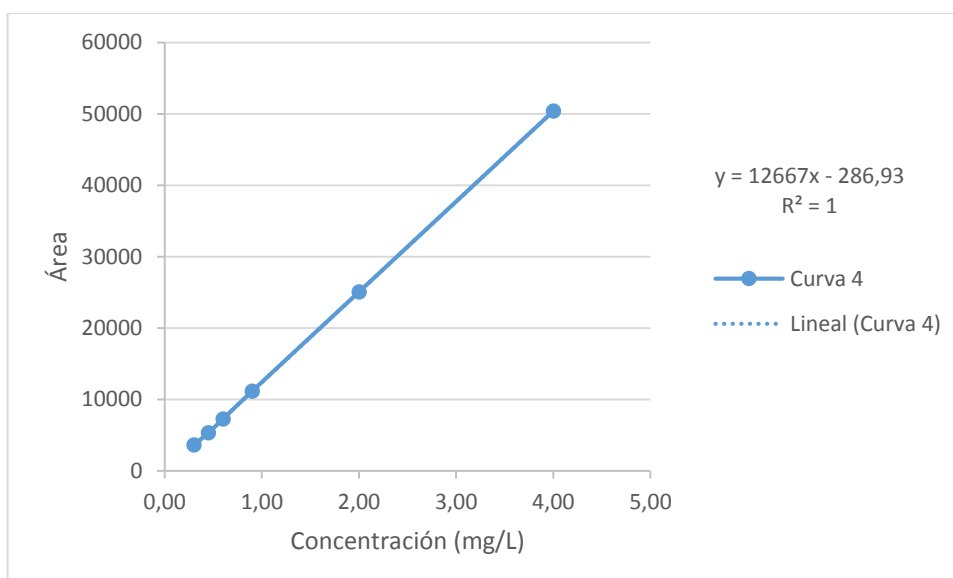
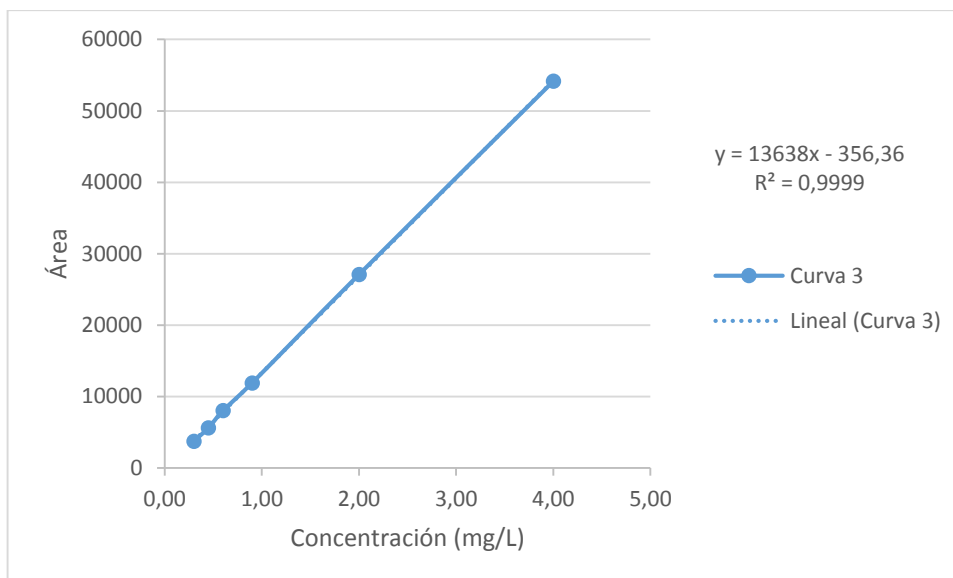
TOLUENO

