Rev. Int. Contam. Ambie. 31 (1) 79-88, 2015

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL MÉTODO DE ALTO VOLUMEN PARA LA MEDICIÓN DE PARTÍCULAS MENORES A 10 MICRAS

Alfredo CAMPOS TRUJILLO*, Héctor Iván ACOSTA CARRAZCO, Ramón GÓMEZ VARGAS, Jorge Iván CARRILLO FLORES y Elías RAMÍREZ ESPINOZA

Departamento de Medio Ambiente y Energía, Laboratorio de Calidad del Aire. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chihuahua, México, C.P. 31109
*Autor de correspondencia: alfredo.campos@cimav.edu.mx

(Recibido octubre 2013; aceptado septiembre 2014)

Palabras clave: partículas PM_{10}, impactador de cascada, indicadores de calidad

RESUMEN

El material particulado (MP) es uno de los mayores problemas de contaminación atmosférica en áreas urbanas debido a sus efectos adversos a la salud y al ambiente. Estudios epidemiológicos han demostrado que las partículas menores a 10 micras (PM_{10}) son especialmente peligrosas. En relación con el monitoreo de aire, el método de referencia para estimar la exposición humana al MP, es el de alto volumen, que fue establecido mediante un estudio colaborativo, basado en mediciones de partículas suspendidas totales (PST). El presente estudio se realizó con el objetivo de determinar los indicadores de calidad aplicables a la medición de partículas menores a 10 micras por alto volumen, por medio de cabezales PM_{10} e impactadores de cascada (ImpC). A partir del método de referencia EPA IO.2.1, se tomaron muestras con equipos operando simultáneamente en el mismo sitio. Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) para el muestreo de PM_{10} fueron de 0.56 y 2.71 $\mu g/m^3$ respectivamente, los cuales aplican también para la última etapa (E6) de los ImpC. En el caso de las etapas E1 a la E5 de los ImpC, el LD fue de 0.54 $\mu g/m^3$, mientras que el LC fue de 1.38 $\mu g/m^3$. La repetibilidad del método fue de 3.04 % para las mediciones de PM_{10}, y osciló de 1.7 % (E2) a 6.8 % (E3) en las mediciones con ImpC. El análisis estadístico no mostró diferencias significativas entre las medias de las concentraciones obtenidas simultáneamente con los diferentes muestreadores ($P > 0.05$). De acuerdo con los resultados, el método de alto volumen es adecuado para mediciones de PM_{10} y fracciones más pequeñas (cuando se utilizan ImpC). Asimsimo, puede dar resultados precisos en un amplio rango de condiciones ambientales.

Key words: particulate matter PM_{10}, cascade impactor, quality indicators

ABSTRACT

Suspended particles (SP) are one of the problems of most concern about air pollution in urban areas, due to its adverse effects on health and environment. Epidemiological studies have shown that SP smaller than 10 microns (PM_{10}) are particularly dangerous. Regarding ambient air monitoring, the reference method for estimating human exposure to SP, is the high volume method (HV), which was established through a collaborative

study, based on measurements of total suspended particles (TSP). The aim of this study was to determine the applicable quality indicators to HV measurement of SP less than 10 microns using PM_{10} heads and cascade impactors (ImpC). Samples were taken with samplers operating simultaneously in the same place, following EPA reference method IO.2.1. Limits of detection (LoD) and quantification (LoQ) for PM_{10} measurements were 0.56 and 2.71 $\mu g/m^3$ respectively, which also apply for ImpC stage 6 (E6). For ImpC stages E1 to E5, LoD was 0.54 $\mu g/m^3$ and LoQ was 1.38 $\mu g/m^3$. Repeatability of the method was 3.04 % for PM_{10}, and ranged from 1.7 % (E2) to 6.8 % (E3). Statistical analysis showed no significant difference between means of concentrations obtained simultaneously with different samplers ($P > 0.05$). According to these results, the method is suitable for PM_{10} and smaller fractions (using cascade impactors) measurements and can give accurate results in a wide range of environmental conditions.

INTRODUCCIÓN

Existe un gran número de contaminantes en la atmósfera, entre los que destacan las partículas, también conocidas como partículas suspendidas, aeropartículas, material particulado (MP o PM, por sus siglas en inglés) o aerosoles. El MP es una mezcla de partículas sólidas y/o líquidas presentes en suspensión en la atmósfera, las cuales varían en tamaño, forma, área superficial, composición química, solubilidad y origen (Pope III y Dockery 2006).

La contaminación atmosférica por MP es actualmente uno de los problemas de mayor preocupación en las grandes ciudades debido a sus efectos adversos a la salud y por la reducción de la visibilidad, extensivos a escala global (Watson 2003). Existe evidencia de efectos cardiovasculares relacionados con la exposición al MP y cada vez se conoce más respecto de las vías fisiopatológicas generales que relacionan esta exposición a partículas con la mortalidad y la morbilidad cardiopulmonar (PopeIII y Dockery 2006).

Históricamente, la medición del MP se concentró en las partículas suspendidas totales (PST) sin preferencia por selección de tamaño. Sin embargo, no todos los tipos de partículas son igual de perjudiciales para la salud. Algunos estudios epidemiológicos se han enfocado a la fracción respirable (PM_{10}), ya que ha mostrado ser particularmente peligrosa (Penttinen *et al*. 2000, Marcazzan *et al*. 2003).

