

UNIVERSIDAD NACIONAL
"Campus Omar Dengo"
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE QUÍMICA

"DETERMINACIÓN DE ÉTER METIL *TERC*-BUTÍLICO (MTBE) EN EL AIRE DE
SAN JOSÉ, COSTA RICA"

Trabajo sometido a consideración del Tribunal Examinador de la Escuela de
Química, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en
Química Industrial.

GERMAIN ESQUIVEL HERNÁNDEZ


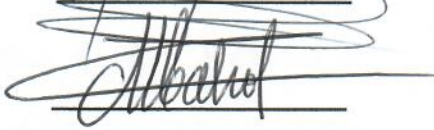
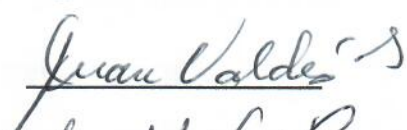
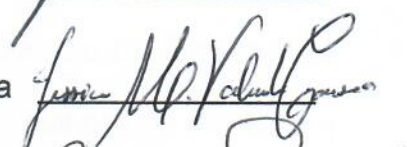
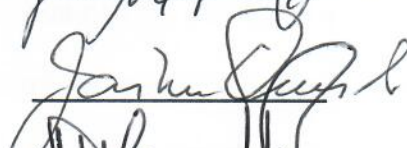

TUTOR: Dr. JUAN VALDÉS GONZÁLEZ
ASESORA: Dra. JESSICA VALVERDE CANOSSA
ASESOR: Dr. JAIME QUESADA KIMSEY

Heredia

Marzo, 2006

Este trabajo de graduación fue aprobado por el Tribunal Examinador de la Escuela de Química de la Universidad Nacional, como requisito parcial para optar al grado de Licenciatura en Química Industrial.

Miembros del Tribunal del trabajo final de graduación

		FIRMA
Representante del Decano	MSc. Efraín Solís Montiel	
Director de la Escuela	MSc. Marco Calvo Pineda	
Tutor	Dr. Juan Valdés González	
Asesora	Dra. Jessica Valverde Canossa	
Asesor	Dr. Jaime Quesada Kimsey	
Lector	MSc. Jorge Herrera Murillo	

RESUMEN

Se determinó la concentración del éter metil *terc*-butilico (MTBE), un compuesto orgánico volátil adicionado como aditivo a la gasolina, en el aire de San José utilizando cartuchos de adsorción rellenos con carbón grafitizado para el muestreo y desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases. Se utilizó un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de las muestras en el laboratorio. Las mediciones se realizaron en dos puntos de San José: en el Hospital San Juan de Dios (H.S.J.D.), Distrito Hospital y en la Compañía Nacional de Fuerza y Luz (C.N.F.L.), La Uruca. Se realizaron dos campañas de muestreo: una en octubre y la otra en noviembre y diciembre del 2005. En el laboratorio se validó el método de muestreo y análisis mediante el uso de blancos de muestreo y se determinó la selectividad, la linealidad, la reproducibilidad, la repetibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación del método; comparándolos con valores de referencia válidos. No se encontraron cantidades detectables de MTBE en los blancos de muestreo y se obtuvo una resolución de 22.7 para la separación del MTBE respecto a 12 hidrocarburos. El coeficiente de correlación (R) fue de 0.99966, el porcentaje de recuperación de $97 \pm 1 \%$ y el porcentaje del desvío relativo fue de $0.3 \pm 0.1 \%$. Los límites de detección y cuantificación fueron de 0.4 y $1.1 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, respectivamente. Con excepción de una ligera desviación en la reproducibilidad se demostró que el método de muestreo y análisis es válido desde un punto de vista analítico. El muestreo realizado en octubre permitió establecer la variación horaria de la concentración de MTBE durante 48 horas en

cada sitio, donde los períodos con concentraciones más altas de MTBE se registraron a las 06:00, 07:00, 08:00, 13:00, 18:00 y 20:00 horas del día. Las concentraciones de MTBE variaron entre 0.4 y 25.3 $\mu\text{g MTBE/m}^3$ en el H.S.J.D., con una concentración promedio de $6.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, siendo estas concentraciones dos veces mayores a las encontradas en la C.N.F.L. En aquellos períodos del día con precipitaciones se observó una disminución promedio en las concentraciones en $3.0 \mu\text{g MTBE/m}^3$. Durante la segunda campaña de muestreo se determinó la variación diaria durante siete días en cada punto, no observándose diferencias significativas entre las concentraciones de MTBE registradas en ambos puntos de muestreo, ni entre los días de la semana muestreados. Las concentraciones de MTBE variaron entre 0.4 ± 0.3 y $6.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$. La concentración promedio fue de $2.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$. Existió una disminución en las concentraciones de MTBE en San José debido al aumento de la velocidad y el cambio de dirección del viento. En comparación con estudios realizados en Finlandia, Corea del Sur, Brasil y Estados Unidos, donde se registraron concentraciones de 9.5, 3.3, 23.8 y 1.5 $\mu\text{g MTBE/m}^3$, respectivamente, la concentración promedio de MTBE registrada en San José de $2.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ está dentro del ámbito de concentraciones reportadas en los trabajos consultados. En general las concentraciones de MTBE en el aire de San José se vieron influenciadas por el tráfico vehicular, la precipitación, la dirección y velocidad del viento.

RECONOCIMIENTOS

A todas aquellas instituciones nacionales que desarrollan investigaciones científicas en el campo ambiental, en especial al Ministerio de Salud Pública del Gobierno de Costa Rica y al Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT) de la Universidad Nacional, por su labor pionera en el control de la contaminación del aire a nivel industrial y urbano.

AGRADECIMIENTOS

Al personal docente y administrativo de la Escuela de Química de la Universidad Nacional, y en especial al Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT), por las oportunidades y enseñanzas brindadas como estudiante de la carrera de Licenciatura en Química Industrial.

Al Dr. Juan Valdés González por su apoyo durante estos años de trabajo, y por brindarme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de graduación bajo su tutela. Gracias por su comprensión y ayuda más allá del plano profesional.

A la Dra. Jessica Valverde y al Dr. Jaime Quesada por haber aceptado servir de asesores en el presente trabajo.

Al MSc. Félix Rodríguez y al Dr. Ölle Ramnäs por haber despertado en mi el interés por la cromatografía de gases, en especial por el análisis de compuestos orgánicos volátiles en aire.

A la Ing. Ana Villalobos y a la Lcda. Lucrecia Navarro por su cooperación y coordinación para la realización de los muestreos en las estaciones de monitoreo del Hospital San Juan de Dios y de la Compañía Nacional de Fuerza y Luz.

Al personal de vigilancia del parqueo de médicos del Hospital San Juan de Dios y del plantel Virilla de la Compañía Nacional de Fuerza y Luz por su colaboración y paciencia durante las dos campañas de muestreo.

Al MSc. Alfonso Liao del Instituto Meteorológico Nacional por su gestión para la obtención de los datos meteorológicos correspondientes.

A mis compañeros del Laboratorio de Química de la Atmósfera Diana González, Gabriela Hernández, Álvaro Torres y José Pablo Jiménez por su colaboración durante la recolección de las muestras en ambos sitios de muestreo.

DEDICATORIA

A mis padres, German Esquivel Álvarez y Nelly Hernández Arroyo, por su amor, ejemplo y comprensión durante 25 años, ¡Gracias infinitas a Dios por el regalo que me ha dado a través de ustedes!

Este trabajo es dedicado especialmente a la memoria de mi madre, quien fue mi primera maestra e inculcó en mi el deseo de superación durante 23 años, ¡Qué Dios te tenga a su lado, Gracias infinitas por tu amor!

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iii
RECONOCIMIENTOS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
DEDICATORIA	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes y justificación	1
1.2 El origen de las emisiones del éter metil <i>terc</i> -butílico (MTBE) al ambiente	4
1.3 Implicaciones ambientales debidas al uso del éter metil <i>terc</i> -butílico (MTBE) como aditivo en la gasolina	7
1.4 Determinación analítica de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire	11
II. SECCIÓN EXPERIMENTAL	15
2.1 Descripción de los puntos de muestreo	15
2.2 Campañas de muestreo	18
2.3 Métodos de muestreo y análisis	21
2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo	25
2.5 Metodología aplicada para el control de calidad de los métodos de muestreo y análisis	26
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 Datos meteorológicos	28

3.2 Evaluación de la calidad analítica del sistema de análisis	32
3.3 Variación horaria de la concentración de MTBE en el aire de San José	39
3.4 Variación diaria de la concentración de MTBE en el aire de San José	44
3.5 Comparación de San José con otras zonas urbanas internacionales	47
IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	51
V. REFERENCIAS	54
VI. ANEXOS	60
6.1 Muestra de cálculo para la preparación de un patrón de MTBE mediante el sistema de calibración con botella de dilución estática	60
6.2 Selectividad del sistema cromatográfico utilizado para la determinación de MTBE en aire	62
6.3 Determinación de la reproducibilidad del método de análisis de MTBE en aire	64
6.4 Estimación de la repetitibilidad del método de análisis de MTBE en aire	65
6.5 Determinación del límite de detección y cuantificación del método de análisis de MTBE en aire	65
6.6 Muestra de cálculo de la concentración de MTBE en aire	67

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
Cuadro 1. Propiedades físicas del éter metil <i>terc</i> -butílico (MTBE)	8
Cuadro 2. Condiciones meteorológicas promedios imperantes en la ciudad de San José durante los muestreos de MTBE en aire	29
Cuadro 3. Criterios analíticos utilizados para la validación del método de análisis desarrollado para MTBE en aire	33
Cuadro 4. Concentraciones de MTBE en aire reportadas en zonas urbanas internacionales	48
Cuadro 5. Porcentaje de recuperación obtenido para la determinación de MTBE mediante el uso de desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama (FID)	64
Cuadro 6. Repetibilidad del sistema cromatográfico utilizado para la determinación de MTBE	65



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo seleccionados para la determinación de MTBE en la ciudad de San José	15
Figura 2. Ubicación del sitio de muestreo en el Hospital San Juan de Dios (H.S.J.D.), Distrito Hospital, San José	16
Figura 3. Ubicación del sitio muestreo en la Compañía Nacional de Fuerza y Luz (C.N.F.L.), La Uruca, San José	17
Figura 4. Esquema del sistema de muestreo y del cartucho de adsorción utilizados para la determinación de MTBE en aire	19
Figura 5. Bomba de muestreo y cartuchos de adsorción utilizados para el muestreo de MTBE en aire	20
Figura 6. Esquema del sistema analítico implementado para la determinación de MTBE en aire	22
Figura 7. Esquema del sistema de calibración utilizado para la determinación de MTBE en aire	23
Figura 8. Botella de dilución estática utilizada para la preparación de patrones gaseosos de MTBE	24
Figura 9. Variación horaria de la velocidad y dirección del viento durante el muestreo de MTBE en aire en la ciudad de San José	31
Figura 10. Separación cromatográfica de 12 hidrocarburos y el MTBE utilizando un sistema de desorción térmica y cromatografía de gases FID	34

Figura 11. Curva de calibración promedio obtenida para la determinación de MTBE en aire	36
Figura 12. Variación horaria de la concentración de MTBE en el H.S.J.D., Distrito Hospital, San José	40
Figura 13. Variación horaria de la concentración de MTBE en el C.N.F.L., La Uruca, San José	41
Figura 14. Variación diaria de la concentración de MTBE en San José	45
Figura 15. Separación cromatográfica de una muestra de aire tomada en la ciudad de San José	67

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes y justificación

El conocimiento de las concentraciones de los contaminantes en áreas urbanas y el establecimiento de los niveles de exposición son esenciales para la prevención de los problemas de salud pública y sirve para identificar las fuentes de emisión respectivas. En el caso de los contaminantes orgánicos e inorgánicos se han realizado grandes esfuerzos para reducir sus emisiones y para establecer las normas de emisión e inmisión más adecuadas. Recientemente se ha despertado un gran interés en establecer el impacto de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) sobre el hombre y el ambiente, especialmente el de los compuestos emitidos por el tráfico automotor (Löfgren, 1992).

En zonas urbanas el transporte automotor constituye la fuente principal de emisión de contaminantes, donde el 75% de los contaminantes emitidos se deben al parque automotor. Los principales contaminantes del aire son el monóxido de carbono y los hidrocarburos, representando juntos más del 90% de los contaminantes emitidos al aire por el transporte automotor (Doménech, 1991). Es por ello que se han hecho esfuerzos por mejorar el funcionamiento de los vehículos, donde la reformulación de los combustibles fósiles utilizados ha sido la alternativa más aplicada (Stoker *et al.*, 1972).

Actualmente la reformulación está basada en la adición de compuestos oxigenados (aditivos) a los combustibles fósiles, en especial a la gasolina, con el

fin de minimizar las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos (Melnick *et al.*, 1996). Con anterioridad el uso de compuestos organometálicos basados en plomo conllevó a elevar las concentraciones de este metal en el ambiente, así como al deterioro de los sistemas catalíticos de los vehículos (Brimblecombe, 1996). Dentro de los compuestos oxigenados utilizados el MTBE es el aditivo más utilizado en la actualidad, con una concentración de hasta un 11% v/v en la gasolina (Vainiotalo *et al.*, 1998). La adición de este compuesto a la gasolina ha producido una disminución de la cantidad de monóxido de carbono e hidrocarburos en las emisiones vehiculares, aunque su influencia sobre la cantidad de partículas y óxidos de nitrógeno (NO_x) no está clara (Koshland *et al.*, 1999).