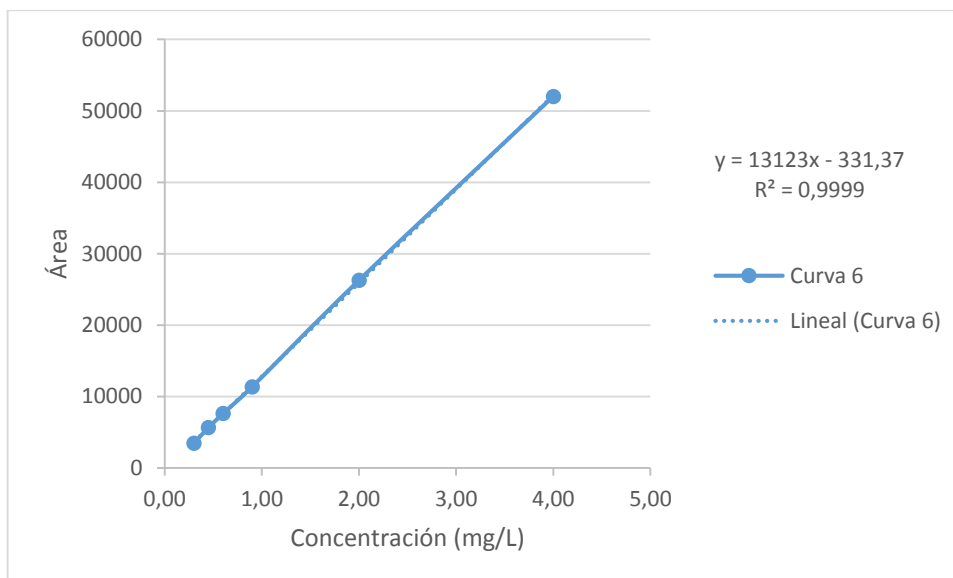




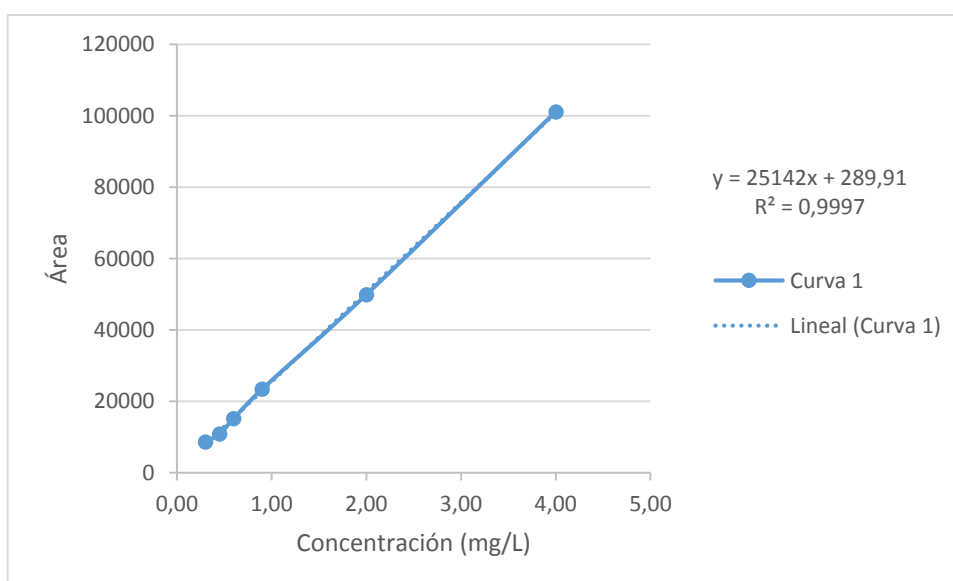


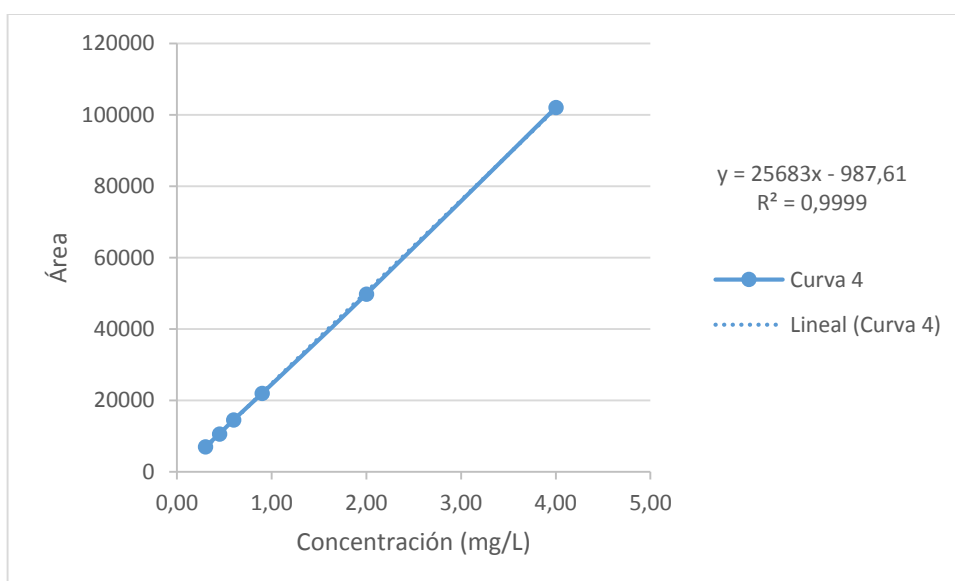
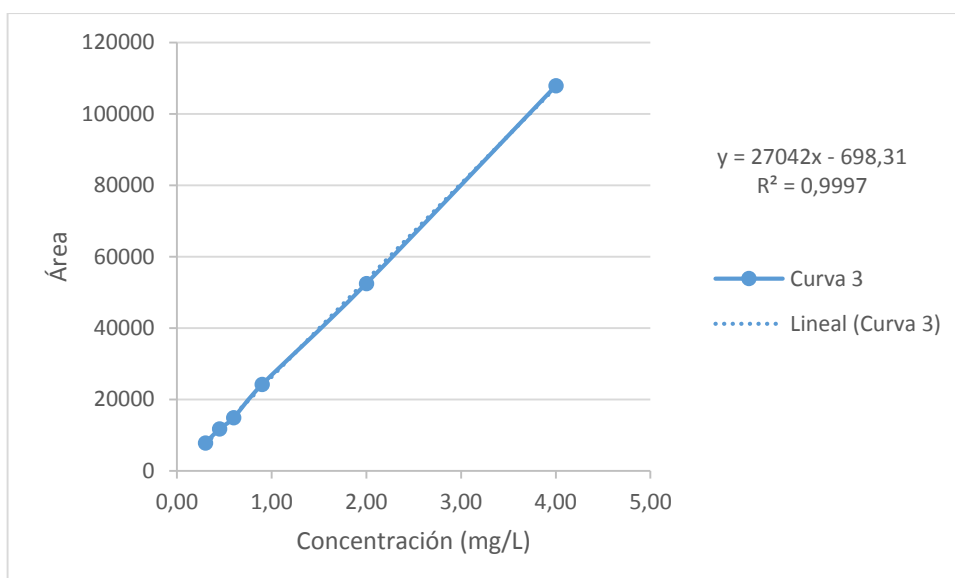
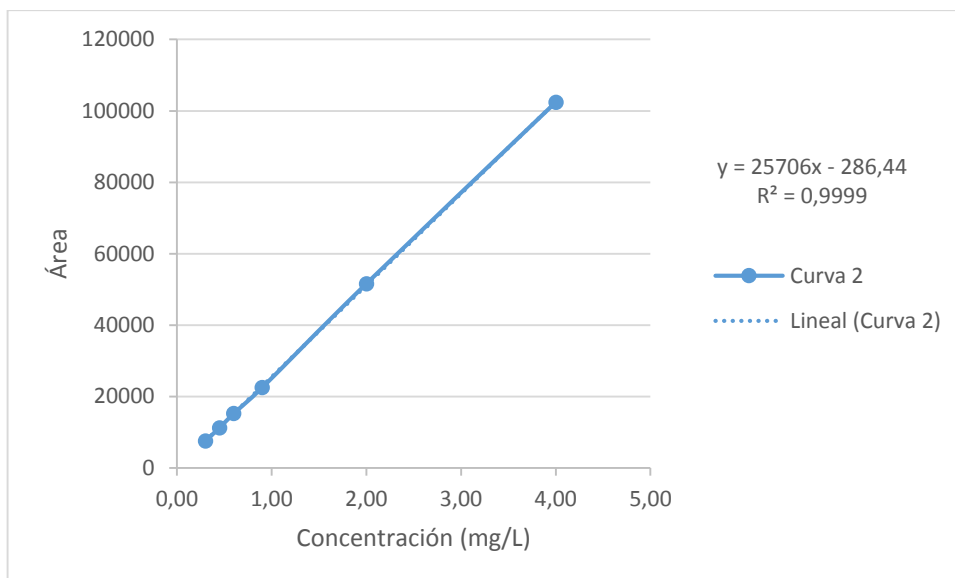
ETILBENCENO