Para estimar la exposición humana a la contaminación atmosférica en áreas urbanas, se mide la concentración en un punto de muestreo fijo en la zona de estudio y este valor es adoptado para la población total que vive en dicha zona (Buonanno *et al*. 2011). Para que esta información sea confiable se requiere la utilización de monitores operados de acuerdo con los métodos de referencia o estándar. Estos métodos han sido desarrollados como auxiliares en el control de calidad y se definen como aquellos que han sido sujetos a una prueba colaborativa, cuya confiabilidad ha sido establecida con una base estadística y que han sido aceptados como referencia por la comunidad científica (McKee *et al*. 1972).

En la mayoría de la redes de monitoreo alrededor del mundo se realizan mediciones de PM_{10} en ambientes exteriores. Tanto en Europa como en los Estados Unidos los métodos gravimétricos manuales se han definido como referencia para su medición. Estos métodos proveen la concentración promedio de 24 h de las partículas. Sin embargo, debido al tiempo y al trabajo invertidos en el procedimiento, se requieren varios días desde que concluye el muestreo hasta que los resultados están disponibles.

También se han aprobado métodos de referencia equivalentes con equipos automáticos o semiautomaticos, los cuales operan en muchas redes de monitoreo. Estos métodos brindan concentraciones de MP promedio en tiempos más cortos (por ejemplo una hora), lo cual permite que la información esté disponible en línea casi de manera inmediata (Gehrig *et al*. 2005, Chow *et al*. 2008, Salomon y Sioutas 2008).

El método de alto volumen (AV ó HV, por sus siglas en inglés) fue establecido como referencia con base en un estudio colaborativo, realizado con muestreadores de PST (USEPA 1971, McKee *et al*. 1972, CFR 2001). Aunque este método también es aplicable en el muestreo de partículas respirables (PM_{10}), no se encontraron referencias detalladas en relación con la validación o confirmación de este procedimiento para este tipo de mediciones.

Por otro lado, los impactadores de cascada (ImpC) adaptados a muestreadores de AV han sido utilizados por muchos años en la medición de la distribución de tamaño aerodinámico de MP menor a 10 mm, así como su correspondiente concentración de metales traza y compuestos orgánicos (Marple y Willeke 1976, Karanasioua 2007). Sin embargo, a diferencia de los impactadores virtuales ($PM_{10\text{-}2.5}$),

estos no son considerados como método equivalente por la USEPA (2012). Las publicaciones sobre indicadores de calidad en mediciones con ImpC también son escasas y generalmente se refieren a aplicaciones en la industria farmacéutica con muestreos de bajo volumen.

Los sistemas de calidad para los monitoreos del aire se enfocan en entender y controlar la incertidumbre de las mediciones. Por ello, su interés se centra en indicadores tales como precisión, sesgo, límites de detección y comparabilidad. Cuando se estudian variantes del método como sustratos de colección o principios de operación alternativos (Chan *et al.* 2000, Gębicki y Szymańanska 2012), resulta importante determinar los indicadores del método, con el fin de evaluar su desempeño en comparación con el método de referencia.

Este estudio se realizó con la finalidad de evaluar el desempeño del método de alto volumen al utilizar muestreadores equipados con cabezales PM_{10} e impactadores de cascada. Para cumplir con este objetivo se realizaron campañas de muestreo con equipos muestreadores operando simultáneamente en el mismo sitio y se estimaron los indicadores de calidad aplicables al método.

MATERIALES Y METODOS

Este estudio es un ejemplo de la carencia de valores de referencia conocidos, debido a la imposibilidad de utilizar un material de referencia certificado o una "atmósfera estándar" para realizar las pruebas. Por lo tanto, el enfoque aplicado fue la obtención de muestras simultáneas de una atmósfera real en el mismo sitio y asumir la media de las mediciones como el valor de referencia.

Se dispusieron tres equipos (muestreadores) para colectar muestras de diferentes días. Cada día constituyó una muestra separada de material de concentración desconocida pero común a todos los equipos. Un solo resultado fue obtenido por cada operador (analista) en cada uno de los días y no se obtuvieron réplicas de ese día para una combinación particular de operador-equipo.

Sitio de prueba

Se eligió un edificio de dos plantas, ubicado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), en la ciudad de Chihuahua, México. El CIMAV se encuentra en un parque industrial clasificado como industria ligera (maquiladoras), con zonas habitacionales aledañas que tienen una densidad de 26 a 60 viviendas por ha. El edificio se localiza a una distancia de 180 m de la avenida más cercana, sin fuentes industriales de MP cercanas que pudieran tener una influencia en las muestras. Por lo anterior se consideró que los muestreos fueron representativos de una amplia zona. El techo del edificio brindó un espacio abierto y libre de obstrucciones, aproximadamente a 13 m sobre el nivel de suelo. Para evitar turbulencias y otros disturbios de flujo que pudieran existir en el borde y en las esquinas del techo, los equipos se instalaron a un mínimo de 7 m del borde del mismo, formando un triángulo con una separación de 4 m entre ellos de acuerdo con los controles de calidad para métodos de medición manuales de MP (McKee *et al*. 1972, CFR 2006b).

Muestreo y determinación gravimétrica

Se realizaron tres campañas con equipos operando simultáneamente. En la primera (marzo a octubre de 2012) se tomaron muestras de PM_{10} de 10 días con dos equipos de alto volumen (EQ_1 y EQ_2) con cabezal PM_{10} (Graseby Andersen/GMW). Durante la segunda campaña (octubre a diciembre de 2012) se instaló un muestreador adicional (EQ_3) y se tomaron muestras de otros diez días. De esta manera se obtuvieron 20 muestras simultáneas de los equipos EQ_1 y EQ_2 y diez muestras simultáneas de EQ_1-EQ_2-EQ_3. Cada uno de estos equipos fue asignado a un operador particular.