A pesar de estos beneficios el uso del MTBE ha despertado preocupación debido a su impacto sobre el ambiente. La principal inquietud sobre el MTBE es su efecto adverso sobre la salud de las personas. Los estudios han demostrado que este compuesto tiene un alto potencial para producir cáncer, problemas reproductivos y efectos tóxicos sobre el sistema nervioso (California Environmental Protection Agency, 1999). Otros efectos atribuidos a la exposición del MTBE son el dolor de cabeza, irritación de los ojos, de la nariz y de la garganta, mareos, vómitos y desorientación (Melnick *et al.*, 1996). Al mismo tiempo este compuesto ha demostrado ser un compuesto persistente en el ambiente, con una alta solubilidad en agua, encontrándose altas concentraciones de MTBE en lagos y ríos, por lo que representa un riesgo potencial de contaminación de los mantos acuíferos (Baehr *et al.*, 1998).

En Costa Rica el MTBE es utilizado por la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) como aditivo para la gasolina súper. RECOPE es una institución autónoma del Gobierno de Costa Rica, la cual es la única industria dedicada en el país al refinamiento del petróleo. RECOPE adiciona el MTBE a la gasolina súper desde principios de la década de los noventa, donde la cantidad de MTBE presente en la gasolina es variable, agregándose este compuesto con el fin de obtener una gasolina con un octanaje mínimo de 94 % (www.recope.go.cr).

Es muy probable que los problemas reportados con el MTBE en otros países puedan presentarse en Costa Rica, mas aún que hasta la fecha no existen estudios sobre la determinación de las concentraciones de este compuesto en el aire, lluvia o agua potable del Valle Central y no se han promulgado normativas ambientales para su monitoreo. Lo anterior justifica la determinación de las concentraciones de MTBE en el aire de la ciudad de San José, con el fin de establecer los niveles de inmisión de este compuesto, así como los potenciales problemas de salud para la población.

Este tipo de estudio puede servir como referencia para otras investigaciones, por ejemplo, la determinación de MTBE en los mantos acuíferos del Valle Central de Costa Rica.

El objetivo general del presente trabajo final de graduación es el contribuir al estudio de la calidad del aire de la ciudad de San José y al mejoramiento de la salud pública mediante la determinación de la concentración de éter metil *terc*-butílico (MTBE) en aire de la ciudad de San José.

1.2 El origen de las emisiones del éter metil *terc*-butílico (MTBE) al ambiente

En la actualidad el consumo de combustibles por parte del transporte automotor constituye una de las principales preocupaciones ambientales, debido al impacto de las emisiones vehiculares sobre el ambiente, en particular sobre la calidad del aire (Brimblecombe, 1996). Un factor clave en este problema es la tecnología presente en los automotores. El motor de combustión interna ha estado presente en los vehículos desde su aparición en masa en la década de 1920, donde las principales mejoras tecnológicas realizadas en este sistema buscaron aumentar la eficiencia del proceso de combustión. Sin embargo, las características del combustible, las condiciones de las carreteras, el clima y la edad del vehículo (entre otros factores) influyen las emisiones producidas, por lo que el problema debe ser abordado en forma integral, y no se soluciona únicamente mejorando las propiedades del combustible o del vehículo (Koshland *et al.*, 1999).

Como una búsqueda por mejorar los procesos de combustión en los motores, la reformulación de los combustibles a través de aditivos ha sido el método más utilizado hasta la fecha. En general, los combustibles se caracterizan mediante la comparación de su comportamiento de combustión con las propiedades de combustión de varias mezclas de isooctano (2,2,4-tri-metilpentano) y *n*-heptano. El porcentaje de isooctano presente en la mezcla de referencia establece el octanaje del combustible, donde los combustibles con números altos de octanaje se queman en forma eficiente, principalmente sin preignición del combustible en la

cámara de combustión, efecto conocido como cascabeleo (knocking). La adición de aditivos permite disminuir el cascabeleo de los motores e incrementar el octanaje de la gasolina (Bockris, 1997).

Hasta 1970 los compuestos organometálicos de plomo se habían estado utilizando como aditivos de la gasolina en forma rutinaria. El aditivo más utilizado era el tetraetil plumbano ($\text{PbC}_8\text{H}_{20}$), conocido como tetraetilo de plomo. Sin embargo, debido al aumento de las concentraciones de plomo en el ambiente, los problemas de salud en la población y a los efectos de envenenamiento producidos en los catalizadores de los vehículos, el tetraetilo de plomo fue removido sistemáticamente de la gasolina, dando origen a la aparición de nuevos aditivos basados en compuestos oxigenados tales como: alcoholes, éteres y aldehídos (Bockris, 1997).

La presencia de estos aditivos oxigenados en la gasolina ha permitido reducir la cantidad de ciertos contaminantes en las emisiones vehiculares, en especial la cantidad de monóxido de carbono e hidrocarburos (Koshland *et al.*, 1999), donde esta reducción es producto del aumento de la cantidad de oxígeno disponible para el proceso de combustión, aumentándose así su eficiencia (Wark *et al.*, 1992). Estas reducciones en las emisiones producen una serie de beneficios ambientales, por ejemplo, una disminución en las emisiones de hidrocarburos reduce la producción de aldehídos, nitratos de peroxiacetilo y ozono en las zonas urbanas (Stoker *et al.*, 1972). Actualmente el MTBE es el aditivo más utilizado, aunque su volatilidad y la generación de subproductos tóxicos durante el proceso de combustión se ha convertido en un problema ambiental (Koshland *et al.*, 1999).

La adición del MTBE a la gasolina constituye un balance de beneficios y perjuicios, ya que la disminución de las emisiones de ciertos contaminantes conlleva a la emisión de este compuesto al ambiente, con el potencial riesgo de contaminación ambiental. Esta situación no se previó con anticipación debido a que el MTBE es un producto sintético, por lo que no existía información previa sobre sus propiedades ambientales.

Con el fin de eliminar estos problemas se ha propuesto la utilización de combustibles alternos, los cuales eliminan muchas de las complicaciones actuales producto del uso de combustibles fósiles. En general, la producción de biocombustibles es la alternativa más factible en la actualidad, donde el etanol y el metanol son la principal carta de presentación de este nuevo tipo de combustibles. Entre las ventajas que tienen los biocombustibles se encuentran la amplia disponibilidad de materias primas para su producción, la baja tasa de emisión de hidrocarburos y monóxido de carbono, y su alto octanaje. La producción de estos combustibles ha demostrado tener ciertas limitaciones ambientales, principalmente debido a las relacionadas con las emisiones al aire por parte de las plantas de producción (Parkinson, 2002). Debido a lo anterior, la aparición de este tipo de combustibles en el mercado internacional ha debido esperar la evaluación de las autoridades ambientales, aún cuando el problema de las emisiones de MTBE continúa.

1.3 Implicaciones ambientales debidas al uso del éter metil *terc*-butílico (MTBE) como aditivo en la gasolina

El MTBE es un líquido volátil e incoloro, que a temperatura ambiente es inflamable cuando se expone a una llama o fuente de calor. Es preparado a partir del metanol y el isobuteno, productos derivados principalmente del gas natural. La síntesis del MTBE se muestra en la siguiente reacción:



En disoluciones ácidas, como por ejemplo de ácido clorhídrico, el MTBE es inestable, formándose metanol y el cloruro de *terc*-butilo mediante una hidrólisis ácida (Morrison y Boyd, 1998). Las propiedades físicas más importantes de este compuesto se resumen en el cuadro 1.

Debido a la alta volatilidad y solubilidad en agua, el MTBE representa un problema serio para el ambiente, ya que los automotores emiten cantidades importantes de este compuesto al aire, donde luego es transportado al agua principalmente por deposición húmeda (Achten *et al.*, 2002; Schade, 2002).

Las concentraciones de MTBE en el aire han sido determinadas en ambientes externos (Arraiga-Colina *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2004; Kelly *et al.*, 1993).

En estos estudios las concentraciones de MTBE se encontraron en el ámbito de 0.2 a 10.0 ppbv (0.7 a 36.1 μg MTBE/ m^3). Sin embargo, en otros ambientes

Cuadro 1. Propiedades físicas del éter metil *terc*-butílico (MTBE) (Merck, 1996).

Parámetro	Valor reportado
Masa molecular	88.15 g/mol
Punto de ebullición	55.2 °C
Punto de fusión	-109.0 °C
Punto de ignición	-28.0 °C
Densidad / gravedad específica	0.7404 a 20 °C (agua =1.000)
Presión de vapor	245 mm Hg a 25 °C
Solubilidad en agua	4.8 g/100 g

urbanos las concentraciones de exposición a este compuesto se encontraron en el ámbito de 0.5 a 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.1 a 30 ppbv), siendo las inmediaciones de las gasolineras y la exposición a los vapores de combustible durante la recarga de combustible los ambientes con las concentraciones más altas (Vayghani *et al.*, 1999; Vainiotalo *et al.*, 1998).

Los estudios toxicológicos realizados por la Agencia de Protección Ambiental de California (CEPA) han puesto de manifiesto que la exposición al MTBE puede tener implicaciones serias para la salud (California Environmental Protection Agency, 1999). Éstos han demostrado que la exposición a concentraciones en el ámbito de partes por billón en volumen (ppbv) de MTBE produce dolor de cabeza, náuseas, vómitos, sensibilidad cutánea y desorientación (Melnick *et al.*, 1996).

También se ha demostrado que algunas personas son más sensibles a la exposición al MTBE, donde el incremento en los síntomas reportados es directamente proporcional a la concentración de MTBE presente en el aire (Fiedler *et al.*, 2000). En general, el MTBE permanece entre 1 minuto a 8 horas en el cuerpo. Se determina fácilmente su presencia en el aliento, en el sistema respiratorio interno y en la sangre. En relación a la dosis aplicada, el 69 % de la cantidad inhalada es exhalada inmediatamente, mientras que el 27 % de la dosis se acumula en el sistema respiratorio interno, incorporándose una cantidad no mayor al 3.5 % de la dosis inhalada al torrente sanguíneo y el resto se elimina lentamente en un período mayor a 24 horas a través de las vías respiratorias. En general el metabolismo del MTBE tiene como resultado la producción de alcohol *terc*-butílico en el cuerpo, el cual se excreta vía urinaria, siendo la cantidad excretada entre un 1.0 a un 3.0 % de la cantidad inhalada. Entre el 0.7 y el 1.5 % del MTBE es excretado sin transformación en la orina (Lee *et al.*, 2001).

En estudios de laboratorio *in vivo* se ha demostrado que la exposición crónica al MTBE en concentraciones en el ámbito de partes por millón (ppm) produce cáncer y anomalías citológicas, problemas reproductivos y efectos tóxicos sobre el sistema nervioso (California Environmental Protection Agency, 1999; Melnick *et al.*, 1996).

Otro problema asociado con el MTBE es la contaminación de las aguas naturales y mantos acuíferos (Baehr *et al.*, 1998). Las concentraciones encontradas en varios lagos de los Estados Unidos varían entre 1.6 y 15.0 µg/L (Baehr *et al.*, 1998), mientras que un estudio realizado en fuentes naturales de agua potable en

el estado de California, Estados Unidos, demostró que el MTBE se puede encontrar en concentraciones de partes por trillón, ppt o ng/L, en estas aguas (Koester *et al.*, 1998). Por estas razones en algunos estados de los Estados Unidos se han promulgado normas de calidad para regular la presencia de este compuesto en el agua, donde por ejemplo, la concentración máxima permitida en el estado de California es de 5 µg/L (Rhodes *et al.*, 2001).

El monitoreo de la calidad de las aguas subterráneas y las aguas para consumo humano con respecto a la presencia del MTBE se ha convertido en rutina en algunos países, por lo que existen métodos analíticos oficiales para su monitoreo (Rhodes *et al.*, 2001). Por último, a nivel del continente europeo la determinación de MTBE en aguas subterráneas se realiza en forma rutinaria, midiéndose además de la concentración del MTBE, la concentración de alcohol *terc*-butílico (TBA), ya que el TBA es el principal producto de la degradación microbiana del MTBE. Las concentraciones de ambos compuestos se han encontrado en el ámbito de 2 a 30 µg/L (Schmidt *et al.*, 2002). Hoy en día la Unión Europea ha promulgado varias normativas con respecto a la presencia de MTBE en aguas subterráneas, donde el ámbito permisible varía entre 2 y 30 µg/L (Schmidt *et al.*, 2002).

1.4 Determinación analítica de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire

La determinación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire en concentraciones bajas ha sido materia de investigación por varios años, siendo importante la descripción de los métodos de muestreo y análisis para la comprensión adecuada de los procesos analíticos involucrados.

El análisis de muestras complejas de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire requiere de un método de análisis eficiente, selectivo y sensible. La cromatografía de gases (GC) cumple con estas demandas y puede ser aplicado a un número grande de contaminantes gaseosos presentes en el aire. Un método ampliamente aplicado a la determinación de COVs es la adsorción con cartuchos adsorbentes, seguido de desorción térmica, criofoco y separación cromatográfica. Este método se ha aplicado a la determinación de alquenos en aire (Löfgren, 1992) y a la determinación de los niveles de exposición a emisiones vehiculares durante el uso de transportes públicos (Löfgren *et al.*, 1991).

Los métodos de muestreo más usados para el muestreo de COVs en aire son el muestreo con adsorbentes y el muestreo con "canisters" (recipientes metálicos). Ambos métodos pueden ser usados para muestrear el aire urbano (Löfgren, 1992; Rodríguez-Harrison, 2001).

Para preconcentrar los COVs del aire a temperatura ambiente se tienen que usar adsorbentes diferentes dependiendo de las especies a analizar. En general, para el muestreo se utilizan cartuchos conteniendo uno o varios adsorbentes

conectados a una bomba de alta precisión que se puede transportar fácilmente dentro de los ambientes urbanos (Löfgren, 1992).