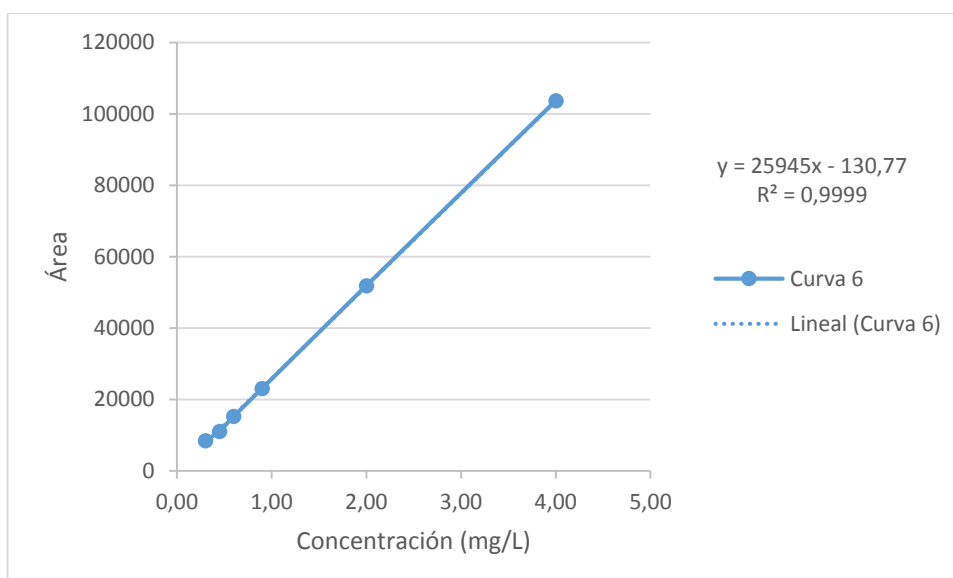
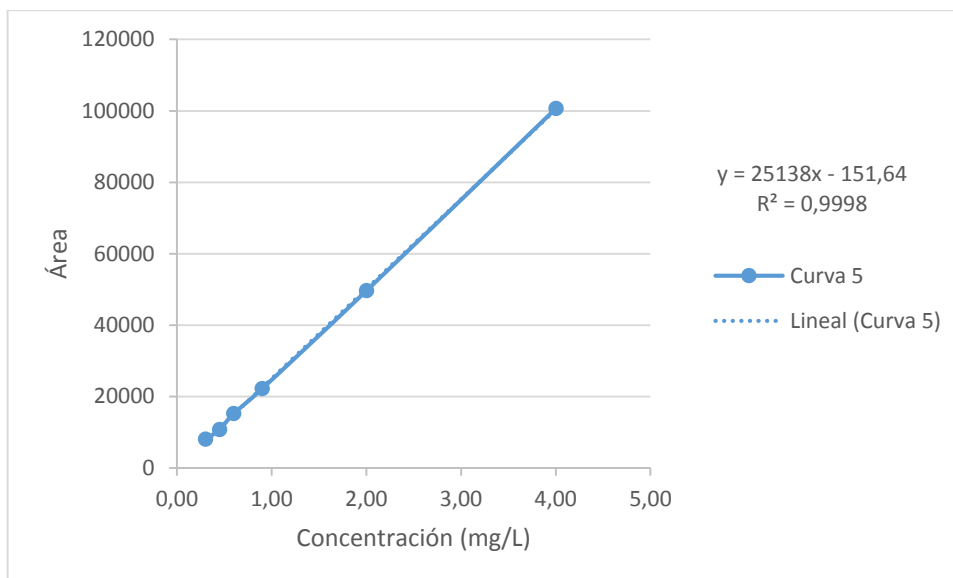


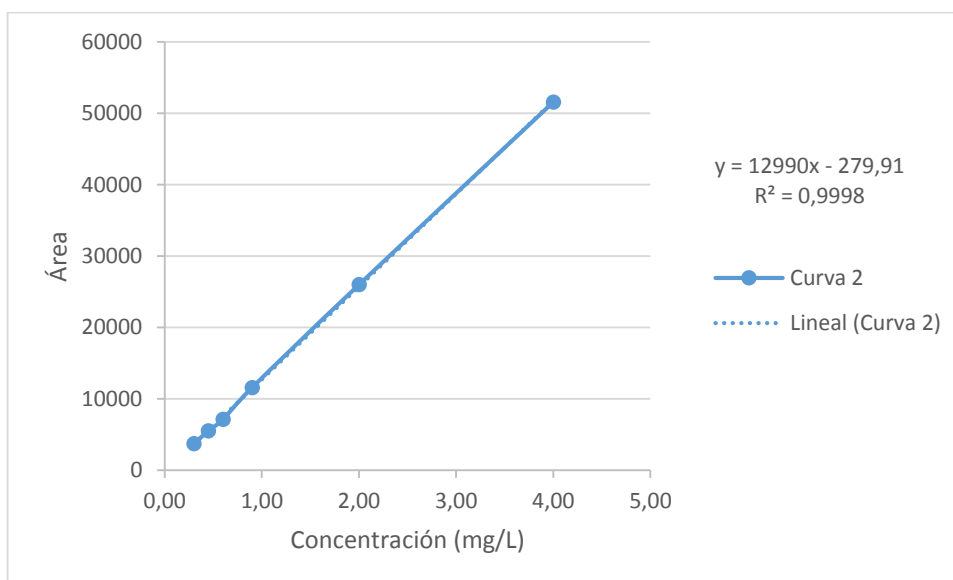
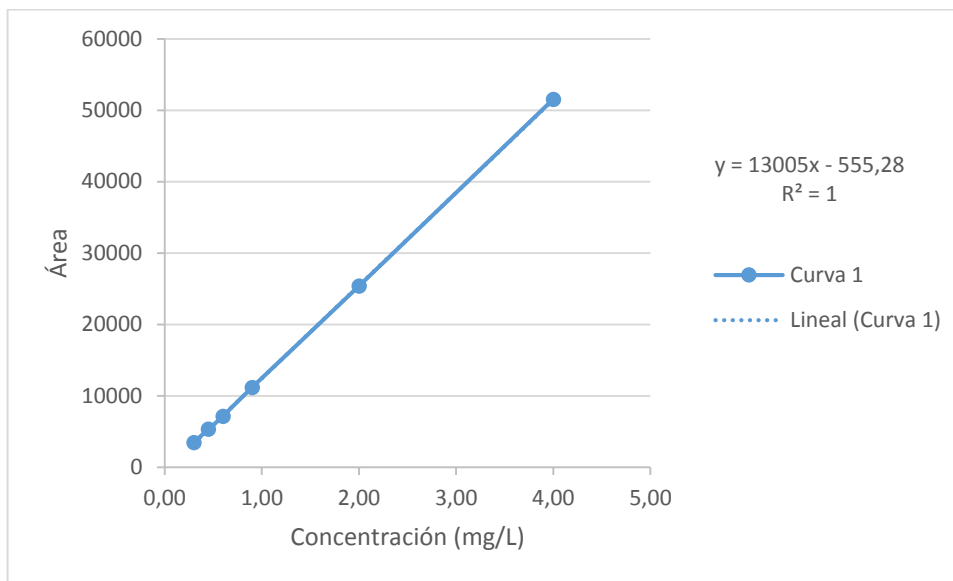