Durante la tercera campaña (enero a abril de 2013) se tomaron muestras de cinco días con dos ImpC (Andersen Sierra, Serie 230), montados en los equipos de alto volumen (EQ_1 y EQ_2). Estos ImpC consisten en un juego de cinco placas de aluminio ranuradas y una base donde se coloca un filtro de respaldo. Los tamaños de corte correspondientes a las etapas 1 a 6 (E1-E6) son: 7.2 a 10 µm, 3.0 a 7.2 µm, 1.5 a 3.0 µm, 0.95 a 1.5 µm, 0.49 a 0.95 µm y 0 a 0.49 µm.

El procedimiento seguido para la calibración de los muestreadores, acondicionamiento de filtros, muestreo y determinación de las concentraciones de partículas fue el método EPA IO.2.1 (USEPA 1999a). La calibración se realizó con un calibrador de platos de orificios (Andersen) y un manómetro digital (GE Druck 705). Como medio de colección de las partículas se utilizaron filtros rectangulares de fibra de vidrio de 20.32 × 27.94 cm (Whatman G653) y filtros ranurados de fibra de vidrio de 14.3 × 13.6 cm (TE-230-GF) en los ImpC. Los filtros se acondicionaron por 24 h a una temperatura de 22 ± 1 ºC y una humedad relativa de 45 ± 5 %. El pesaje se realizó en una microbalanza con sensibilidad de 0.01 mg (Sartorius), instalada sobre una mesa

antivibraciones dentro de una cabina para evitar corrientes de aire.

Los periodos de muestreo fueron de 24 h, a un flujo de operación de alrededor de 1.1 m^3/min (a condiciones reales). Para mantener un flujo constante, los motores de succión fueron equipados con controladores de flujo volumétrico (Andersen/GMW).

Análisis estadístico

Algunos procedimientos estadísticos presuponen que las muestras provienen de una distribución normal. Las mediciones de partículas frecuentemente tienen una distribución log-normal, por lo que la transformación logarítmica es ampliamente aplicada, aunque existen otras que pueden ser utilizadas. Los conjuntos de datos obtenidos con cada equipo fueron probados para observar si se ajustaban a una distribución normal. No todos los datos resultantes de los ImpC se ajustaron a esta distribución, por lo que se les practicó una transformación logarítmica de base 10.

Los datos de concentración de partículas fueron analizados mediante análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés), intervalos de confianza y pruebas t pareadas para evaluar las diferencias entre los resultados de los equipos.

La calidad de los datos de mediciones de contaminantes atmosféricos comúnmente es evaluada a través de indicadores tales como límites de detección (LD) y de cuantificación (LC), sesgo, precisión y comparabilidad. Dado que para el método de alto volumen no es posible preparar muestras con valores de referencia conocidos, tampoco se puede estimar el sesgo, el cual se define como "la diferencia entre el valor esperado de los resultados de la prueba y un valor de referencia aceptado" (CENAM 2005).

De acuerdo con McGee *et al*. (1972), si se asume que la cantidad de material volátil en los filtros no es significativa, el LD del método puede ser estimado a partir de la desviación estándar de las diferencias de los pesos de un conjunto de filtros no expuestos (blancos), pesados en días diferentes (Ecuación 1). Para este caso, X_i es la diferencia de los pesos de cada uno de los filtros blanco, $\overline{X}$ ($\overline{X}_{bl}$) es el promedio de estas diferencias (Ecuación 2) y n la cantidad de filtros pesados.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1}} \tag{1}$$

$$\overline{X}_{bl} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i)}{n} \tag{2}$$

Se acondicionaron y pesaron 20 filtros rectangulares y 20 filtros ranurados blancos, siguiendo el mismo procedimiento utilizado con los filtros expuestos. Los filtros se pesaron en dos días diferentes y el LD y LC se determinaron utilizando las ecuaciones 3 y 4 respectivamente (CENAM 2005). Donde $\overline{X}_{bl}$ es el promedio de las diferencias de los pesos de los filtros blancos y s_{bl} la desviación estándar de las mismas.

$$LD = \overline{X}_{bl} + 3s_{bl} \tag{3}$$

$$LC = \overline{X}_{bl} + 10s_{bl} \tag{4}$$

La precisión, definida como "la variación en la concentración de partículas medida entre muestreadores idénticos bajo condiciones típicas de muestreo" (CFR 2006a), puede ser reportada como la repetibilidad del método.

Para los datos de los resultados pareados de EQ_1 y EQ_2 (n = 20), se calculó la diferencia porcentual relativa (d_i) de cada muestreo (Ecuación 5), donde X_i y Y_i representan respectivamente la mayor y la menor concentración obtenidas en cada uno de los muestreos.

$$di = \frac{100\ (X_i - Y_i)}{(X_i - Y_i)/2} \tag{5}$$

El coeficiente de variación para cada uno de los muestreos (CV_i) se calculó de acuerdo a la ecuación 6.

$$CV_i = d_i / \sqrt{2} \tag{6}$$

Para determinar el CV, se combinaron los CV_i utilizando la ecuación 7, donde n es el número de muestreos realizados durante la campaña.

$$CV = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} CV_i^2 / n} \tag{7}$$

La reproducibilidad es "la precisión bajo condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos" (CENAM 2005). Para obtenerla, se requiere un estudio de colaboración o prueba interlaboratorio. Dadas las dificultades para realizar una prueba de este tipo, tanto económicas como logísticas, sólo fue posible obtener la precisión intermedia para operadores/equipos (Ecuación 8).

$$S_I = \sqrt{\frac{1}{n\ (t-1)} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{t} (X_{ij} - \overline{X}_i)} \tag{8}$$

Donde s_I es la precisión intermedia, n es el número de muestras (días), t es el número de situaciones diferentes, X_{ij} es la concentración de partículas medida en el i-ésimo día por el j-ésimo operador/equipo y $\overline{X}_i$ el promedio de las concentraciones de los operadores/equipos en el i-ésimo día.