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentran el Tenax (óxidos de poli-2,6-difenil fenilenos), el Carbotrap (carbón grafitizado) y los tamices moleculares. El Tenax ha demostrado ser un adsorbente excelente para el muestreo de especies con seis o más átomos de carbono, especialmente para hidrocarburos aromáticos (Löfgren *et al.*, 1991; Rothweiler *et al.*, 1991). El Carbotrap o carbón grafitizado y los tamices moleculares se utilizan para el muestreo de especies con dos a cinco átomos de carbono, donde el carbón grafitizado ha demostrado tener una baja retención de humedad y ser excelente para el muestreo de especies polares (Rothweiler *et al.*, 1991). En general, el MTBE ha sido muestreado utilizando cartuchos de adsorción conteniendo carbón grafitizado o mediante canisters (Kelly *et al.*, 1993; Vainiotalo *et al.*, 1998).

La preparación de los cartuchos de adsorción se realiza mediante el uso de tubos de vidrio, dentro de los cuales se coloca el adsorbente o los adsorbentes usando capas de fibra de vidrio. Tanto el tubo de vidrio como la fibra de vidrio deben ser acondicionados previamente mediante el lavado con solventes orgánicos, disoluciones oxidantes y ácido nítrico diluido (Rodríguez-Harrison, 2001). Previo al muestreo, los cartuchos son purgados de impurezas mediante el calentamiento bajo una corriente de gas inerte, para luego ser almacenados en recipientes de vidrio herméticos y a bajas temperaturas (Rothweiler *et al.*, 1991).

Con el fin de extraer los analitos concentrados, los cartuchos adsorbentes pueden ser tratados con solventes orgánicos o mediante desorción térmica. La desorción

térmica se utiliza ampliamente debido a que la recuperación de los analitos es superior a la obtenida por medio de solventes, ya que toda la muestra se inyecta en el cromatógrafo, evitándose el uso de estándar interno, además que permite obtener límites de detección más bajos y no se agregan impurezas presentes en el solvente (Löfgren, 1992). Al mismo tiempo que se realiza la desorción de los analitos, mediante el proceso de concentración criogénica éstos son concentrados dentro de la columna analítica mediante el uso de algún refrigerante, normalmente nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que permite realizar una inyección controlada de los compuestos desorbidos y conseguir una mejor separación (Löfgren, 1992).

La separación de los compuestos se realiza mediante el uso de columnas capilares de sílice fundida (FSOT). Las fases estacionarias más utilizadas son el polidimetilsiloxano y el óxido de aluminio (Kelly *et al.*, 1993; Löfgren, 1992). El uso de estas columnas permite la separación de un número muy grande de compuestos, donde la polaridad de los mismos no constituye un problema (Kelly *et al.*, 1993). Dentro de las columnas más usadas se encuentran aquellas de un largo de 60 m a 100 m, con 0.32 mm de diámetro interno y una capa gruesa de fase estacionaria (normalmente $1.0\text{ }\mu\text{m}$) (Löfgren, 1992; Löfgren *et al.*, 1991).

Los sistemas de detección de los sistemas cromatográficos utilizados en el análisis de COVs deben ser sensibles, con límites de detección bajos y con una respuesta lineal en un ámbito de concentraciones amplio. Para cumplir con lo anterior, el detector de ionización de llama (FID) se ha convertido en uno de los más usados, siendo éste excelente para la determinación de COVs en aire debido

a la gran sensibilidad y estabilidad demostrada (Löfgren, 1992; Arraiga-Colina *et al.*, 2004).

El análisis cualitativo de los compuestos orgánicos volátiles en aire se puede llevar a cabo mediante la comparación de los tiempos de retención de los compuestos de interés con los tiempos de retención de patrones preparados en el laboratorio o muestras conocidas, así como utilizando métodos espectroscópicos como la espectrometría de masas (Löfgren *et al.*, 1991; Arraiga-Colina *et al.*, 2004, Schade *et al.*, 2002). Para la preparación de estándares se ha utilizado el método de la botella de dilución descrito en el Método TO-1 de la Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) el cual es confiable y sencillo (The National Risk Management Research Laboratory, 1999). Este método permite preparar estándares gaseosos en el laboratorio en un amplio ámbito de concentraciones mediante la inyección de pequeñas cantidades de líquidos volátiles en una botella de vidrio, que tiene un cierre hermético con un tapón de hule para recolectar la muestra con una jeringa para gases (The National Risk Management Research Laboratory, 1999). Mediante la inyección directa al cromatógrafo de los compuestos de interés o preparando cartuchos de adsorción con concentraciones conocidas es posible obtener curvas de calibración, y determinar los límites de detección y cuantificación del sistema analítico.

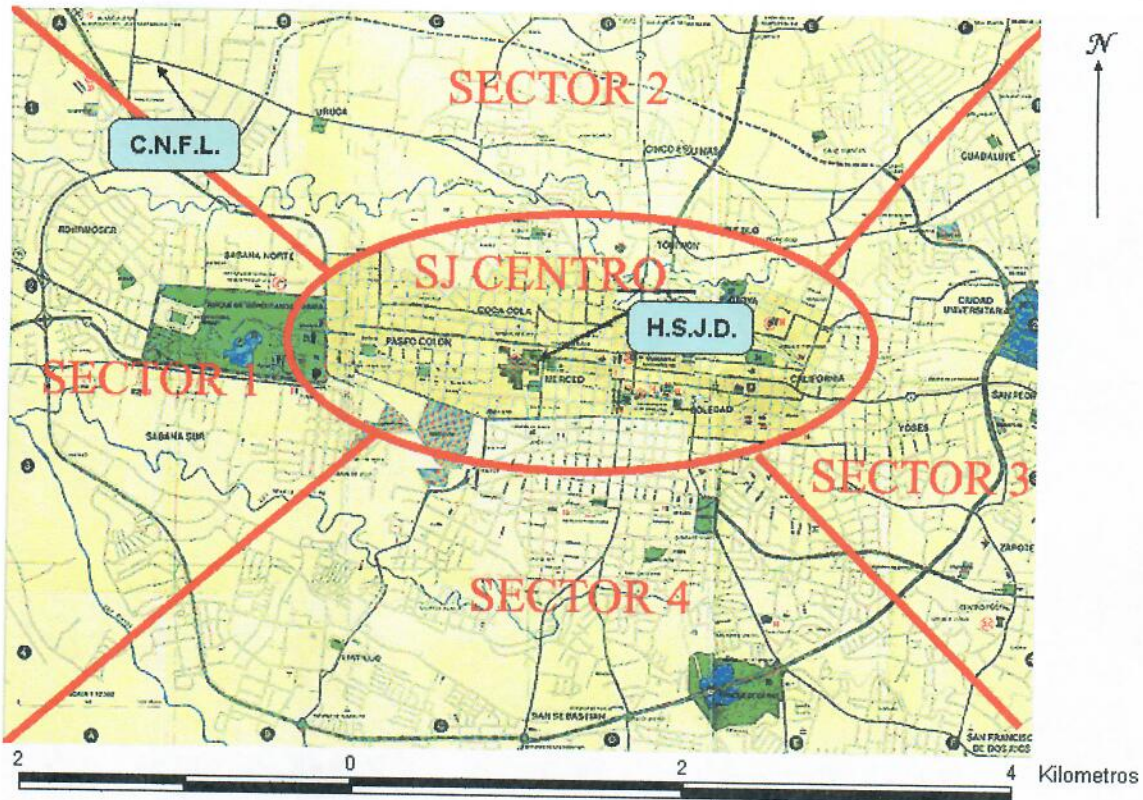


Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo seleccionados para la determinación de MTBE en la ciudad de San José.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Descripción de los puntos de muestreo

Se seleccionaron dos puntos de muestreo en la ciudad de San José, ubicados específicamente en el parqueo de los médicos del Hospital San Juan de Dios (H.S.J.D.), Distrito Hospital; y en el Plantel Virilla de la Compañía Nacional de



Figura 2. Ubicación del sitio de muestreo en el Hospital San Juan de Dios (H.S.J.D.), Distrito Hospital, San José.

Fuerza y Luz (C.N.F.L.), La Uruca. La ubicación de los puntos de muestreo en la ciudad de San José se observan en la figura 1.

Para la selección de los puntos de muestreo se tomó en cuenta los resultados obtenidos por el Programa de Monitoreo de la Calidad del Aire de la ciudad de San José, dentro del cual trabajan conjuntamente el Ministerio de Salud, el Laboratorio de Química de la Atmósfera de la Universidad Nacional (LAQAT), el Programa de Estudios de la Calidad de Aire de la Universidad Nacional (PECAire) y el Centro



Figura 3. Ubicación del sitio de muestreo en la Compañía Nacional de Fuerza y Luz (C.N.F.L.), La Uruca, San José.

de Investigaciones en Contaminación Ambiental de la Universidad de Costa Rica (CICA). En dicho programa se contempla la medición de la concentración de partículas totales en suspensión (PTS), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2), determinándose que dentro de la ciudad de San José, La Uruca y las inmediaciones del Hospital San Juan de Dios son los dos puntos más problemáticos debido a la alta tasa de circulación vehicular (Sociedad Alemana de

Cooperación Técnica *et al.*, 2001). El punto de muestreo ubicado en el H.S.J.D. se ubica a la entrada del parqueo de los médicos, junto a la caseta de vigilancia. Este sitio de muestreo se observa en la figura 2. Este punto se encuentra en el Paseo Colón, frente a tres paradas de buses, por lo que la circulación de vehículos es muy alta, además que existe un flujo constante de vehículos entrando y saliendo del parqueo. Ambos puntos de muestreo se situaron a más de 1.50 m de altura del suelo y a una distancia promedio de 5 m de la carretera más cercana. El otro punto ubicado en la C.N.F.L. se localiza en una plataforma metálica, en la zona verde frente a la radial de La Uruca. Este punto se observa en la figura 3. El sitio se encuentra aproximadamente a 200 m de la intersección La Uruca – Heredia, y se caracteriza por su ubicación dentro de una zona industrial con una circulación alta de vehículos.

2.2 Campañas de muestreo

Se realizaron dos muestreos en ambos sitios en la ciudad de San José. El primer período de muestreo se extendió entre las 00:00 horas del 17 de octubre de 2005 y las 23:00 horas del 20 de octubre de 2005. En esta primera campaña de muestreo se recolectó una muestra durante cada hora, iniciando el 17 y 18 de octubre en el H.S.J.D. y finalizando el 19 y 20 de octubre en la C.N.F.L. El segundo período de muestreo se desarrolló entre las 00:00 horas del 21 de noviembre de 2005 y las 23:00 horas del 04 de diciembre de 2005. Para este

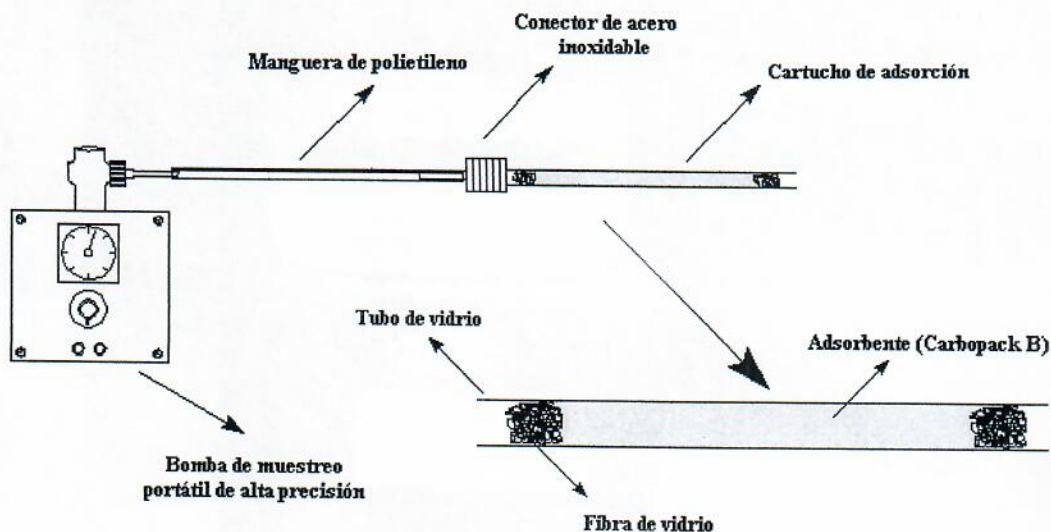


Figura 4. Esquema del sistema de muestreo y del cartucho de adsorción utilizados para la determinación de MTBE en aire.

segundo muestreo cada muestra se tomó durante 6 horas, dividiéndose cada día de muestreo en cuatro períodos (00:00 – 06:00 horas, 06:00 – 12:00 horas, 12:00 – 18:00 horas y 18:00 – 00:00 horas). La duración del muestreo en cada sitio fue de siete días, esto es entre el 21 y 27 de noviembre en el H.S.J.D., y entre el 28 de noviembre y el 04 de diciembre en la C.F.N.L.

Los datos meteorológicos de la estación meteorológica de Barrio Aranjuez, San José; fueron suministrados por el Instituto Meteorológico Nacional (I.M.N.) (Instituto Meteorológico Nacional, 2006). Se obtuvieron los valores horarios de



Figura 5. Bomba de muestreo y cartuchos de adsorción utilizados para el muestreo de MTBE en aire.

temperatura, porcentaje de humedad relativa, precipitación, velocidad y dirección del viento.