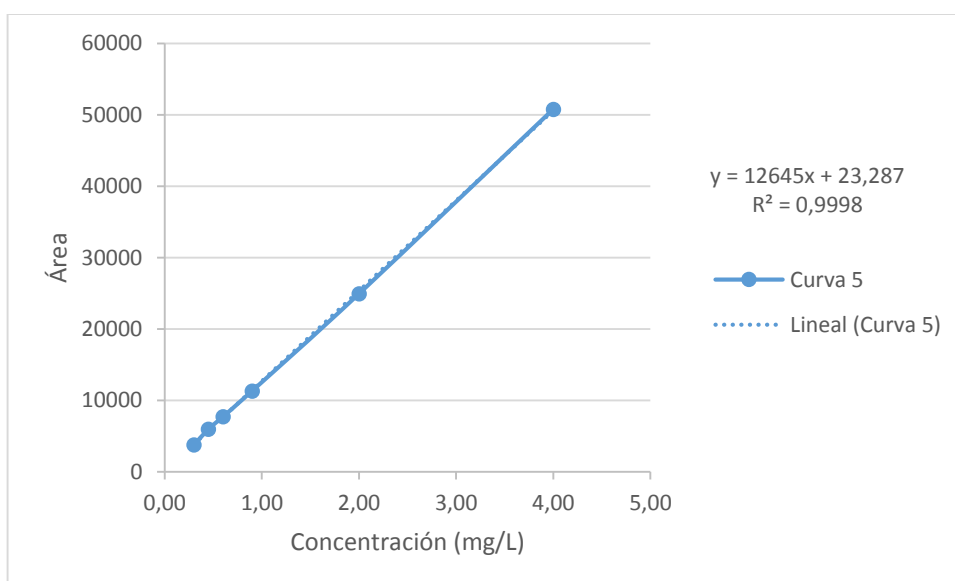
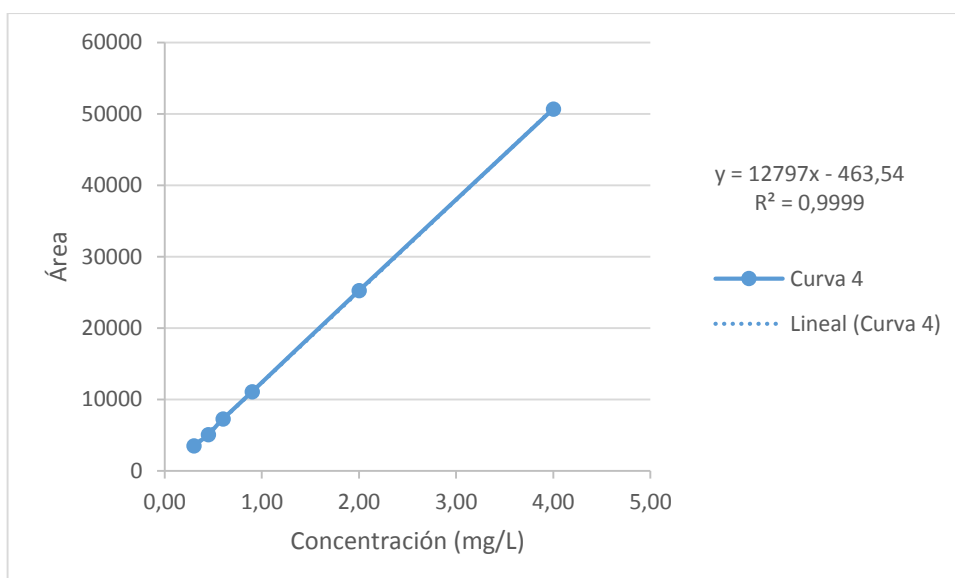
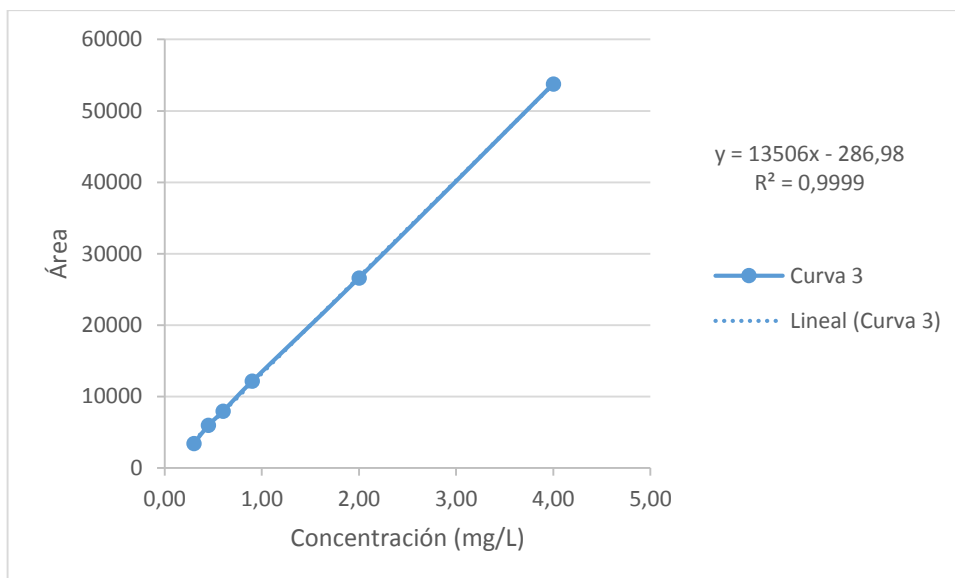
m/p – XILENO