Una medida de la efectividad de un método es qué tan buen desempeño mantiene aún sin una implementación perfecta. Existen pasos que si no se llevan a cabo con suficiente cuidado, pueden tener un efecto severo sobre el desempeño del método. Estos pasos deben identificarse y si es posible, debe ser evaluada su influencia por medio de pruebas de robustez. Con base en los resultados de robustez los pasos con incertidumbre deberán de ser controlados cuidadosamente cuando se aplica el método. La robustez de un procedimiento es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal (CENAM 2005).

La calibración de los equipos y la balanza, así como un incorrecto procedimiento de acondicionamiento de los filtros (Buonano *et al*. 2011) son los factores que agregan mayor incertidumbre a las mediciones de la concentración de MP. Estos factores intervienen en la determinación la masa colectada (mg) y del volumen total de aire muestreado (m^3). Para calcular el volumen se debe medir el tiempo de muestreo (min) y determinar la tasa de flujo (m^3/min) mediante la presión barométrica (mm Hg), la temperatura ambiente (ºC) y la presión de estancamiento del equipo (plg. H_2O).

Para observar el efecto de estas variables sobre el cálculo de la concentración de PM_{10} se planteó un escenario de referencia y luego se realizaron modificaciones a los valores de una variable, conservando estables los valores de las restantes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación entre equipos de muestreo

PM_{10}. Los análisis estadísticos para comparar EQ_1, EQ_2 y EQ_3 se realizaron con los datos reales, es decir, sin ningún tipo de transformación, dado que las pruebas de normalidad indicaron que los tres conjuntos de datos se ajustaron a esta distribución (P > 0.05).

Al graficar las concentraciones medidas de PM_{10} contra los promedios diarios se pudo observar que los resultados de los tres equipos fueron similares, aunque la dispersión de los datos fue ligeramente mayor cuando las concentraciones medidas aumentaron (**Fig. 1**).

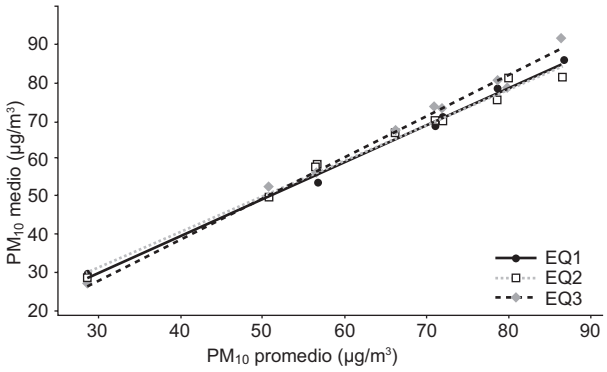

Fig. 1. Dispersión de las concentraciones de PM_{10} medidas simultáneamente con tres equipos de muestreo (EQ_1, EQ_2 y EQ_3)

El análisis de varianza de un solo factor (a = 0.05) indicó que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre las medias (P=0.963), por lo que el factor equipo/operador no es una fuente importante de variación (**Cuadro I**). Esto se puede observar gráficamente en la **figura 2**, donde los intervalos de confianza (95 %) se traslapan.

Impactadores de cascada. No todos los conjuntos de datos de las diferentes etapas se ajustaron a la distribución normal. Con el fin de realizar el análisis de comparación de las medias de ambos equipos se realizó una transformación logarítmica (base 10) al conjunto completo de datos. Las pruebas t pareadas mostraron que tampoco existen diferencias significativas entre las medias de los equipos en alguna de las 6 etapas (P > 0.05). La **figura 3**

CUADRO I. ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR DE LAS CONCENTRACIONES DE PM_{10} MEDIDAS SIMULTÁNEAMENTE EN LOS EQUIPOS DE MUESTREO EQ_1, EQ_2 y EQ_3 ($\alpha = 0.05$)

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	P
Factor (equipos)	2	22	11	0.04	0.963
Error estándar	27	7948	294		
Total	29	7970			

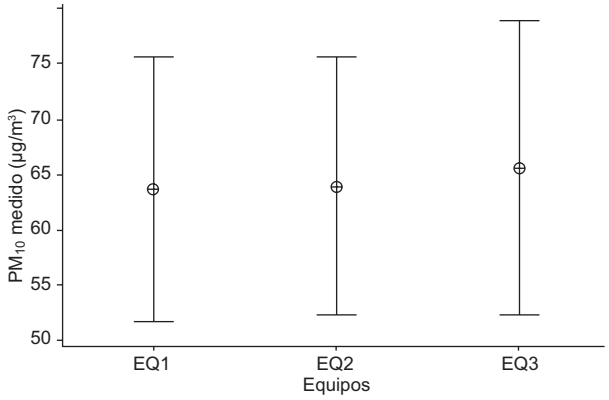

Fig. 2. Intervalos de confianza (95 %) para las medias de los equipos EQ_1, EQ_2, EQ_3

muestra que los intervalos de confianza contienen a las hipótesis nulas (Ho), por lo cual se rechazó la hipótesis alternativa (95% de confianza) de que las diferencias entre las medias de los equipos son diferentes de cero.