2.3 Métodos de muestreo y análisis

Las muestras se recolectaron utilizando cartuchos de adsorción conectados a una bomba portátil de alta precisión (Figura 5), Buck Basic 1 (A.P. Buck, Inc., Florida, EE.UU.). Los cartuchos se construyeron usando tubos de vidrio de 4 mm de diámetro externo, 3 mm de diámetro interno y 80 mm de largo, los cuales se rellenaron con 1.0 mL de carbón grafitizado, Carbopack B malla 60/80 (Alltech, Illinois, EE.UU.). Los extremos de los cartuchos se cerraron con fibra de vidrio. Los tubos de vidrio y la fibra de vidrio utilizados se trataron durante 48 horas con ácido nítrico al 25 % v/v, se lavaron cinco veces con agua destilada, y se secaron en una estufa a 150 °C durante 8 horas antes de ser utilizados para la preparación de los cartuchos (Rodríguez-Harrison, 2001). La figura 4 muestra el sistema de muestreo utilizado. La figura 5 muestra la bomba de muestreo y los cartuchos de adsorción empleados.

Previo al muestreo los cartuchos fueron acondicionados en el laboratorio a 230 °C pasando un flujo de helio de ultra alta pureza (99.999%) de 1.5 mL/min (Praxair, San José, Costa Rica) durante 30 minutos (Löfgren, 1992). Los cartuchos se colocaron en viales de vidrio y en un recipiente hermético, los cuales se refrigeraron a -4 °C hasta su utilización.

En el campo el volumen de aire muestreado fue de 2.00 L, por lo que durante la primera campaña realizada el flujo fue de 30 mL/min, mientras que en el segundo período de muestreo fue de 5 mL/min. La calibración del flujo de muestreo se realizó utilizando un medidor de flujo digital Alltech Digital Flow Check (Alltech,

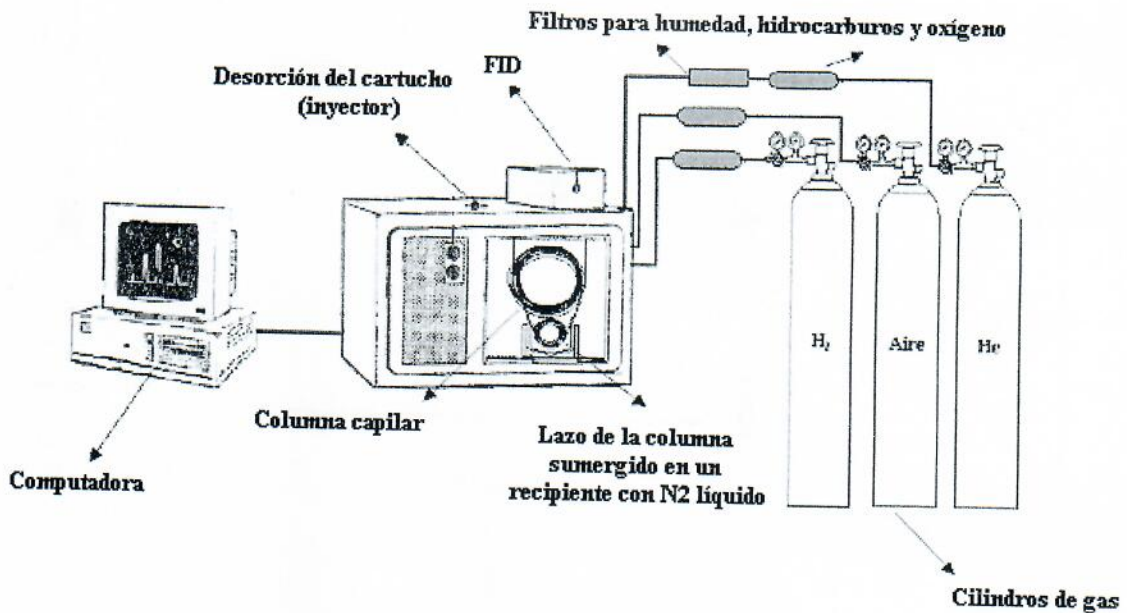


Figura 6. Esquema del sistema analítico implementado para la determinación de MTBE en aire.

Illinois, EE.UU.) a condiciones estándares de temperatura y presión (25 °C y 1 atm). Después del muestreo los cartuchos se devolvieron a sus viales respectivos y se transportaron al laboratorio en un recipiente hermético, en donde se colocaron en el congelador durante un máximo de ocho días antes del análisis (Palassis *et al.*, 1993).

En el laboratorio las muestras se analizaron utilizando desorción térmica y concentración criogénica combinada con cromatografía de gases en un instrumento Perkin Elmer Autosystem XL (Perkin Elmer Instruments, Massachussets, EE.UU.). El sistema analítico completo se muestra en la figura 6.

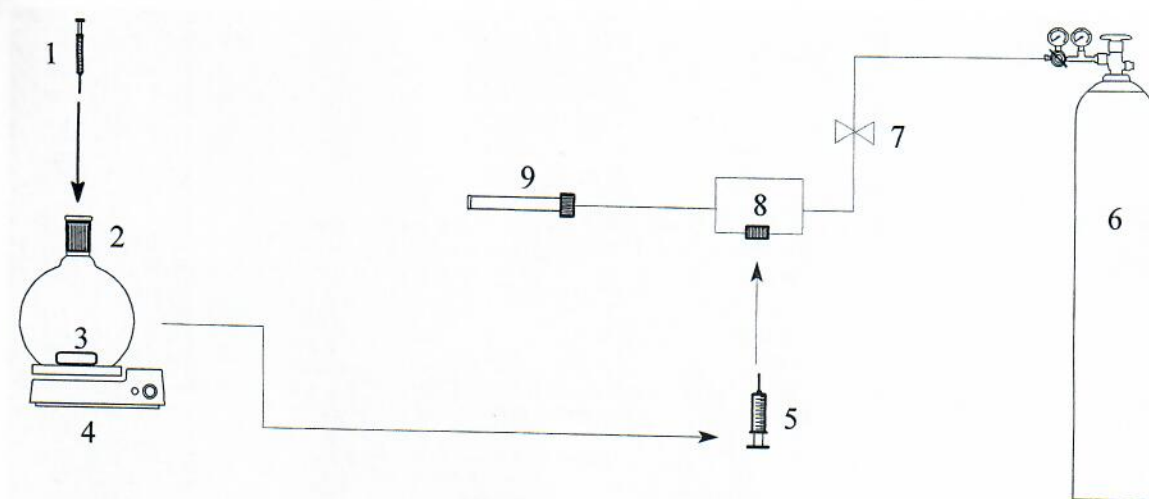


Figura 7. Esquema del sistema de calibración utilizado para la determinación de MTBE en aire (1: Jeringa 10.0 μ L, 2: Botella de dilución con tapa hermética y tapón de hule, 3: Pastilla magnética, 4: Agitador – calentador, 5: Jeringa para gases 10.00 mL, 6: Cilindro de aire cero, 7: Válvula de aguja, 8: Inyector Perkin Elmer con control de temperatura, 9: Cartucho de adsorción).

Se utilizó una columna capilar de sílice fundida de 60 m de largo y 0.32 mm de diámetro interno con una fase estacionaria entrecruzada de metil silicona, tipo DB-1, con 1.0 μ m de grosor (Alltech, Illinois, EE.UU.). Para llevar a cabo la desorción térmica los cartuchos de adsorción se colocaron dentro del inyector del cromatógrafo Perkin Elmer a 230 °C durante 10 minutos, eluyendo los analitos concentrados en el cartucho con helio de ultra alta pureza. Simultáneamente los compuestos desorbidos se concentraron dentro de un lazo de 10 cm de diámetro formado con una sección de un metro de largo de la columna analítica (Figura 6)

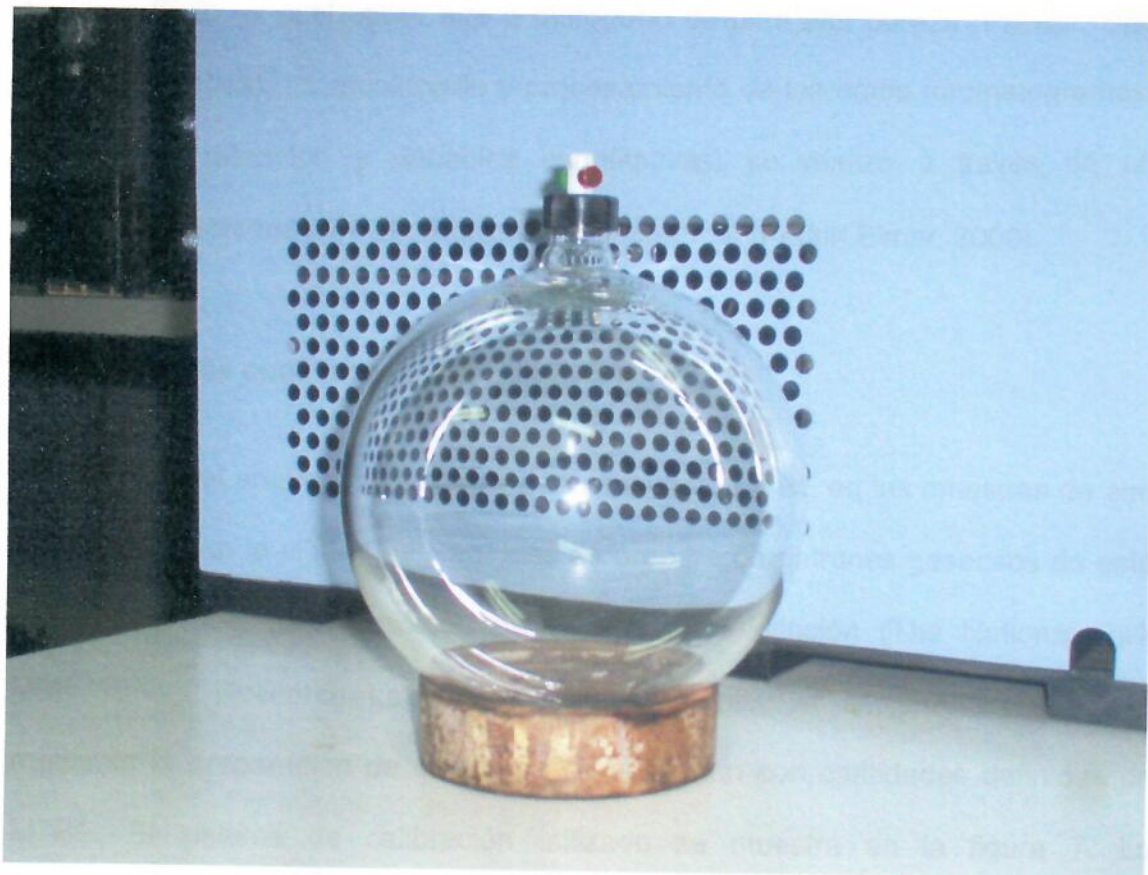


Figura 8. Botella de dilución estática utilizada para la preparación de patrones gaseosos de MTBE.

sumergido en nitrógeno líquido (Praxair, San José, Costa Rica). Una vez finalizado el proceso de desorción los analitos concentrados en la columna se separaron utilizando el siguiente programa de temperatura: 30 °C (3 minutos), 30 °C hasta 200 °C a 8.5 °C/min, 200 °C (2 minutos). La detección de los compuestos orgánicos volátiles separados se llevó a cabo mediante un detector de ionización



de llama (FID), el cual utilizó aire e hidrógeno de ultra alta pureza (Praxair, San José, Costa Rica). La recolección y procesamiento de los datos (cromatogramas, tiempos de retención y variables cuantitativas) se realizó a través de un computador personal con el programa Turbochrom 4 (Perkin Elmer, 2000).

2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo

Para realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de MTBE en las muestras de aire recolectadas en la ciudad de San José se prepararon patrones gaseosos de este compuesto mediante el método de la botella de dilución (The National Risk Management Research Laboratory, 1999; McKinley *et al.*, 2000), así como mediante la preparación de cartuchos de adsorción con cantidades definidas de MTBE. El sistema de calibración utilizado se muestra en la figura 7. La preparación de los patrones gaseosos de MTBE se realizó inyectando cantidades de MTBE en una botella de dilución de 2.000 L (Kontes Glass, Co., New Jersey, EE.UU.) con una jeringa de 10.0 μ L (Hamilton, Nevada, EE.UU.) manteniendo una temperatura de 60.0 ± 0.5 °C dentro de la botella con agitación constante. La figura 8 muestra la botella de dilución empleada. Se utilizó MTBE con un 99.99% de pureza, calidad para análisis (Merck, Co., Darmstadt, Alemania). A partir de este patrón de MTBE se realizaron diluciones mediante el uso de una jeringa de gases de 10.00 mL (Hamilton, Nevada, EE.UU.), y otra botella de dilución, para luego inyectar cantidades entre 2.0 y 26.0 ng de MTBE en el sistema de preparación de cartuchos de adsorción. En este sistema las cantidades de MTBE

se inyectaron con una jeringa de gases dentro de un inyector Perkin Elmer a una temperatura de 60.0 ± 0.5 °C, haciendo pasar un flujo de aire cero regulado mediante una válvula de aguja con el fin de concentrar el MTBE en el cartucho de adsorción. El volumen total de aire que se hizo pasar a través del cartucho fue 2.00 L. A partir del análisis de los cartuchos de adsorción preparados en el sistema de calibración se obtuvo el tiempo de retención del MTBE con el fin de realizar el análisis cualitativo de las muestras recolectadas, así como las áreas respectivas de los picos de MTBE para preparar las curvas de calibración y llevar a cabo el análisis cuantitativo correspondiente.

2.5 Metodología aplicada para el control de calidad de los métodos de muestreo y análisis

El control de calidad aplicado al método de muestreo utilizado para la determinación de MTBE consistió en utilizar blancos de muestreo para evaluar la influencia de las condiciones de transporte y almacenamiento de las muestras durante los períodos de muestreo. Los blancos de muestreo consisten en cartuchos de adsorción llevados al campo y expuestos a las mismas condiciones que las muestras recolectadas, pero que no fueron utilizados durante el muestreo (The National Risk Management Research Laboratory, 1999). La cantidad promedio de analito encontrada en los blancos de muestreo se debe sustraer de las cantidades encontradas en los cartuchos muestreados. Durante los muestreos realizados se recolectaron un total de 10 blancos de muestreo.