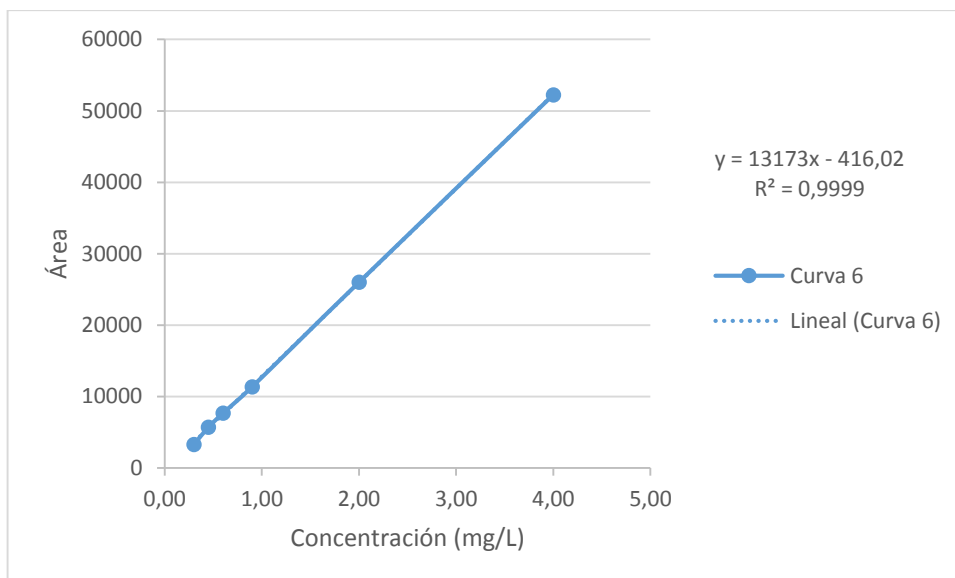






***o*-XILENO**





ANEXO 4.

**CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE BENCENO, TOLUENO,
ETILBENCENO, *m/p*-XILENO Y *o*-XILENO EN UNIDADES DE AIRE
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)**

Tomando como referencia el cálculo de la concentración de benceno del punto de muestreo Pintag para el mes de enero:

- Se calculó el volumen del solvente colocado para la extracción al realizar la resta de los viales ámbar.

$$\text{Volumen del solvente (mL)} = \text{Vial}_{\text{carbón activado+solvente}} - \text{Vial}_{\text{carbón activado}}$$

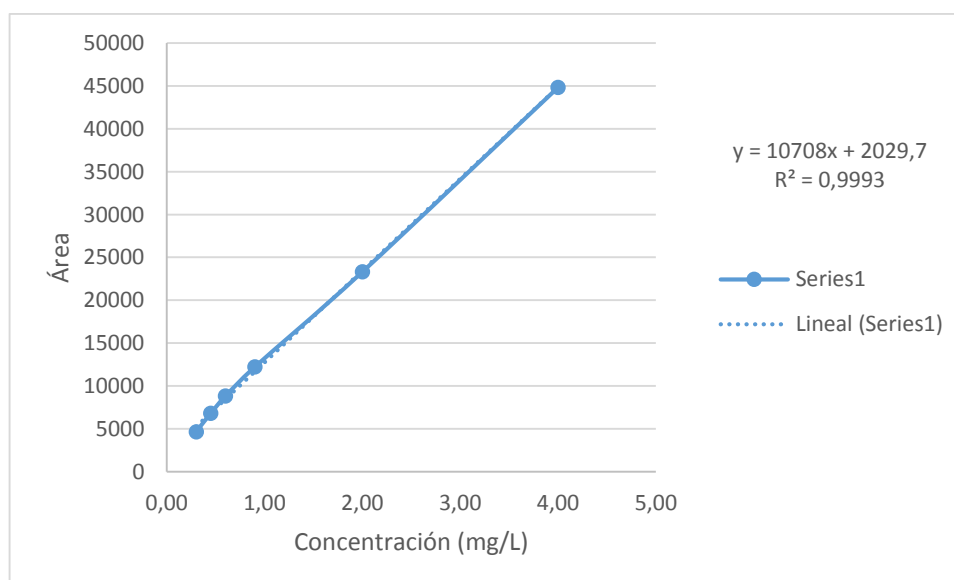
$$\text{Volumen del solvente (mL)} = 23,3352 - 22,0089$$

$$\text{Volumen del solvente (mL)} = 1,3263 \text{ mL}$$

- Se calculó la concentración de benceno en mg/L utilizando el área obtenida para ese analito y despejando de la ecuación de la recta obtenida para la curva de calibración.

Benceno	
Conc (mg/L)	Abs
0,30	4627
0,45	6788
0,60	8794
0,90	12195
2,00	23295
4,00	44820

m	10707,9407	2029,7482	Lo
sm	140,640316	265,995545	sLo
r2	0,99931045	447,376602	sy,x
F	5796,85246	4	g.l



El punto de muestreo Pintag en el mes de enero 2017 presentó una área de 9411. En la ecuación de la recta se toma en cuenta el volumen de solvente utilizado para la extracción y se multiplica por 1000 para transformar las unidades.

$$Y = mx + b$$

$$X = \frac{(Y - b) * FD}{m * 1000}$$

$$X = \frac{(9411 - 2029,7) * 1,3263 \text{ mL}}{10708 * 1000} = 0,00091 \mu\text{g/L}$$

- Se calculó la concentración del contaminante utilizando la ecuación (1.21), dónde se toma en cuenta la tasa de colecta, la masa del contaminante y el tiempo de muestreo. Las unidades de $\mu\text{g/L}$ se transforman a unidades de aire $\mu\text{g/cm}^3$. Se resta el aporte que da el blanco para ese mes de muestreo.

$$C = \frac{M}{UR * t}$$

$$C = \frac{\text{conc. Pintag} - \text{conc. blanco} * 10000000000}{UR * 60 * t}$$

$$C = \frac{0,00091 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} - 0,00082 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * 10000000000}{6,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}} * 60 * 696,53 \text{ h}}$$

$$C = 2,17 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

- Para poder realizar la comparación con la normativa, se realizó la corrección a condiciones de referencia.

$$Cc = Co * \frac{760 \text{ mmHg}}{Pbl \text{ mmHg}} * \frac{(273 + T^{\circ}\text{C})^{\circ}\text{K}}{298 \text{ }^{\circ}\text{K}}$$

Donde:

Cc: Concentración corregida

Co: Concentración observada

Pbl: Presión atmosférica local, en milímetros de mercurio

T°C: temperatura local, en grados centígrados

$$Cc = 2,17 * \frac{760 \text{ mmHg}}{544 \text{ mmHg}} * \frac{(273 + 20)^{\circ K}}{298^{\circ K}}$$

$$Cc = 2,98 \frac{\mu g}{m^3}$$

ANEXO 5.