De acuerdo con estos resultados, cuando se hace uso de muestreadores de alto volumen con cabezales PM_{10} e impactadores de cascada, los resultados obtenidos por diferentes operadores o laboratorios en diferentes sitios, pueden ser comparables siempre y cuando se siga detalladamente el método de referencia.

Límites de detección y cuantificación

PM_{10}. Los LD y LC calculados a partir de la desviación estándar de las diferencias entre la primera y segunda pesada de los filtros blanco (**Cuadro II**), fueron

CUADRO II. ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE LAS DIFERENCIAS DE PESOS DE FILTROS BLANCOS

DP (mg)	FRC	FRN
Mínimo	0.32	0.03
Máximo	1.91	0.64
Promedio	0.85	0.30
s	0.34	0.19

n=20, DP: diferencia entre la primera y segunda pesada, FRC: filtros rectangulares, FRN: filtros ranurados, s: desviación estándar

1.89 mg y 4.30 mg respectivamente (**Cuadro III**). Estos límites se relacionan con el tiempo y el flujo de muestreo para determinar los límites de concentración de partículas equivalente en el aire ambiente (LD_{AA} y LC_{AA}). En un muestreo de 24 h a un flujo de 1.1 m^3/min, el LD_{AA} resultante sería de 0.56 µg/m^3 y el LC_{AA} de 2.71 µg/m^3. Concentraciones de PM_{10} tan bajas como éstas son difíciles de encontrar, aún en sitios poco impactados por la actividad humana. Campos (2006) reportó concentraciones mínimas de PM_{10} de 5.13 µg/m^3 (percentil 5) en un área suburbana cercana a la ciudad de Chihuahua, con muy baja densidad poblacional.

Impactadores de cascada. Los límites calculados para PM_{10} con filtros rectangulares, aplican también para la etapa E6 de los ImpC, ya que los filtros utilizados fueron los mismos. En el caso de E1 a E5, donde se utilizaron filtros ranurados, los límites calculados fueron 0.86 mg (LD) y 2.18 mg (LC), los cuales equivalen a concentraciones en aire ambiente de 0.54 µg/m^3 (LD_{AA}) y 1.38 µg/m^3 (LC_{AA}). Durante

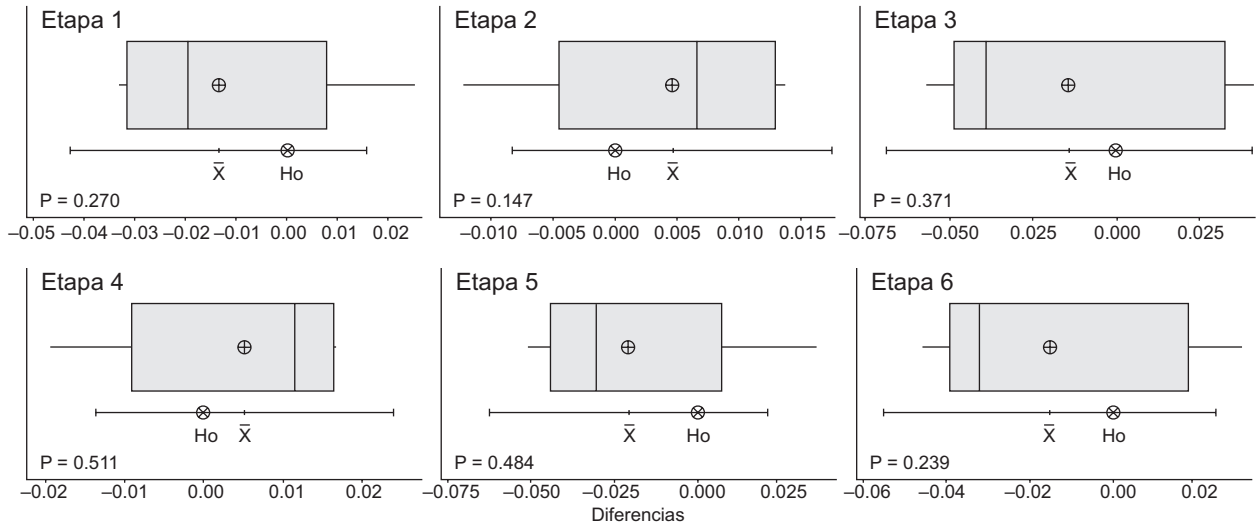

Fig. 3. Diferencias entre la hipótesis nula (Ho) y el intervalo de confianza t (95 %) para las medias de las etapas E1 a la E6 (impactadores de cascada) en los equipos EQ_1 y EQ_2 (datos transformados)

CUADRO III. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA PM_{10} E IMPACTADORES DE CASCADA

	PM_{10}	Impactadores de cascada
LD (µg)	1.89	0.86
LC (µg)	4.30	2.18
LD_{AA} (µg/m^3)	0.56	0.54
LC_{AA} (µg/m^3)	2.71	1.38

LD y LC: límites de detección y cuantificación respectivamente, LD_{AA} y LC_{AA}: límites de detección y cuantificación en aire ambiente respectivamente

este estudio no se presentaron concentraciones iguales o menores a los límites de cuantificación obtenidos. Las concentraciones más bajas fueron de 9.52 µg/m^3 en la E6 y de 2.35 µg/m^3 en la E4.

Estos resultados indican que la sensibilidad del método no representa una limitante en mediciones de PM_{10}, ni de fracciones más pequeñas mediante el uso de ImpC en ambientes urbanos.