Debido a la falta de equipo (bombas de muestreo) no se recolectaron muestras simultáneas durante las campañas de muestreo. Sin embargo, de acuerdo a The National Risk Management Research Laboratory (1999), el mejor método para evaluar la reproducibilidad de los métodos de muestreo de COVs con cartuchos de adsorción es la determinación de este parámetro analítico en el laboratorio.

El control de calidad del método de análisis se llevó a cabo mediante la determinación de seis criterios analíticos: la selectividad, la linealidad, la reproducibilidad, la repetibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación.

La selectividad del método cromatográfico se determinó mediante la separación del MTBE de 12 hidrocarburos en el ámbito de $C_2 - C_6$ (metano, etano, etileno, propano, propeno, *n*-butano, 1-buteno, *n*-pentano, 1-penteno, *n*-hexano, 1-hexeno y 2-metil-1,3-butadieno). La resolución entre el MTBE y el 1-hexeno se utilizó como criterio analítico.

La linealidad se determinó mediante la preparación de tres curvas de calibración, compuestas por seis patrones cada una, en el ámbito de 2.0 a 26.0 ng de MTBE. Para la evaluación de la reproducibilidad y repetibilidad se prepararon tres curvas de calibración en el ámbito de 2.0 a 15.0 ng, cada una compuesta por cinco patrones. El coeficiente de correlación (R) obtenido para la curva de calibración promedio se utilizó como criterio de linealidad, mientras que el porcentaje de desvío relativo promedio entre los cartuchos analizados permitió establecer el nivel de repetibilidad del método (Huber, 1996). La reproducibilidad del método se evaluó a través del porcentaje de recuperación del MTBE, calculado a partir de la relación entre el área del pico de MTBE obtenida mediante la inyección con el

cartucho de adsorción y el área obtenida mediante la inyección directa con una jeringa de gases.

Para el cálculo del límite de detección y cuantificación del método de análisis utilizado para la determinación de MTBE en aire se utilizó el método descrito por The United States Federal Register (2001), el cual establece que el límite de detección de un sistema cromatográfico es igual a la cantidad o concentración de analito que produce una señal dos y media veces mayor al ruido de la línea de base, es decir que la relación señal – ruido (S/R) es igual a 2.5, mientras que el límite de cuantificación se establece cuando la relación S/R es igual a 10. En ambos casos la concentración de MTBE reportada corresponde a un volumen de 2.00 L de aire.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Datos meteorológicos

Los datos meteorológicos se indican en el cuadro 2. Del cuadro 2 se observa que la temperatura horaria promedio durante el primer período de muestreo, comprendido del 17 y al 20 octubre, fue de 19.9 ± 0.1 °C, con una temperatura horaria mínima de 17.8 ± 0.1 °C y una máxima de 24.7 ± 0.1 °C. Durante el período comprendido entre el 21 y el 27 de noviembre la temperatura horaria promedio fue de 19.3 ± 0.1 °C, con una temperatura horaria mínima de 15.1 ± 0.1 °C y una máxima de 25.5 ± 0.1 °C, mientras que durante la semana del 28 de

Cuadro 2. Condiciones meteorológicas promedios imperantes en la ciudad de San José durante los muestreos de MTBE en aire.

Día	Temperatura (± 0.1 °C)	% Humedad relativa (± 1 %)	Precipitación (± 0.1 mm)	Velocidad del viento (± 0.01 m/s)	Dirección del viento
17/10/05	19.9	85	0.1	1.74	Noroeste
18/10/05	20.4	84	0.3	1.79	Suroeste
19/10/05	19.4	92	0.8	1.39	Noroeste
20/10/05	20.0	89	1.2	1.21	Suroeste
21/11/05	21.2	70	0	2.83	Noreste
22/11/05	19.1	81	0.2	4.54	Noreste
23/11/05	16.8	70	0	4.58	Noreste
24/11/05	18.5	76	0	3.78	Noreste
25/11/05	18.8	79	0	3.10	Noreste
26/11/05	19.7	71	0	3.15	Noreste
27/11/05	20.8	72	0	2.60	Noreste
28/11/05	20.6	70	0	2.72	Noreste
29/11/05	20.6	67	0	2.82	Noreste
30/11/05	20.4	68	0	3.25	Noreste
01/12/05	19.4	70	0	3.58	Noreste
02/12/05	19.6	73	0	3.73	Noreste

Cuadro 2 (continuación). Condiciones meteorológicas promedios imperantes en la ciudad de San José durante los muestreos de MTBE en aire.

03/12/05	19.6	72	0	3.94	Noreste
04/12/05	19.8	73	0	3.54	Noreste

noviembre y el 04 de diciembre la temperatura horaria promedio fue de 20.0 ± 0.1 °C, con una temperatura horaria mínima de 15.4 ± 0.1 °C y una máxima de 25.5 ± 0.1 °C.

El porcentaje de humedad relativa promedio horario entre el 17 y 20 de octubre fue de 87 ± 1 %, con un valor mínimo horario de 64 ± 1 % y uno máximo de 95 ± 1 %. Entre el 21 y 27 de noviembre el porcentaje de humedad relativa promedio horario fue de 74 ± 1 %, con un mínimo horario de 46 ± 1 % y un máximo de 89 ± 1 %, mientras que durante el período comprendido entre el 28 de noviembre y 04 de diciembre el porcentaje de humedad relativa promedio horario fue de 70 ± 1 %, con valor mínimo horario de 45 ± 1 % y un máximo horario de 82 ± 1 %.

La precipitación durante el período entre el 17 y el 20 de octubre presentó características típicas de la época lluviosa, con una precipitación horaria promedio de 0.6 ± 0.1 mm, un mínimo horario de 0 mm, y una precipitación horaria máxima de 7.8 ± 0.1 mm. Para la primera semana de la segunda campaña de muestreo (21 – 27 de noviembre), las condiciones imperantes fueron características de la época de transición, donde la precipitación horaria mínima y promedio fue de

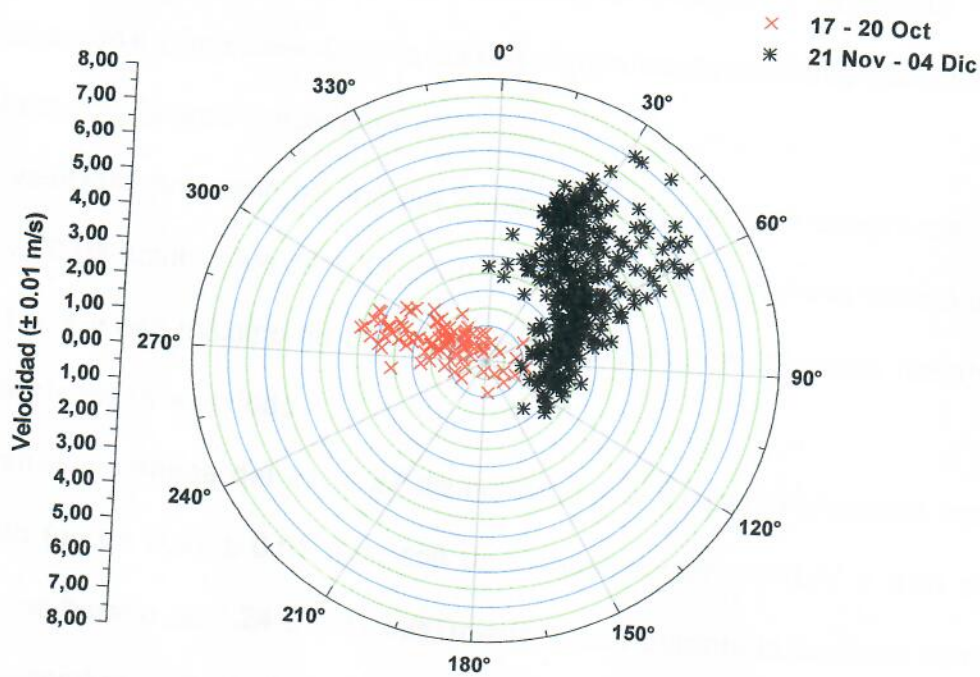


Figura 9. Variación horaria de la velocidad y dirección del viento durante el muestreo de MTBE en aire en la ciudad de San José.

0 mm, con una máxima horaria de 1.2 ± 0.1 mm. Durante la semana del 28 de noviembre y 04 de diciembre cesaron las condiciones lluviosas, por lo que no se registraron precipitaciones en la ciudad de San José.

El clima global de Costa Rica está influenciado por dos tipos de vientos que confluyen todo el año. Los vientos alisios desde el noreste presentes durante la época seca y los ecuatoriales desde el oeste en la época lluviosa (Vega -

Montenegro, 2000). La figura 9 muestra la dirección y velocidad del viento imperantes en San José durante las dos campañas de muestreo realizadas en octubre, noviembre y diciembre.

La velocidad promedio horaria del viento durante el período comprendido entre el 17 y 20 de octubre fue de 1.53 ± 0.01 m/s, con un valor mínimo horario de 0.27 ± 0.01 m/s y uno máximo de 3.54 ± 0.1 m/s. La dirección del viento fue noroeste o suroeste en este período.

Durante la semana del 21 al 27 de noviembre la velocidad promedio horaria del viento fue de 3.51 ± 0.01 m/s, con un mínimo horario de 0.97 ± 0.01 m/s y un máximo horario de 7.24 ± 0.01 m/s, mientras que durante la segunda semana (28 de noviembre – 04 de diciembre) la velocidad promedio horaria fue de 3.38 ± 0.01 m/s, con un valor mínimo horario de 1.30 ± 0.01 m/s y uno máximo de 5.96 ± 0.01 m/s. Durante estos dos períodos la dirección del viento fue noreste suroeste.

En general las condiciones del tiempo durante la primera campaña de muestreo fueron típicas de la época lluviosa, mientras que durante la segunda campaña las condiciones fueron las esperadas para la período de transición estación lluviosa – estación seca.

3.2 Evaluación de la calidad analítica del sistema de análisis

Los resultados obtenidos durante la evaluación del método de análisis implementado para la determinación de MTBE en aire se resumen en el cuadro 3.

Cuadro 3. Criterios analíticos utilizados para la validación del método de análisis desarrollado para MTBE en aire (¹. Skoog *et al.*, 2001; ². Huber, 1996; ³. Schade *et al.*, 2002; ⁴. Park *et al.*, 2004; ⁵. Kelly *et al.*, 1993; ⁶. No reportado).

Criterio analítico	Parámetro medido	Valor reportado	Valor de referencia
Blanco de muestreo	Concentración (μg MTBE/ m^3)	< 0.4	≤ 0.7
Selectividad	Resolución (R_s)	22.7	≥ 1.5 ¹
Linealidad	Coefficiente de correlación (R)	0.99966	≥ 0.999 ²
Reproducibilidad	Porcentaje de recuperación (%)	(97 \pm 1) %	(100 \pm 2) % ²
Repetibilidad	Desvío relativo (%)	(0.3 \pm 0.1) %	\leq (1.0 \pm 0.1) % ²
Límite de detección	Concentración (μg MTBE/ m^3)	0.4	0.04 ³ , 0.2 ⁴ , 1.4 ⁵
Límite de cuantificación	Concentración (μg MTBE/ m^3)	1.1	n.r. ⁶

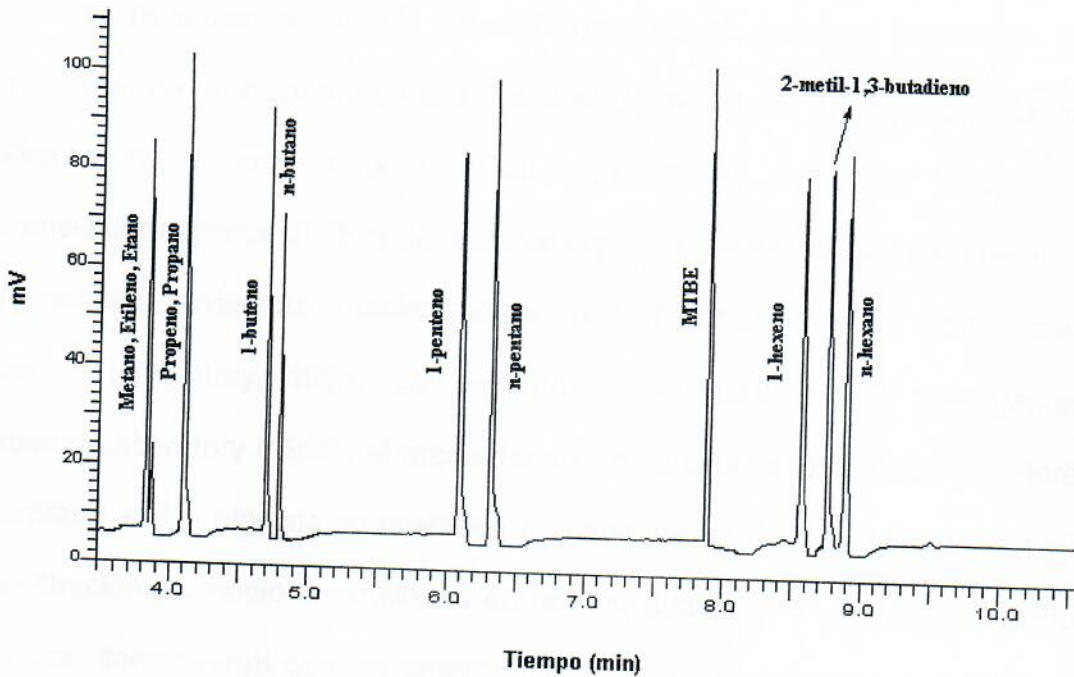


Figura 10. Separación cromatográfica de 12 hidrocarburos y el MTBE utilizando un sistema de desorción térmica y cromatografía de gases FID (Gas de arrastre: Helio a 100 KPa; Horno: 30 °C, 3 minutos, 30 °C hasta 200 °C @ 8.5 °C/min, 200 °C , 2 minutos; Columna capilar: DB-1, 60 m, 0.32 mm diámetro interno y 1.0 μ m fase estacionaria; Detector: FID, 250°C).