**CONCENTRACIONES DE BTEX EN LOS MESES DE MUESTREO EN
LOS 43 PUNTOS DEL DMQ**

OCTUBRE 2016

Ruta	Puntos de muestreo	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
Periféricos	Conocoto	0,50	2,11	0,63	0,58	0,44
Periféricos	Amaguaña	-3,50	-6,16	-0,44	-0,05	0,20
Periféricos	Pintag	0,16	2,79	0,09	0,31	0,54
Periféricos	Quinche	-0,10	2,27	0,06	0,46	0,48
Periféricos	Guayllabamba	-0,96	0,95	-0,06	0,40	0,45
Periféricos	Calderón	0,39	2,17	0,40	0,42	0,47
Periféricos	P.recuerdos	1,32	3,45	0,11	0,50	0,54
Periféricos	Kennedy	1,05	3,23	0,13	0,48	0,00
Periféricos	Monteserrín	1,25	2,81	0,19	0,72	0,51
Periféricos	Bellavista	0,78	4,50	0,21	0,73	0,65
Noroccidente	Nono	-0,18	1,89	0,14	0,17	0,00
Noroccidente	Nanegalito	0,97	1,95	0,15	0,24	0,32
Noroccidente	S.a.pichincha	0,42	1,96	0,04	0,34	0,34
Noroccidente	Pomasqui	0,53	1,92	0,73	-0,27	0,00
Noroccidente	La roldós	0,21	1,99	0,06	0,27	0,00
Noroccidente	Cumbayá	1,20	2,67	0,10	0,71	0,49
Noroccidente	Tumbaco	-0,30	1,23	0,07	0,22	0,32
Noroccidente	G.suárez	0,11	1,27	0,09	0,33	0,38
Noroccidente	Mariscal	-0,81	-0,58	0,34	-0,26	0,00
Noroccidente	Cruz loma	-0,71	1,07	0,61	0,17	0,66
Centros y sures	San juan	-1,86	0,86	-0,17	0,17	0,05
Centros y sures	Basilica	0,28	2,76	-0,18	0,62	0,38
Centros y sures	Centro	-0,27	1,86	-0,10	0,41	0,00
Centros y sures	San roque	0,26	0,11	0,14	0,27	0,19
Centros y sures	Necochea	0,55	3,52	0,01	0,86	0,57
Centros y sures	Chilibulo	-0,08	2,01	-0,03	0,29	0,00
Centros y sures	Lloa	-0,64	1,99	-0,19	0,15	0,05
Centros y sures	La ecuatoriana	0,62	4,16	0,02	0,47	0,21
Centros y sures	Guajaló	1,13	3,98	0,22	0,66	0,42
Centros y sures	Chillogallo	-0,01	0,22	-0,04	0,05	0,02
Centros y sures	La marín	*	*	*	*	*
Centros y sures	Itchimbía	-0,15	3,03	0,00	0,39	0,11
Centros y sures	Maternidad	0,56	3,30	0,00	0,46	0,00
Centros y sures	Guambra	1,85	3,67	-0,02	0,54	0,26
Centros y sures	Seminario	-0,42	1,74	-0,23	0,31	0,10
Estaciones	Jipijapa	0,00	2,91	0,05	0,46	0,22
Estaciones	Carapungo	0,28	2,02	0,00	0,32	0,09
Estaciones	Cotocollao	0,00	2,63	0,00	0,38	0,22
Estaciones	Belisario	0,00	3,08	0,00	0,54	0,29
Estaciones	Camal	0,00	3,43	0,00	0,45	0,17
Estaciones	Guamaní	0,26	4,51	0,11	0,50	0,27

Estaciones	Chillos	0,00	3,22	0,00	0,38	0,20
Estaciones	Tababela	0,00	4,04	0,00	0,00	0,13

NOVIEMBRE 2016

Ruta	Puntos de muestreo	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
Periféricos	Conocoto	1,31	7,78	0,31	0,53	0,96
Periféricos	Amaguaña	-0,16	0,90	0,30	0,19	0,50
Periféricos	Pintag	0,12	2,43	0,44	0,30	0,51
Periféricos	Quinche	-1,02	0,64	-0,01	0,21	0,48
Periféricos	Guayllabamba	-1,00	3,24	-0,12	0,32	0,55
Periféricos	Calderón	*	*	*	*	*
Periféricos	P.recuerdos	*	*	*	*	*
Periféricos	Kennedy	*	*	*	*	*
Periféricos	Monteserrín	*	*	*	*	*
Periféricos	Bellavista	*	*	*	*	*
Noroccidente	Nono	*	*	*	*	*
Noroccidente	Nanegalito	*	*	*	*	*
Noroccidente	S.a.pichincha	*	*	*	*	*
Noroccidente	Pomasqui	*	*	*	*	*
Noroccidente	La roldós	*	*	*	*	*
Noroccidente	Cumbayá	*	*	*	*	*
Noroccidente	Tumbaco	*	*	*	*	*
Noroccidente	G.suárez	*	*	*	*	*
Noroccidente	Mariscal	*	*	*	*	*
Noroccidente	Cruz loma	*	*	*	*	*
Centros y sures	San juan	-1,27	-0,29	-0,29	-0,39	0,11
Centros y sures	Basilica	*	*	*	*	*
Centros y sures	Centro	*	*	*	*	*
Centros y sures	San roque	*	*	*	*	*
Centros y sures	Necochea	*	*	*	*	*
Centros y sures	Chilibulo	*	*	*	*	*
Centros y sures	Lloa	*	*	*	*	*
Centros y sures	La ecuatoriana	*	*	*	*	*
Centros y sures	Guajaló	*	*	*	*	*
Centros y sures	Quitumbe	*	*	*	*	*
Centros y sures	Argelia	*	*	*	*	*
Centros y sures	La marín	*	*	*	*	*
Centros y sures	Itchimbía	*	*	*	*	*
Centros y sures	Maternidad	*	*	*	*	*
Centros y sures	Guambra	*	*	*	*	*
Centros y sures	Seminario	*	*	*	*	*