Precisión del método

PM_{10}. La repetibilidad (CV) se determinó mediante el procedimiento para dos replicas (EQ_1 y EQ_2), obteniéndose un CV de 3.04 % (**Cuadro IV**). Este resultado concuerda con el 3.0 % establecido para un solo analista (USEPA 1971).

No se pudo calcular una estimación de la reproducibilidad, ya que no se realizó una prueba interlaboratorios. Sin embargo, los datos de los tres equipos permitieron el cálculo de una precisión intermedia para operador-equipo, la cual resultó de 3.28 %. La precisión intermedia siempre debe ser menor a la reproducibilidad, la que, de acuerdo con el método de referencia es de 3.7 %.

Impactadores de cascada. En comparaciones de equipos muestreadores de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$, la precisión no debe ser menor a 10 % (CFR 2006b). En este caso los CV de todas las etapas se mantuvieron por debajo de ese límite, desde 1.7 % para E2 hasta 6.8 % para E3 (**Cuadro V**).

Algunos autores, como Buonanno *et al*. (2011), han reportado que las incertidumbres de las mediciones de partículas muestran un incremento conforme la fracción medida disminuye. De igual manera, la precisión parece disminuir en este mismo sentido. Al sumar las etapas E1 a E6, E3 a E6 y E5 a E6 para obtener la concentración de PM_{10}, $PM_{3.0}$ (~$PM_{2.5}$) y $PM_{0.95}$ (~$PM_{1.0}$) se observó un incremento del CV hacia las fracciones más pequeñas, el cual no fue evidente al evaluar las 6 fracciones por separado (**Cuadro V**).

CUADRO IV. RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN DE PM_{10} Y DE LA PRECISIÓN DEL MÉTODO DE ALTO VOLUMEN, UTILIZANDO DOS MUESTREADORES (EQ_1 Y EQ_2)

Muestreo	Promedio (mg/m^3)	d_i	CV_i	CV
1	31.87	4.46	3.15	3.04
2	48.01	3.94	2.78	
3	49.33	2.66	1.88	
4	47.55	6.12	4.33	
5	42.25	8.00	5.66	
6	25.50	3.96	2.80	
7	32.67	4.38	3.10	
8	47.89	2.26	1.59	
9	35.41	1.58	1.12	
10	45.48	2.24	1.59	
11	57.51	1.95	1.38	
12	56.31	8.33	5.89	
13	29.09	3.37	2.38	
14	65.06	5.96	4.22	
15	70.55	1.63	1.15	
16	49.32	0.16	0.11	
17	83.57	5.19	3.67	
18	69.16	2.27	1.61	
19	79.98	3.13	2.21	
20	76.98	3.68	2.60	

d_i: diferencia porcentual relativa, CV_i: coeficiente de variación para cada muestreo, CV: coeficiente de variación para toda la campaña

Los resultados confirmaron que el método tiene un nivel de precisión adecuado para ser utilizado en mediciones tanto de PM_{10}, como de las fracciones más pequeñas obtenidas mediante ImpC.

Robustez

Para observar el efecto de las variables sobre el cálculo de la concentración de PM_{10} se planteó un escenario de referencia (caso 1) y luego se realizaron modificaciones a los valores de las variables (**Cuadro VI**). Para los casos 2 al 7 (primer bloque) se estableció una variación del 10 %, la cual es la máxima permitida por los objetivos de calidad de los métodos de medición (CFR 2006b). Los casos 8 al 11 (segundo bloque) fueron planteados de manera que reflejaran con una mayor aproximación las mediciones verdaderas, por lo que las variaciones se establecieron ligeramente por arriba de las tolerancias máximas permitidas a los equipos de medición por el método o por su diseño. No se planteó una variación de la temperatura adicional al caso 2, ya que éste coincidió con ambos criterios.

El tiempo de muestreo y la masa resultaron las variables de mayor impacto entre los casos del primer bloque (casos 5 y 6). Esto se explica por el hecho de

CUADRO V. RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN DE 6 FRACCIONES (ETAPAS) DE PM Y DE LA PRECISIÓN CON IMPACTADORES DE CASCADA

Etapa	Tamaño (µm)	Promedio (µg/m^3)	Mín. (µg/m^3)	Máx. (µg/m^3)	d_i	CV_i	CV_E	Promedio (DT $\log_{10}$)
1	7.2 a 10.0	7.18	4.13	9.72	5.43	1.60	4.07	0.8363
2	3.0 a 7.2	14.70	7.51	24.01	2.22	1.09	1.70	1.1328
3	1.5 a 3.0	6.50	3.13	11.33	9.31	6.75	6.80	0.7640
4	0.95 a 1.5	4.86	2.35	7.76	3.00	1.87	2.37	0.6391
5	0.49 a 0.95	3.45	2.53	5.02	8.07	5.84	5.92	0.5213
6	0 a 0.49	14.40	9.52	18.71	6.82	7.52	5.28	1.1479
PM_{10}	<10	51.09	33.08	81.08	2.85	2.02	2.08	---
$PM_{3.0}$	<3.0	29.21	21.44	46.06	3.85	2.72	3.11	---
$PM_{0.95}$	<0.95	17.85	12.34	24.08	5.85	4.13	4.54	---

Mín y Máx: menor y mayor concentración (respectivamente) observadas durante la campaña, d_i: diferencia porcentual relativa promedio por etapa, CV_i: coeficiente de variación promedio por etapa, CV_E: coeficiente de variación por etapa para toda la campaña, DT $\log_{10}$: datos transformados (logaritmo base 10).