Todos los parámetros evaluados son utilizados rutinariamente para la validación de métodos cromatográficos (Huber, 1996), exceptuando los blancos de muestreo, los cuales son implementados como parámetro de calidad en los métodos de análisis de COVs empleando cartuchos de adsorción (The National Risk Management Research Laboratory, 1999).

La estimación de la validez del muestreo se llevó a cabo mediante el análisis de 10 blancos de muestreo durante las dos campañas de muestreo realizadas, con un promedio de un blanco por cada dos días de muestreo. En todos los blancos analizados no se encontraron cantidades detectables de MTBE. El valor de referencia corresponde al 25 % de la concentración promedio MTBE reportada entre octubre, noviembre y diciembre de 2005 (The National Risk Management Research Laboratory, 1999). De acuerdo a The National Risk Management Research Laboratory (1999), el promedio de las cantidades del analito de interés encontrado en los blancos de muestreo no debe ser igual o mayor al 25 % de la concentración promedio determinada en las muestras, por lo que los resultados obtenidos demostraron que las condiciones de almacenamiento y transporte no influyeron sobre el análisis de las muestras recolectadas.

La selectividad del método de análisis se evaluó separando 12 hidrocarburos en el ámbito de $C_2 - C_6$ y el MTBE utilizando un programa de temperatura apropiado en el sistema de análisis implementado. La figura 10 es un cromatograma representativo de la separación cromatográfica lograda en este sistema de análisis, donde el orden de elución de los compuestos orgánicos volátiles en una columna tipo DB-1 esta dictado por la masa molecular de cada compuesto, eluyendo el MTBE entre el *n*-pentano y el 1-hexeno (Löfgren *et al.*, 1991). La elección de estos hidrocarburos se basó en el trabajo de Löfgren (1992), donde se estableció que el 57.6 % m/m de los compuestos emitidos por el tráfico automotor corresponden a 28 hidrocarburos en el ámbito de $C_2 - C_6$, aportando los 12 hidrocarburos mostrados en la figura 10 el 23.0 % m/m de la concentración total.

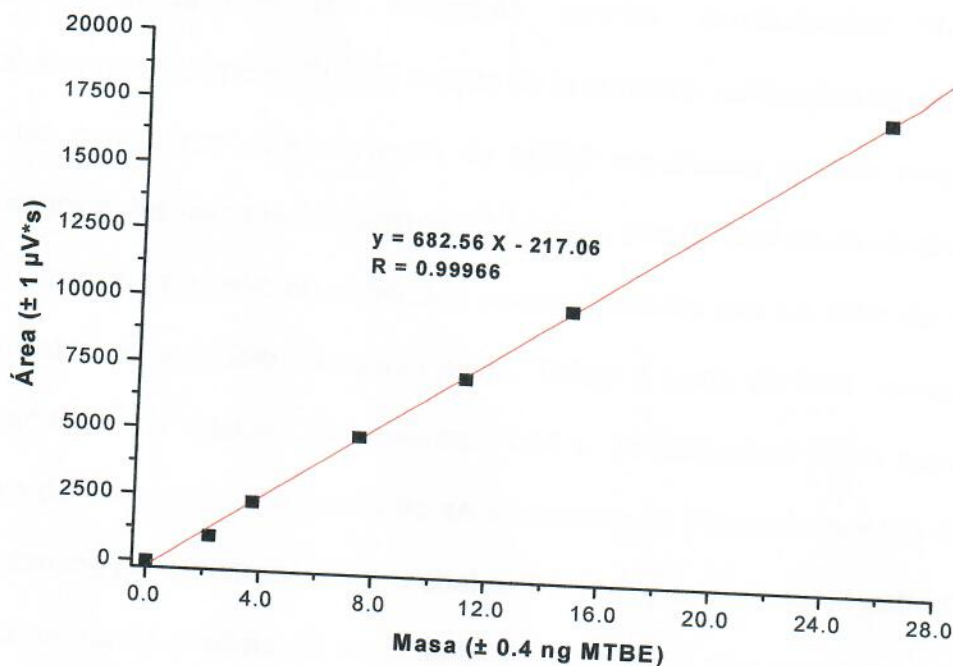


Figura 11. Curva de calibración promedio obtenida para la determinación de MTBE en aire.

Es por lo anterior que estos hidrocarburos constituyen un grupo representativo de compuestos para la evaluación de la resolución del sistema cromatográfico utilizado. La resolución obtenida para el MTBE y los 12 hidrocarburos separados es igual o mayor a 22.7, donde este valor se calculó a partir del hidrocarburo con el tiempo de retención más cercano al MTBE, el 1-hexeno. De acuerdo al valor de referencia mostrado en el cuadro 3, la resolución lograda entre estos compuestos es aproximadamente 15 veces superior a la requerida.

La figura 11 muestra la curva de calibración promedio preparada utilizando el sistema de análisis con desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases FID. El ámbito de la curva de calibración se estimó a partir de las concentraciones promedio de MTBE reportadas en dos zonas urbanas internacionales con alta contaminación urbana, para lo cual se tomó como valor de referencia el promedio de estas dos concentraciones con un valor de $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Vainiotalo *et al.*, 1998; Grosjean *et al.*, 1998). A partir de esta concentración, y tomando como volumen de muestreo 1.50 L, se calculó el límite superior de la curva de calibración. En promedio se analizaron 11 muestras por día (incluyendo los blancos de muestreo), para lo cual se preparó y se inyectó un patrón de MTBE en cada día de análisis. El coeficiente de correlación obtenido entre los patrones fue de 0.99966, el cual cumple con el criterio de referencia mostrado en el cuadro 3.

La determinación de la reproducibilidad y repetibilidad del método de análisis empleado se llevó a cabo a partir de 15 patrones de MTBE en el ámbito de 2.2 a 14.8 ± 0.4 ng de MTBE. Para cada nivel de calibración se prepararon tres patrones de MTBE. El promedio del porcentaje de desvío relativo determinado para los tres patrones de MTBE en cada nivel de calibración se utilizó como criterio de repetibilidad. De acuerdo al cuadro 3 y al valor de referencia utilizado, el resultado obtenido demuestra que el método de inyección utilizado en el sistema de análisis es apropiado, ya que no existen pérdidas durante la transferencia de los analitos desde el cartucho hacia la columna capilar.

La evaluación de la reproducibilidad del método analítico tuvo como objetivo el determinar la capacidad de retención del MTBE en los cartuchos de adsorción bajo condiciones controladas de temperatura y flujo de aire. El porcentaje de recuperación obtenido demostró que utilizando un volumen de muestreo de 2.00 L de aire e inyectando cantidades de MTBE en el intervalo de 2.2 a 14.8 ng, los cartuchos de adsorción utilizados tuvieron un porcentaje de recuperación del $97 \pm 1 \%$, siendo este resultado un 1% menor al valor de referencia utilizado, lo cual es ampliamente aceptado ya que la desviación es pequeña (Huber, 1996).

El límite de detección y el límite de cuantificación determinados para el sistema de análisis implementado se muestran en el cuadro 3. De acuerdo al método de cálculo recomendado por el Registro Federal de los Estados Unidos (The United States Federal Register, 2001), los límites de detección y cuantificación en los métodos cromatográficos están determinados por el ruido del detector utilizado, el cual se mide a través de la línea base del cromatograma. Como se muestra en el cuadro 3, los límites de detección reportados para la determinación de MTBE en aire por varios autores varían entre 0.04 ± 0.01 y $1.4 \pm 0.1 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ (Grosjean *et al.*, 1998; Park *et al.*, 2004; Kelly *et al.*, 1993). Con respecto al valor obtenido en este trabajo de $0.4 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, el límite de detección está dentro del ámbito anterior. Los métodos de muestreo utilizados en los trabajos de referencia fueron canisters (Kelly *et al.*, 1993) y cartuchos de adsorción (Grosjean *et al.*, 1998; Park *et al.*, 2004), siendo los límites de detección para las determinaciones de COVs con cartuchos de adsorción y desorción térmica menores que aquellos observados con otros métodos de análisis (Löfgren, 1992).

Los límites de cuantificación no fueron reportados en las fuentes consultadas (Grosjean *et al.*, 1998; Park *et al.*, 2004; Kelly *et al.*, 1993). El límite de cuantificación obtenido fue de $1.1 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$.

Con el fin de realizar el análisis de las variaciones de las concentraciones de MTBE, los valores por debajo del límite de cuantificación ($1.1 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$) se reportaron con un valor igual al límite de detección de $0.4 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$.

3.3 Variación horaria de la concentración de MTBE en el aire de San José

La estimación de la variabilidad horaria de la concentración de MTBE en el aire de San José fue la primera etapa del presente estudio, midiéndose esta variación durante 48 horas en cada sitio de muestreo.

La figura 12 muestra la variación horaria de las concentraciones de MTBE en el H.S.J.D. durante el 17 y 18 de octubre, mientras que la figura 13 muestra la variación horaria de las concentraciones de MTBE en el C.N.F.L. durante el 19 y 20 de octubre. Además se graficaron en conjunto los datos de precipitación horaria registrados por el I.M.N. para la ciudad de San José durante estos cuatro días.

En el H.S.J.D. la concentración promedio registrada durante el 17 de octubre fue de $6.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, con un valor mínimo de $1.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ y uno máximo de $25.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, mientras que el 18 de octubre la concentración promedio fue de $3.7 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, con un valor mínimo y máximo de $0.4 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ y $22.8 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, respectivamente. El 19 de octubre la concentración promedio en la C.N.F.L. fue de $3.1 \pm 0.3 \mu\text{g}$

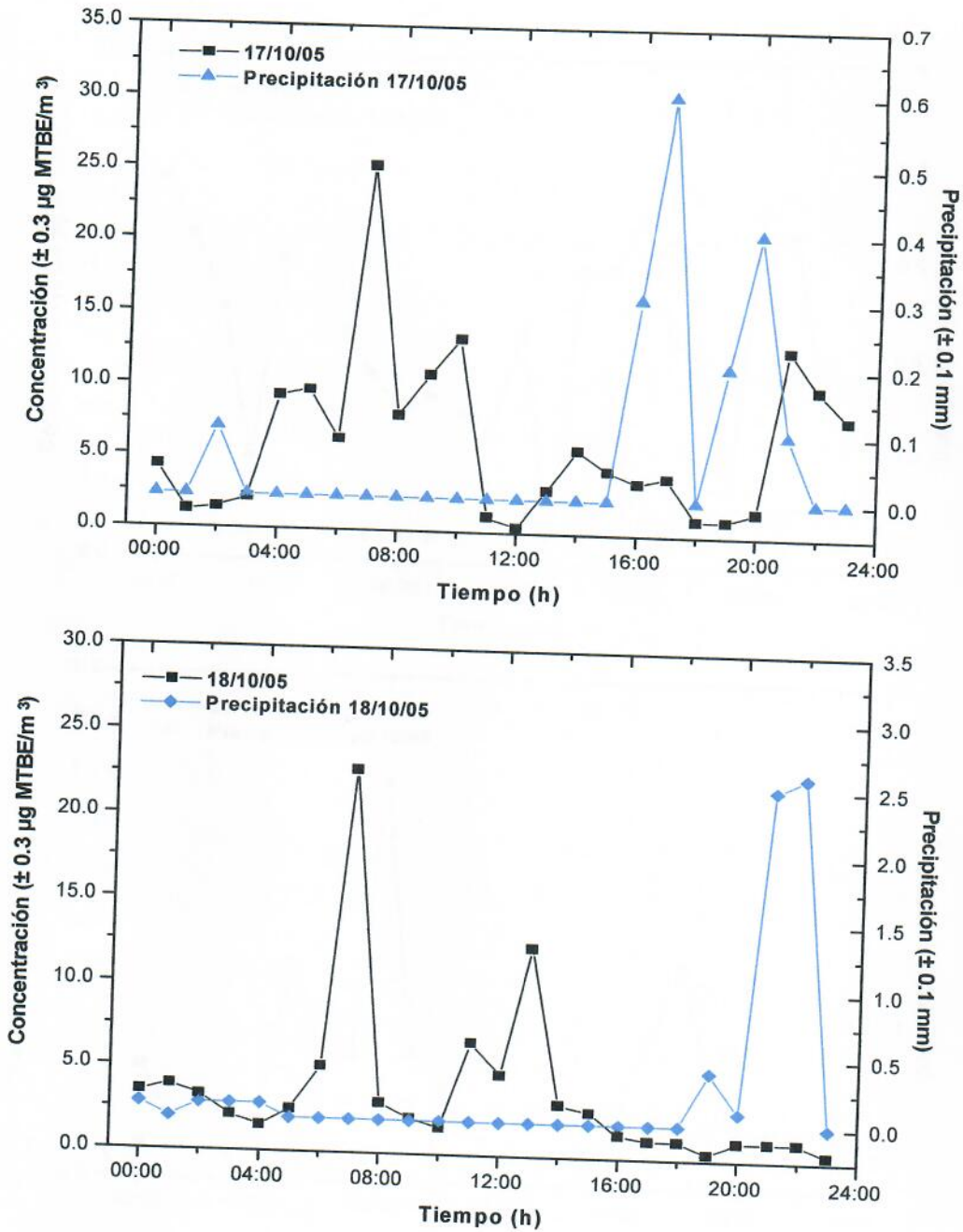


Figura 12. Variación horaria de la concentración de MTBE en el H.S.J.D., Distrito Hospital, San José.