Estaciones	Jipijapa	0,00	0,33	0,04	0,38	0,00
Estaciones	Carapungo	0,91	0,39	0,10	0,29	0,47
Estaciones	Cotocollao	0,11	0,41	0,00	0,18	0,44
Estaciones	Belisario	0,00	1,09	0,08	0,33	0,00
Estaciones	Camal	0,87	0,80	0,11	0,70	0,64
Estaciones	Guamaní	1,19	1,26	0,13	0,86	0,61
Estaciones	Chillos	0,64	1,02	0,81	0,97	0,23
Estaciones	Tababela	0,22	1,88	0,17	0,39	0,53

DICIEMBRE 2016

Ruta	Puntos de muestreo	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
Periféricos	Conocoto	3,52	7,62	0,20	1,49	0,98
Periféricos	Amaguaña	3,86	7,35	0,10	0,76	0,60
Periféricos	Pintag	0,33	3,19	0,23	0,79	0,63
Periféricos	Quinche	0,59	4,48	0,41	0,61	0,55
Periféricos	Guayllabamba	-0,76	2,21	0,90	-0,45	0,85
Periféricos	Calderón	*	*	*	*	*
Periféricos	P.recuerdos	*	*	*	*	*
Periféricos	Kennedy	3,87	5,07	-0,38	1,06	0,74
Periféricos	Monteserrín	*	*	*	*	*
Periféricos	Bellavista	*	*	*	*	*
Noroccidente	Nono	1,10	4,95	0,22	0,66	0,53
Noroccidente	Nanegalito	-3,35	-6,23	-0,97	-0,45	-0,15
Noroccidente	S.a.pichincha	2,05	4,34	0,61	0,69	0,45
Noroccidente	Pomasqui	1,15	5,01	0,00	0,58	0,74
Noroccidente	La roldós	-1,97	-0,41	-0,44	0,66	0,62
Noroccidente	Cumbayá	4,30	5,75	0,04	0,97	0,87
Noroccidente	Tumbaco	2,63	7,95	0,60	1,86	1,97
Noroccidente	G.suárez	0,43	2,65	-0,13	0,66	0,56
Noroccidente	Mariscal	0,65	3,40	0,04	0,85	0,55
Noroccidente	Cruz loma	-0,52	0,98	-0,34	-0,43	0,52
Centros y sures	San juan	-0,88	1,08	-0,60	0,21	-0,16
Centros y sures	Basilica	-1,70	0,87	-0,76	0,61	0,09
Centros y sures	Centro	0,66	6,01	-0,27	0,94	0,36
Centros y sures	San roque	2,42	4,74	-0,31	1,12	0,23
Centros y sures	Necochea	-1,35	1,87	-0,39	0,82	0,31
Centros y sures	Chilibulo	0,23	5,92	-0,07	0,92	0,36
Centros y sures	Lloa	-0,53	4,90	-0,43	0,83	0,41
Centros y sures	La ecuatoriana	*	*	*	*	*
Centros y sures	Guajaló	*	*	*	*	*
Centros y sures	Chillogallo	*	*	*	*	*
Centros y sures	La marín	*	*	*	*	*

Centros y sures	Itchimbía	*	*	*	*	*
Centros y sures	Maternidad	*	*	*	*	*
Centros y sures	Guambra	*	*	*	*	*
Centros y sures	Seminario	0,36	3,59	-0,42	0,68	0,28
Estaciones	Jipijapa	13,85	3,37	0,90	0,69	1,01
Estaciones	Carapungo	0,25	0,35	0,00	0,34	0,36
Estaciones	Cotocollao	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Estaciones	Belisario	3,46	5,18	0,46	1,31	0,85
Estaciones	Camal	1,36	4,68	0,00	0,78	0,60
Estaciones	Guamaní	0,84	0,59	0,00	0,60	0,70
Estaciones	Chillos	1,52	1,68	0,20	0,58	0,60
Estaciones	Tababela	1,26	2,50	0,10	0,61	0,60

ENERO 2017

Ruta	Puntos de muestreo	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>m/p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno
Periféricos	Conocoto	2,82	21,76	-0,41	8,32	5,74
Periféricos	Amaguaña	*	*	*	*	*
Periféricos	Pintag	2,98	15,83	-1,43	8,73	5,71
Periféricos	Quinche	0,23	21,15	-0,27	7,96	5,38
Periféricos	Guayllabamba	0,72	17,79	-0,49	8,14	5,93
Periféricos	Calderón	3,97	8,62	-0,16	7,92	5,15
Periféricos	P.recuerdos	-2,46	16,76	-0,09	10,89	6,25
Periféricos	Kennedy	-0,34	17,07	-0,82	8,05	5,47
Periféricos	Monteserrín	4,89	27,18	0,97	9,31	6,35
Periféricos	Bellavista	-5,81	6,28	-1,33	11,07	6,57
Noroccidente	Nono	2,00	12,25	0,74	5,77	0,00
Noroccidente	Nanegalito	1,88	13,08	2,30	0,00	0,00
Noroccidente	S.a.pichincha	*	*	*	*	*
Noroccidente	Pomasqui	6,88	27,62	0,40	9,04	0,00
Noroccidente	La roldós	-13,66	-4,49	-2,78	6,41	4,13
Noroccidente	Cumbayá	-18,27	-1,54	1,82	8,81	5,69
Noroccidente	Tumbaco	13,86	10,83	-0,24	7,77	4,50
Noroccidente	G.suárez	3,29	-4,83	1,98	8,25	0,00
Noroccidente	Mariscal	-0,18	-0,36	-0,28	-0,87	-0,49
Noroccidente	Cruz loma	-7,68	-10,25	-0,75	5,50	0,00
Centros y sures	San juan	*	*	*	*	*
Centros y sures	Basilica	12,77	40,78	-2,53	13,37	7,16
Centros y sures	Centro	-3,97	17,92	-4,16	7,05	0,64
Centros y sures	San roque	4,58	11,12	-2,22	8,82	1,78
Centros y sures	Necochea	5,79	19,35	0,37	12,45	3,65
Centros y sures	Chilibulo	6,77	25,34	-2,07	8,67	4,47
Centros y sures	Lloa	5,24	31,88	-0,97	8,17	0,00
Centros y sures	La ecuatoriana	28,08	67,71	4,06	14,32	8,30

Centros y sures	Guajaló	35,11	79,59	5,26	26,66	10,04
Centros y sures	Chillogallo	14,53	44,94	-1,86	13,81	4,22
Centros y sures	La marín	41,19	75,72	2,25	19,43	10,24
Centros y sures	Itchimbía	*	*	*	*	*
Centros y sures	Maternidad	*	*	*	*	*
Centros y sures	Guambra	*	*	*	*	*
Centros y sures	Seminario	7,69	24,98	-2,51	7,88	3,88
Estaciones	Jipijapa	0,00	4,36	0,05	9,23	5,09
Estaciones	Carapungo	0,00	26,66	2,31	8,69	5,51
Estaciones	Cotocollao	11,17	40,96	6,07	15,48	6,96
Estaciones	Belisario	6,17	55,37	4,39	9,77	5,84
Estaciones	Camal	0,39	28,04	0,00	7,34	8,21
Estaciones	Guamaní	1,71	22,83	3,85	9,54	6,00
Estaciones	Chillos	6,49	28,63	3,06	0,00	6,48
Estaciones	Tababela	2,17	28,57	3,07	8,29	6,48

*Pérdida de muestra y monitores expuestos más de los 30 días.