CUADRO VI. EFECTO DE MODIFICACIÓN DE LOS VALORES DE LAS VARIABLES MEDIDAS SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE MP

Caso	Temp.† ºC	P_{bar}† mm Hg	P_{stg}† plg.H_2O	Q_a‡ m^3/min	Tiempo† min	Vol.‡ m^3	Masa† µg	Conc. ‡ µg/m^3	Variación %
1	25.0	760	13.0	1.10	1440	1583	126.64	80.00	-
2	22.5	760	13.0	1.06	1440	1525	126.64	83.00	3.75
3	25.0	684	13.0	1.08	1440	1552	126.64	81.59	1.98
4	25.0	760	11.7	1.12	1440	1601	126.64	78.87	1.41
5	25.0	760	13.0	1.10	1296	1425	126.64	88.89	11.11
6	25.0	760	13.0	1.10	1440	1583	113.98	72.00	10.00
7	22.5	684	11.7	1.06	1296	1370	113.98	83.18	3.97
8	25.0	750	13.0	1.10	1440	1579	126.64	80.19	0.23
9	25.0	760	12.6	1.10	1440	1590	126.64	79.65	0.43
10	25.0	760	13.0	1.10	1335	1576	126.64	80.28	0.35
11	25.0	760	13.0	1.10	1440	1583	124.64	78.73	1.58

Temp: temperatura, P_{bar}: presión barométrica, P_{stg}: presión de estancamiento, Q_a: tasa de flujo, Vol: volumen total muestreado, Conc: concentración de PM_{10}
†Variables medidas
‡Variables calculadas

que ambas tienen una relación muy directa con la concentración de MP.

Una modificación de 2 mg en la masa resultó en una variación de sólo 1.27 µg/m^3, equivalente a un 1.58 % (caso 11). Con una correcta calibración y verificación de la balanza, además de controles de calidad adecuados, se pueden lograr variaciones menores a 1 mg que es el límite establecido por la USEPA (1999b). Cabe mencionar que para concentraciones muy bajas (< 10 µg/m^3), una variación de 1 mg puede resultar en un error mayor al 6 %. Sin embargo como se mencionó anteriormente, en áreas urbanas raramente se presentan niveles de concentración tan bajos.

El tiempo es una variable que puede medirse fácilmente con muy buena precisión. En relojes mecánicos los errores característicos son de 30 a 60 s en 24 h. Debido a esto los errores en la lectura del tiempo en muestreos reales tienen una influencia muy pequeña sobre el resultado de la concentración tal como se puede ver en el Caso 10, donde un error de 5 min resultó en una variación de 0.35 % (0.28 µg/m^3).

En cuanto a la temperatura, el método estándar indica el uso de termómetros trazables con diferencias máximas de ± 2 ºC. Un cambio de 2.5 ºC repercutió en una variación de 3.75 % (caso 2), la cual si bien se encontró dentro de los límites razonables resultó alta en comparación con los casos del segundo bloque.

La presión barométrica debe medirse con un barómetro trazable y estar dentro del rango de ± 5 mm Hg al compararlo contra un estándar. Una modificación de 76 mm Hg (caso 3) resultó en una variación

relativamente pequeña (1.98 %). Cuando la modificación fue de 10 mm Hg (caso 8), la alteración del resultado fue despreciable (0.28 $\mu g/m^3$, equivalente a 0.23 %).

En el caso 4, una modificación de 1.4 plg. H_2O en la presión de estancamiento derivó en una variación relativamente pequeña (1.41 %). Respecto a los manómetros de columna de agua, no se encontraron referencias sobre la precisión de los mismos. Por lo anterior se consideró un error de 4 plg. H_2O en el caso 9, el cual repercutió en una variación del 0.43 % ó 0.35 $\mu g/m^3$. Lo anterior indica que los errores en la medición de ambas presiones tienen una influencia muy pequeña sobre los resultados.

En condiciones de muestreo, los errores en las mediciones de las variables se presentan de manera simultánea y en algunos casos los efectos de estos errores se pueden cancelar entre sí. En el caso 7 se realizaron modificaciones del 10 % a los valores de todas las variables, dando como resultado una variación de 3.97 %. Esta variación fue mayor al 1.41 % obtenido cuando sólo se modificó la presión de estancamiento (caso 4), pero mucho menor al 11.11 % resultante al modificar únicamente el tiempo de muestreo (caso 5). En el caso 7 se plantearon subestimaciones de los valores de las variables. Sin embargo, combinaciones de subestimaciones y sobreestimaciones de estos valores pueden conducir a diferentes resultados, aún cuando todas sean de la misma magnitud (10 % por ejemplo).

Los resultados mostraron que el método es robusto y las variaciones que pueden ocurrir en condiciones reales de muestreo tienen un efecto menor. Al ser la temperatura ambiente y la masa las dos variables de mayor influencia sobre los resultados de concentración se debe tener especial cuidado en su medición.

Las variaciones de las condiciones ambientales durante los diferentes muestreos resultaron de utilidad para la evaluación del método. Los resultados mostraron que el método es preciso en un amplio rango de temperaturas medias diarias (10 a 28 ºC) y humedad relativa (19 a 60 %), así como de niveles de concentración de PM_{10} (29 a 83 $\mu g/m^3$). Las bajas correlaciones entre el CV_i y la temperatura (0.43, $P = 0.05$), la humedad relativa (–0.33, $P = 0.16$) y la concentración de PM_{10} (–0.02, $P = 0.95$), indican que la precisión se ve poco afectada por estas variables ambientales.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en cuanto a los indicadores de calidad de los datos, aplicables al método de alto volumen (LD, LC, precisión y robustez) mostraron que el método es adecuado para su uso en la medición de partículas PM_{10} y fracciones más pequeñas (obtenidas mediante impactadores de cascada) en ambientes urbanos.