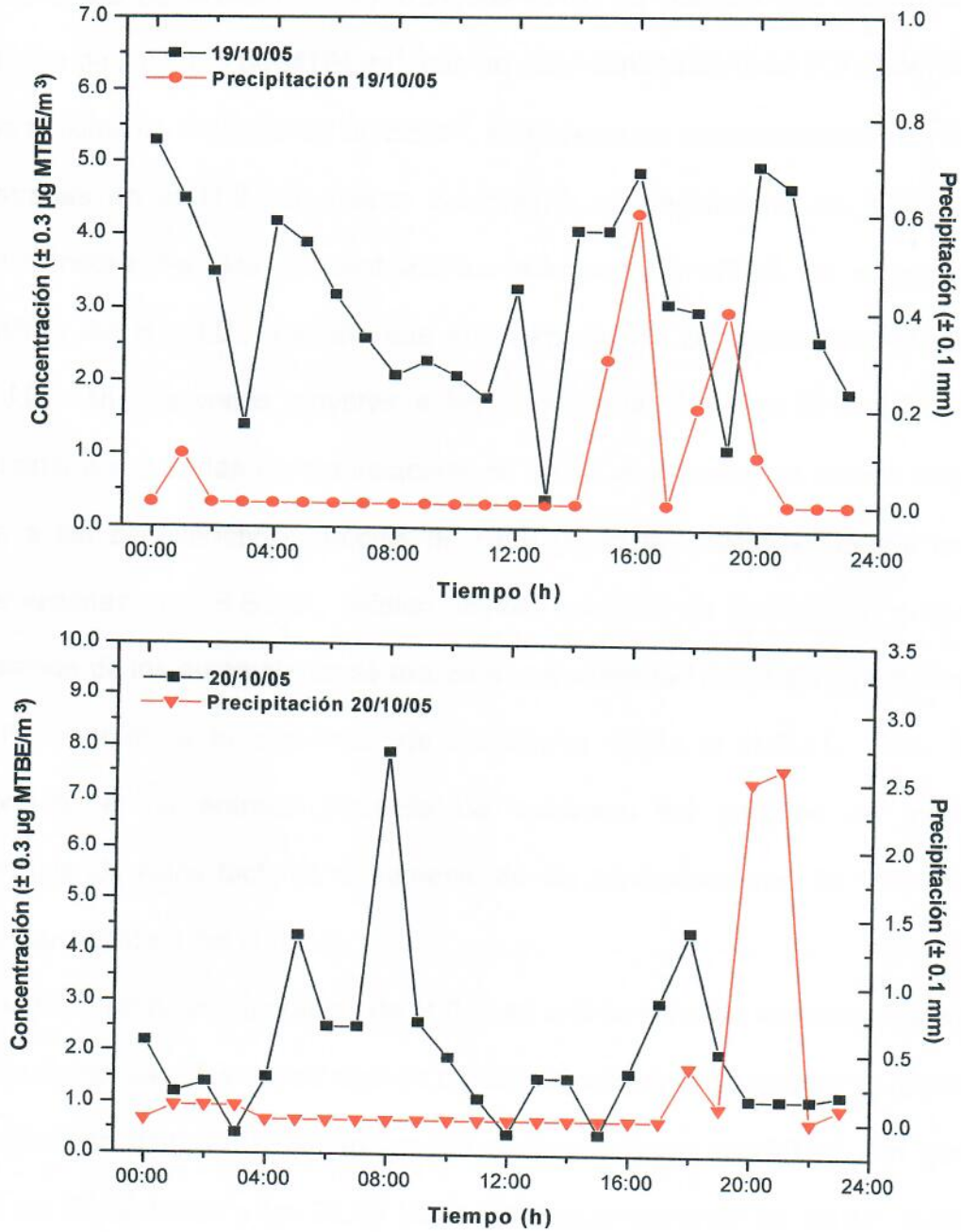


Figura 13. Variación horaria de la concentración de MTBE en el C.N.F.L., La Uruca, San José.

MTBE/m³, con una concentración mínima de $0.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ y una máxima de $5.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, registrándose el 20 de octubre una concentración promedio de $2.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, con un valor mínimo de $0.4 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ y uno máximo de $7.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$. En general las concentraciones de MTBE registradas en el H.S.J.D. fueron mayores a las registradas en la C.N.F.L., encontrándose las dos concentraciones máximas de MTBE en el punto de muestreo del H.S.J.D., además que en promedio las concentraciones frente al H.S.J.D. son dos veces mayores a las encontradas frente a la C.N.F.L. Este comportamiento en las concentraciones de MTBE registradas en ambos sitios se debe a las características propias de cada punto de muestreo, donde en las inmediaciones del H.S.J.D. existen varias paradas de autobuses y que la circulación de los automotores se realiza a una velocidad más baja que frente a la C.N.F.L. debido a la presencia de semáforos frente al H.S.J.D. Otro factor importante es la entrada y salida de vehículos del parqueo de médicos, contribuyendo estos factores al aumento de las concentraciones de MTBE en el punto de muestreo del H.S.J.D.

La variación de la concentración de MTBE en ambos sitios de muestreo durante el día fue similar para los cuatro días de muestreo, definiéndose durante el día cuatro períodos con cambios similares en las concentraciones de MTBE. En general entre las 00:00 horas y las 06:00 horas las concentraciones de MTBE decaen a hasta aproximadamente las 04:00 horas, incrementándose posteriormente hasta un valor máximo de $25.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ a las 06:00 horas en este período. Entre las 06:00 horas y las 12:00 horas las concentraciones de MTBE aumentan

hasta un valor máximo de $22.8 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ entre las 07:00 o 08:00 horas, registrándose una concentración mínima alrededor de $1.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ a las 12:00 horas. En la figura 12, entre las 12:00 y las 18:00 horas se observa la variación de las concentraciones de MTBE. Éstas aumentan alrededor de las 13:00 horas, para luego descender hasta un valor mínimo $3.6 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ cerca de las 16:00 o 17:00 horas. El incremento observado en este período fue en general menor al observado durante las 07:00 o 08:00 horas. Por último entre las 18:00 y las 00:00 horas se observó un aumento de las concentraciones de MTBE de $5.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ entre las 18:00 y las 20:00 horas, para luego descender durante el resto de la noche. En general el aumento de las concentraciones de MTBE tiene su origen principalmente en el incremento de la circulación vehicular sobre el Paseo Colón y la radial de La Uruca durante las 06:00, 12:00 y 18:00 horas.

Tal y como lo han reportado varios autores (Grosjean *et al.*, 1998; Achten *et al.*, 2002; Schade, 2002), el MTBE presente en el aire es removido a través de la oxidación atmosférica (reacciones con radicales OH), la deposición húmeda y la deposición seca (equilibrio aire – agua).

La influencia de la precipitación sobre la concentración de MTBE en el aire de San José se muestra en las figuras 12 y 13. Los eventos de lluvia en el H.S.J.D. se registraron a las 16:00, 17:00, 19:00 y 20:00 horas del 17 de octubre, y a las 21:00 y 22:00 horas del 18 de octubre. En la C.N.F.L. se registraron lluvias a las 15:00, 16:00, 18:00 y 19:00 del 19 de octubre, y a las 20:00 y 21:00 horas del 20 de octubre. Las concentraciones de MTBE oscilaron entre 0.4 ± 0.3 y $25.3 \pm 0.3 \mu\text{g}$

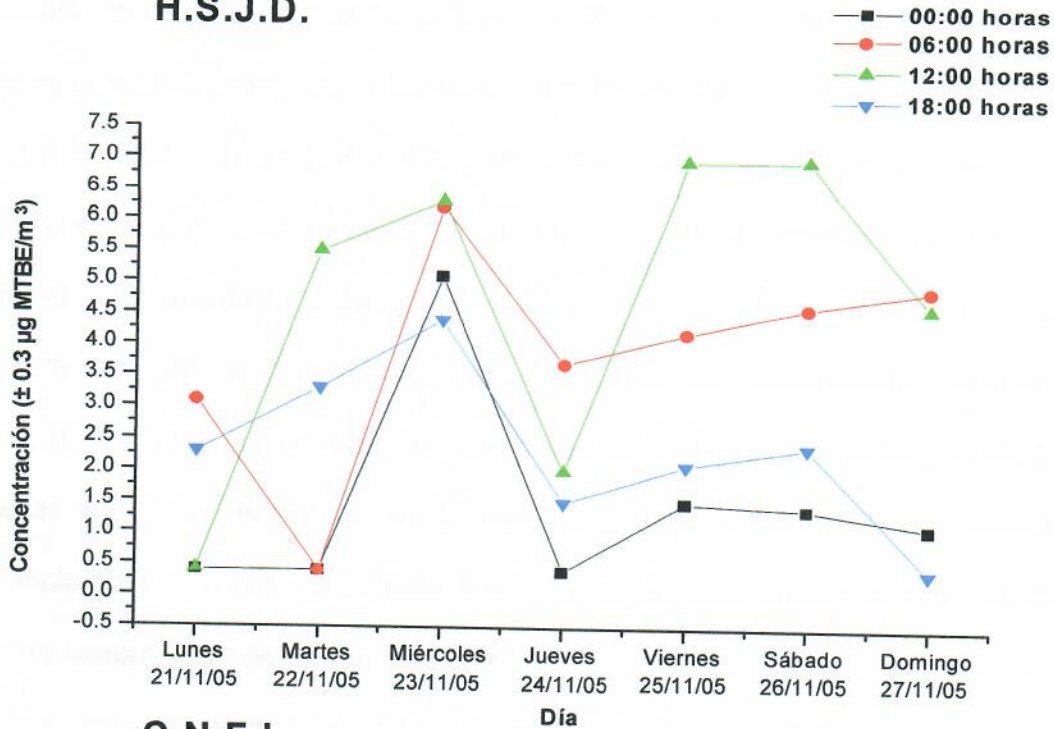
MTBE/m³ y en general durante aquellas horas del día donde se registraron precipitaciones en la ciudad de San José se observó una disminución de las concentraciones de MTBE en el aire con una disminución promedio de 3.1 ± 0.3 µg MTBE/m³. Este fenómeno se debe a la alta solubilidad del MTBE en el agua, siendo este transporte entre el aire y el agua es una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales con MTBE. Se ha estimado que el tiempo de vida media del MTBE en el agua de los ríos es en promedio 105 días a 18 °C (Achten *et al.*, 2002).

3.4 Variación diaria de la concentración de MTBE en el aire de San José

Durante la segunda etapa del muestreo de MTBE en el aire de San José se determinó la variación diaria de las concentraciones de MTBE durante siete días en cada punto de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 14. La elección de los períodos de muestreo se basó en el análisis de la variación horaria de la concentración de MTBE mostrada en las figuras 12 y 13. La concentración promedio de MTBE registrada en el H.S.J.D. entre el 21 y 27 de noviembre fue de 3.1 ± 0.3 µg MTBE/m³, con un valor mínimo de 0.4 ± 0.3 µg MTBE/m³ y uno máximo de 6.9 ± 0.3 µg MTBE/m³. En la C.N.F.L. la concentración promedio de MTBE fue 2.8 ± 0.3 µg MTBE/m³, con una concentración mínima de 0.4 ± 0.3 µg MTBE/m³ y una máxima de 5.0 ± 0.3 µg MTBE/m³.

En general las concentraciones de MTBE encontradas en ambos sitios de muestreo no difieren mucho entre sí, lo cual se refleja en las concentraciones

H.S.J.D.



C.N.F.L.

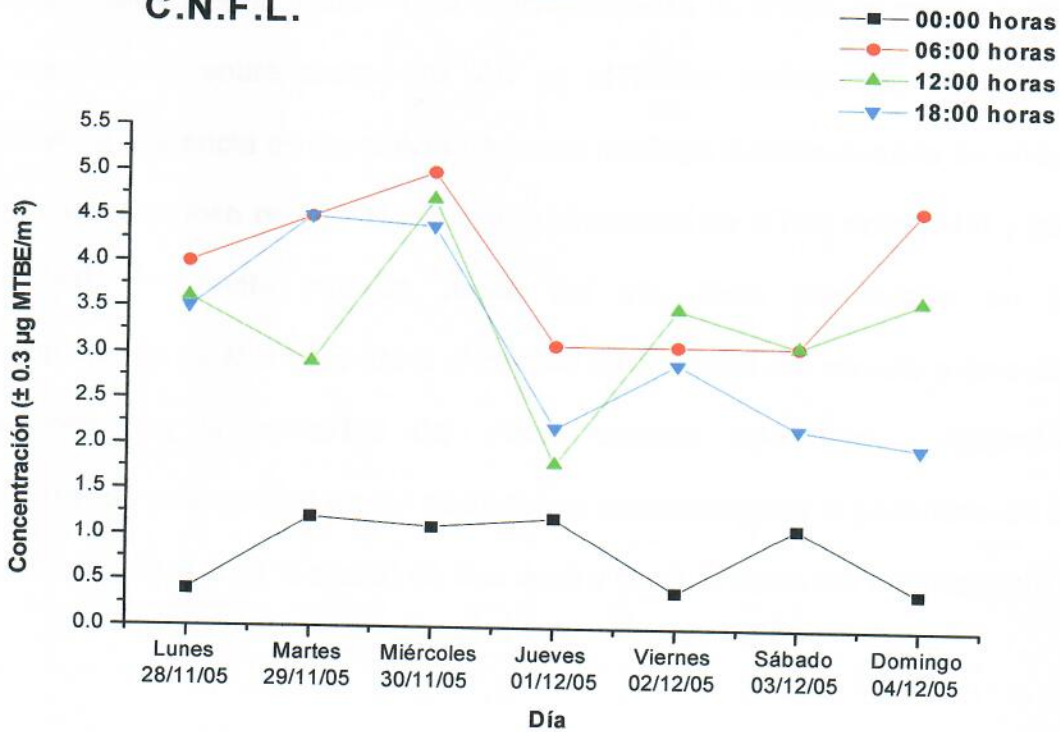


Figura 14. Variación diaria de la concentración de MTBE en San José.

promedio medidas. Con excepción del 23 y 27 de noviembre las concentraciones promedio de MTBE medidas a las 06:00, 12:00 y 18:00 horas fueron de 3.9 ± 0.3 , 4.0 ± 0.3 y 2.7 ± 0.3 $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$, respectivamente, siendo más altas que la concentración promedio de MTBE medida a las 00:00 horas de 1.2 ± 0.3 $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$. El resultado anterior se debió al patrón de circulación vehicular presente en ambos puntos de muestreo. No se encontraron diferencias significativas entre las mediciones realizadas entre semana (lunes a viernes) y aquellas realizadas durante el fin de semana (sábado y domingo). En general la diferencia promedio entre las concentraciones registradas entre semana y durante el fin de semana fue de 0.3 $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$.