Valores negativos: la concentración del blanco fue mayor al de la muestra.

ANEXO 6.

**CERTIFICADOS DE LOS ESTÁNDARES UTILIZADOS EN LA
DISERTACIÓN**

SIGMA-ALDRICH3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com**Certificate of Analysis**

Product Name: BTEX-STANDARD
analytical standard
Product Number: 43728
Batch Number: BCBL5504V
Brand: Fluka
CAS Number:
Formula:
Formula Weight:
Storage Temperature: 2-8 C
Expiration Date: OCT 2016
Quality Release Date: 04 DEC 2013

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID	LIQUID
DENSITY D20/4	1.098 - 1.100	1.099
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.479 - 1.481	1.480
RESIDUAL SOLVENTS (GLC-HS)	BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE, P-,M-,O-XYLENE 1 MG/ML EACH IN DMSO	BENZENE 0.837 MG/ML, TOLUENE 0.859 MG/ML, ETHYL BENZENE 0.870 MG/ML, P-XYLENE 0.863 MG/ML, M-- XYLENE 0.862 MG/ML, O-XYLENE 0.870 MG/ML EACH IN DMSO



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

SIGMA-ALDRICH®


 Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs (SG), Switzerland
 Tel: +41 81 755 2511 Fax: +41 81 756 5449

Certificate of Analysis

Product Name: ETHYLBENZENE
 analytical standard
Product Number: 03079
Product Brand: Fluka
Molecular Formula: C₈H₁₀
Molecular Mass: 106.17
CAS Number: 100-41-4

TEST	SPECIFICATION	LOT BCBG4824V RESULTS
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	CLEAR LIQUID	CLEAR LIQUID
PURITY (GC AREA %)	≥ 99.5 %	99.9 %
REMARKS ON GC	--	0.002 % TOLUENE, 0.045 % BENZENE
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.494 - 1.496	1.496
PROTON NMR SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS
EXPIRATION DATE	36 MONTHS	AUG/14
QC RELEASE DATE	09/SEP/11	

Dr. Claudia Geitner
 Manager Quality Control
 Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich guarantees the 'Sales-Specification' values only, additional lot specific tests may be included for further information. The current 'Sales-Specifications' sheet is available on request. For further inquiries, please contact our Technical Service. Sigma-Aldrich warrants, that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice for additional terms and conditions of sale. The values given on the 'Certificate of Analysis' are the results determined at the time of analysis.

SIGMA-ALDRICH3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com**Certificate of Analysis**

Product Name: M-XYLENE
analytical standard

Product Number: 95670

Batch Number: BCBK9018V

Brand: Fluka

CAS Number: 108-38-3

Formula: C₆H₄(CH₃)₂

Formula Weight: 106.17

Expiration Date: MAR 2016

Quality Release Date: 03 APR 2013

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID	LIQUID
PURITY (GC AREA %)	≥ 99.5 %	99.8 %
REMARKS ON GC	--	0.164 % O-XYLENE, 0.058 % P-XYLENE, 0.002 % ETHYLBENZENE, 0.008 % TOLUENE
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.496 - 1.498	1.497
INFRARED SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

SIGMA-ALDRICH®3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com**Certificate of Analysis**

Product Name: P-XYLENE
analytical standard
Product Number: 95680
Batch Number: BCBK9558V
Brand: Fluka
CAS Number: 106-42-3
Formula: C₆H₄(CH₃)₂
Formula Weight: 106.17
Expiration Date: MAR 2016
Quality Release Date: 12 APR 2013

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID	LIQUID
PURITY (GC AREA %)	≥ 99.5 %	99.9 %
REMARKS ON GC	--	0.033 % O-XYLENE, 0.040 % M-XYLENE, 0.056 % ETHYLBENZENE
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.494 - 1.496	1.496
INFRARED SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

SIGMA-ALDRICH®

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA

Website: www.sigmaldrich.com

Email USA techserv@sial.com

Outside USA eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name: O-XYLENE
analytical standard

Product Number: 95660

Product Brand: Fluka

Molecular Formula: C₈H₁₀

Molecular Mass: 106.17

CAS Number: 95-47-6

TEST	SPECIFICATION	LOT BCBJ8212V RESULTS
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID	LIQUID
PURITY (GC AREA %)	≥ 99.5 %	99.5 %
REMARKS ON GC	--	0.014 % M-XYLENE, 0.358 % P-XYLENE
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.504 - 1.506	1.505
INFRARED SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS
EXPIRATION DATE	36 MONTHS	SEP 2015
QUALITY RELEASE DATE	01 OCT 2012	



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich guarantees the 'Sales-Specification' values only, additional lot specific tests may be included for further information. The current 'Sales-Specifications' sheet is available on request. For further inquiries, please contact our Technical Service. Sigma-Aldrich warrants, that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice for additional terms and conditions of sale. The values given on the 'Certificate of Analysis' are the results determined at the time of analysis.

SIGMA-ALDRICH3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com**Certificate of Analysis**

Product Name: BENZENE
analytical standard

Product Number: 12540

Batch Number: BCBL5073V

Brand: Fluka

CAS Number: 71-43-2

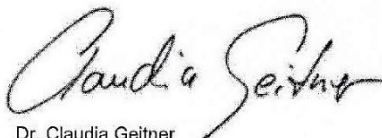
Formula: C₆H₆

Formula Weight: 78.11

Expiration Date: JUN 2016

Quality Release Date: 10 JUL 2013

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID	LIQUID
PURITY (GC AREA %)	≥ 99.9 %	99.99 %
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.500 - 1.502	1.501
WATER (COULOMETR.)	≤ 0.03 %	0.005 %
PROTON NMR SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.