Los datos registrados mediante este método en distintos sitios, por ejemplo, en una red de monitoreo o entre diversas redes pueden ser comparables siempre que se siga detalladamente el método de referencia.

Se sabe que la localización de los muestreadores pude implicar una mayor variabilidad que cualquier falta de precisión en el método de medición, por lo que se hace hincapié en que los sitios de muestreo sean seleccionados de tal manera que estén libres de interferencias locales. Lo anterior si se desea que los resultados sean representativos de una amplia zona.

REFERENCIAS

Buonanno G., Dell'Isola M., Stabile L. y Viola A. (2011). Critical aspects of the uncertainty budget in the gravimetric PM measurements. Measurement 44, 139-147.

Campos A. (2006). Evaluación de partículas atmosféricas PST y PM_{10} en la Ciudad de Chihuahua, México: niveles de concentración, composición elemental e identificación de fuentes emisoras. Tesis doctoral. Facultad de Zootecnia y Ecología. Universidad Autónoma de Chihuahua. Chihuahua, México. 88 pp.

CENAM (2005). CNM-MRD-PT-030. Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. 2da. edición. Centro Nacional de Metrología. Informe técnico. Los Cués, Querétaro, México. 67 pp.

CFR (2001). Title 40: Protection of environment, parts 50 to 51. Part 50: National primary and secondary ambient air quality standards. Apendix B: Reference method for the determination of suspended particulate matter in the atmosphere (high volume method). Code of Federal Regulations. Washington, EUA. 520 pp.

CFR (2006a). Title 40: Protection of environment, parts 53 to 59. Part 53: Ambient air monitoring reference and equivalent methods. Subpart D: Procedures for testing performance characteristics of methods for PM_{10}. Code of Federal Regulations. Washington, EUA. 379 pp.

CFR (2006b). Title 40: Protection of environment, parts 53 to 59. Part 58: Ambient air quality surveillance. Subpart G: Federal monitoring. Apendix A: Quality assurance requeriments for SLAMS, SPMs and PSD air monitoring. Code of Federal Regulations. Washington, EUA. 379 pp.

Chan Y.C., Vowles P.D., McTainsh G.H., Simpson R.W., Cohen D.D., Bailey G.M. y McOrist G.D. (2000). Simultaneous collection of airborne particulate matter on several collection substrates with a high-volume cascade impactor. Atmos. Environ. 34, 2645-2651.

Chow J.C., Doraiswamy P., Watson J.G., Chen L.W.A., Ho S.S.H. y Sodeman D.A. (2008). Advances in integrated and continuous measurements for particle mass and chemical composition. J. Air Waste Manage. 58, 141-163.

Gębicki J. y Szymańanska K. (2012). Comparative field test for measurement of PM_{10} dust in atmospheric air using gravimetric (reference) method and b-absorption method (Eberline FH 62-1). Atmos. Environ. 54, 18-24.

Gehrig R., Hueglin C., Schwarzenbach B., Seitz T. y Buchmann B. (2005). A new method to link PM_{10} concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric reference method according to EN12341. Atmos. Environ. 39, 2213-2223.

Karanasioua A.A., Sitarasb I.E., Siskosb P.A y Eleftheriadisa K. (2007). Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer. Atmos. Environ. 41, 2368-2381.

McKee H.C., Childers R.E., Saenz O., Stanley T.W. y Margeson J.H. (1972). Collaborative testing of methods to measure air pollutants. I. The high-volume method for suspended particulate matter. J. Air Pollut. Control Assoc. 22, 342-347.

Marcazzan G.M., Ceriani M., Valli G. y Vecchi R. (2003). Source apportionment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Milan (Italy) using receptor modeling. Sci. Total Environ. 317, 137-147.

Marple V.A. y Willeke K. (1976). Impactor design. Atmos. Environ. 10, 891-896.

Mészáros E. (1993). Global and regional changes in atmospheric composition. Lewis Publishers. Boca Raton, EUA. 175 pp.

Penttinen P., Alm S., Ruuskanen J. y Pekkanen J. (2000). Measuring reflectance of TSP-filters for retrospective health studies. Atmos. Environ. 34, 2581-2586.

Pope III C.A. y Dockery D.W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. J. Air Waste Manage. 56, 709-742.

Solomon P.A. y Sioutas C. (2008). Continuos and semicontinuous monitoring techniques for particulate matter mass and chemical components: a sintesis of findings from EPA´s particulate matter supersites program and related studies. J. Air Waste Manage. 58, 164-195.

USEPA (1971). EPA APDT-0904. Colaborative study of reference method for the determination of suspended particulates in the atmosphere (High Volume Method). United States Environmental Protection Agency. Reporte técnico. Research Triangle Park, North Carolina, EUA. 10 pp.

USEPA (1999a). EPA/625/R-96/010a. Compendium of methods for the determination of organic compounds in air ambient. Method IO-2.1. Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM_{10} using high volume sampler. United States Environmental Protection Agency. Compendio de métodos. Cincinnati, EUA. 74 pp.

USEPA (1999b). EPA/625/R-96/010a. Compendium of methods for the determination of organic compounds in air ambient. Method IO-3.1. Selection, preparation and extraction of filter material. United States Environmental Protection Agency. Compendio de métodos. Cincinnati, EUA. 30 pp.

USEPA (2012). List of designated reference and equivalent methods. United States Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, North Carolina, EUA. 60 pp.

Watson J.G. (2003). Visibility: science and regulation. J. Air Waste Manage. 52, 628-713.