Como se muestra en la figura 14 las concentraciones de MTBE en ambos puntos de muestreo no sobrepasaron los 7.0 $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ durante los 14 días de muestreo, a diferencia de las concentraciones medidas durante octubre en ambos sitios, encontrándose en el H.S.J.D. concentraciones de MTBE entre 14.0 y 25.0 $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ durante algunas horas del día. Esta disminución en las concentraciones de MTBE se debió al cambio de dirección (de noreste a suroeste) y aumento de la velocidad del viento durante noviembre y diciembre, contribuyendo este cambio en las condiciones meteorológicas al transporte de los contaminantes fuera de la ciudad de San José y hacia el oeste del valle central.

3.5 Comparación de San José con otras zonas urbanas internacionales

Con el fin de comparar las concentraciones de MTBE registradas durante octubre, noviembre y diciembre de 2005 en San José, se consultaron cuatro publicaciones sobre la determinación de MTBE en aire realizadas internacionalmente entre 1993 y 2004. Los resultados obtenidos en estos estudios se resumen en el cuadro 4.

Para calcular la concentración promedio, mínima, máxima y la desviación estándar de MTBE se utilizaron los datos recolectados durante la segunda campaña de muestreo (noviembre y diciembre). La concentración promedio calculada fue $2.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, con una desviación estándar de $1.8 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$. La concentraciones mínima y máxima registradas fueron respectivamente $0.4 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ y $6.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, respectivamente. Estos valores se calcularon a partir de 56 muestras, de las cuales nueve muestras tuvieron concentraciones de MTBE menores a $1.1 \mu\text{g MTBE/m}^3$, incluyéndose estas muestras con un valor de $0.4 \mu\text{g MTBE/m}^3$ en los cálculos realizados.

En el estudio realizado por Vainiotalo y colaboradores (1998), las mediciones se realizaron en el suroeste de Finlandia dentro y alrededor de dos estaciones de gasolina utilizando cartuchos de adsorción y cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS). Los datos mostrados en el cuadro 4 corresponden a las concentraciones de MTBE encontradas a una distancia promedio de 50 m de las estaciones de gasolina. En promedio las concentraciones registradas en este estudio son tres veces mayores a las encontradas en San José. En general las estaciones de gasolina son las principales fuentes fijas de

Cuadro 4. Concentraciones de MTBE en aire reportadas en zonas urbanas internacionales (¹. Vainiotalo *et al.*, 1998; ². Park *et al.*, 2004; ³. Grosjean *et al.*, 1998; ⁴. Kelly *et al.*, 1993; ⁵. n.r: no reportado.)

Lugar	Año	Promedio $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$	Desviación estándar $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$	Mínimo $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$	Máximo $\mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$
Suroeste, Finlandia ¹	1998	9.5	8.2	1.2	52.1
Daegu, Corea del Sur ²	2004	3.3	n.r. ⁵	0.4	5.3
Porto Alegre, Brasil ³	1998	23.8	15.5	0.7	61.3
Houston, EE.UU. ⁴	1993	1.5	n.r.	0.7	10.1
Boston, EE.UU. ⁴	1993	< 0.7	n.r.	< 0.7	1.8
Costa Rica (presente estudio)	2006	2.9	1.8	0.4	6.9

emisión de hidrocarburos y MTBE en las zonas urbanas (Schade *et al.*, 2002), por lo que las concentraciones de MTBE medidas en San José deberían ser mayores en aquellas zonas de la ciudad cercanas a estaciones de gasolina.

Otras áreas de importancia ubicadas dentro de las ciudades son las zonas industriales. Park y Jo (2004) determinaron las concentraciones de cuatro hidrocarburos aromáticos y MTBE en un área industrial en Daegu, Corea del Sur. En este estudio se determinaron las concentraciones de estos compuestos a las cuales se ven expuestos los escolares residentes en esta zona. Otra vez el método de muestreo usó cartuchos de adsorción, y para el análisis de las muestras se utilizó la cromatografía de gases, FID. La concentración promedio de $3.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ reportada en Daegu, Corea del Sur, no difiere significativamente de la encontrada en San José, la cual presentó un valor de $2.9 \mu\text{g MTBE/m}^3$. Esto puede explicarse en la similitud de los puntos de muestreo seleccionados en ambos estudios, utilizándose en ambos una zona industrial (La Uruca) y una carretera con un alto flujo vehicular (Paseo Colón). Similar a San José, la velocidad y dirección del viento fueron los factores más importantes en la distribución de los contaminantes en la ciudad de Daegu (Park *et al.*, 2004).

En el estudio realizado en Porto Alegre, Brasil, se determinaron las concentraciones de alcohol etílico y MTBE en el aire, además se determinó la influencia de la temperatura ambiente y de la cantidad de MTBE presente en la gasolina (Grosjean *et al.*, 1998). Se utilizaron canisters para recolectar las muestras. Estas se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (GC-MS). Durante los muestreos realizados en Porto

Alegre la temperatura promedio fue de 31 °C, donde estas condiciones son típicas en la zona estudiada durante el verano. El porcentaje de MTBE en la gasolina fue como mínimo 15 % v/v durante la época en que se realizaron las mediciones. Estos dos factores conllevaron a un aumento significativo de las concentraciones de MTBE en el aire de Porto Alegre, registrándose concentraciones de hasta 61.3 $\mu\text{g MTBE/m}^3$, siendo en promedio la concentración de MTBE en Porto Alegre ocho veces superior a la registrada en San José. Actualmente RECOPE adiciona MTBE a la gasolina súper con el fin de obtener un octanaje mínimo de 94 % (www.recope.go.cr), pero en general el porcentaje de MTBE en la gasolina está entre el 5 y 10 %. Esto podría suponer un aumento en las concentraciones de MTBE en San José durante los meses más calurosos (marzo y abril), dependiendo de las características del combustible y la temperatura ambiente presentes en el país.

A partir de los resultados obtenidos en varios trabajos (Löfgren, 1992; Kelly *et al.*, 1993; Arraiga-Colina *et al.*, 2004), las concentraciones de COVs encontradas en zonas periféricas urbanas y semirurales son en general menores a las registradas en zonas urbanas con una alta concentración de vehículos. Durante el desarrollo de un método para la determinación de COVs polares con GC-MS, Kelly y Callahan (1993) recolectaron muestras de aire con canisters en dos áreas semiurbanas en Boston y Houston. Las concentraciones promedio de MTBE registradas en Boston de 0.7 $\mu\text{g MTBE/m}^3$ y en Houston de 1.5 $\mu\text{g MTBE/m}^3$ fueron cuatro y dos veces menores, respectivamente, a las encontradas en San José, lo cual se debe a las características diferentes de las áreas de muestreo

seleccionadas. Asimismo en áreas rurales se ha determinado la influencia del transporte de contaminantes desde áreas urbanas (Schade *et al.*, 2002).

En las mediciones realizadas en un área rural montañosa en California la concentración de MTBE promedio encontrada no superó $0.1 \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$ (Schade *et al.*, 2002). Este valor es 29 veces menor al registrado en San José, aunque debido a la sensibilidad necesaria para este tipo de mediciones, el ámbito de concentraciones de COVS presentes en zonas rurales no se podrían determinar con el sistema analítico implementado en este trabajo.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se implementó exitosamente un método de muestreo y análisis de MTBE en aire utilizando cartuchos de adsorción con carbón grafitizado como método de muestreo y desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases FID para el análisis de las muestras en el laboratorio. La evaluación de la calidad analítica de ambos métodos demostró que los blancos de muestreo, la selectividad, la linealidad, la repetibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación reportados cumplen con los valores de referencia consultados, mientras que para la reproducibilidad se obtuvo un resultado un 1% menor al parámetro de validación establecido. Lo anterior demostró que la metodología de muestreo no afectó los resultados obtenidos en el laboratorio, al mismo tiempo que el método de análisis entregó resultados válidos y confiables.

A partir de la variación diaria de la concentración de MTBE en San José se establecieron los períodos con concentraciones más altas de MTBE. Estos fueron a las 06:00, 07:00, 08:00, 13:00, 18:00 y 20:00 horas del día, con una concentración promedio de $3.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, donde el aumento más significativo se observó en las primeras horas de la mañana debido al aumento de la actividad vehicular en San José. La concentración promedio encontrada en el H.S.J.D. fue de $5.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$, la cual es dos veces mayor a la concentración promedio registrada en la C.N.F.L., registrándose también las concentraciones máximas de 22.8 ± 0.3 y $25.3 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ en el H.S.J.D. La precipitación disminuyó en promedio de $3.0 \mu\text{g MTBE/m}^3$ las concentraciones de MTBE presentes en el aire, observándose este efecto en seis períodos diferentes durante el muestreo en San José.

La variación diaria de las concentraciones de MTBE en San José permitió establecer que las concentraciones encontradas en ambos sitios no difirieron significativamente entre sí, con un valor mínimo y máximo de 0.4 ± 0.3 y $6.9 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ en el H.S.J.D., y una concentración mínima y máxima de 0.4 ± 0.3 y $5.0 \pm 0.3 \mu\text{g MTBE/m}^3$ en la C.N.F.L. En ambos sitios las concentraciones no sobrepasaron los $7.0 \mu\text{g MTBE/m}^3$ en ningún momento. No se encontraron diferencias entre los valores registrados entre semana (lunes a viernes) y aquellos encontrados en el fin de semana, registrándose las concentraciones más bajas a las 00:00 horas. La disminución de las concentraciones de MTBE se debieron al cambio de dirección y aumento de la velocidad del viento, lo cual favoreció el transporte de los contaminantes fuera y hacia el oeste de la ciudad de San José.

En comparación con estudios realizados en Finlandia, Corea del Sur, Brasil y Estados Unidos, las concentraciones de MTBE registradas en San José se encuentran dentro del ámbito reportado en estos trabajos, con una concentración promedio de $(2.9 \pm 1.8) \mu\text{g MTBE}/\text{m}^3$. Los factores considerados en el estudio comparativo realizado fueron la presencia de fuentes fijas de MTBE (estaciones de gasolina), la cantidad de MTBE presente en la gasolina (% v/v), las condiciones meteorológicas (dirección y velocidad del viento, temperatura ambiente), así como las características de las zonas de muestreo (zona urbana industrial, semiurbana o rural).

Se recomienda incluir la determinación de COVs en el Programa de Monitoreo de la Calidad del Aire de la ciudad de San José con el fin de establecer en forma más representativa las concentraciones de estos compuestos en el aire de la ciudad capital, principalmente la de los hidrocarburos totales. Dentro del Programa se deben incluir más puntos de muestreo, así como un punto limpio con el fin de ampliar el área de estudio y obtener información más representativa sobre el comportamiento de la calidad del aire en San José. La información obtenida puede ser analizada en conjunto con la recolectada para otras especies gaseosas, como el ozono, monóxido de carbono, dióxido de azufre, hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, estableciendo en forma más concreta la dinámica de la atmósfera urbana de San José.

Otro estudio importante es la determinación de las concentraciones de MTBE en aguas superficiales (ríos principalmente), así como en el agua de lluvia y en los mantos acuíferos ubicados dentro del Valle Central, con el fin de estimar los

niveles de MTBE presentes y comparar las concentraciones detectadas con algunos valores recomendados internacionalmente. Además es importante realizar estudios toxicológicos en el área de seguridad y salud ocupacional, como por ejemplo determinar los niveles de MTBE presentes en la sangre y orina de los trabajadores de gasolineras.

Por último se recomienda seguir con las investigaciones que actualmente se realizan en el campo de los biocombustibles en Costa Rica. Estas investigaciones deben conllevar poco a poco a la sustitución de los combustibles fósiles por otros menos contaminantes, eliminando así las emisiones de compuestos como el MTBE al ambiente y mejorando la calidad del aire de nuestras ciudades.

V. REFERENCIAS

- Achten, C., W. Püttmann, J. Klasmeier. 2002. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.*, 4: 747 - 753
- Arraiga-Colina, J.L., J. West, G. Sosa, S.S. Escalona, R.M. Orduñez, A.D.M. Cervantes. 2004. Measurements of VOC's in Mexico City (1992-2001) and evaluation of VOC's and CO in the emissions inventory. *Atmos. Environ.*, 38: 2523-2534.
- Baehr, A.L., O.S. Zapezca. Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) and Other Volatile Organic Compounds in Lakes in Byram Township, Sussex County,

- New Jersey, Summer 1998. 1998. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Service, Resources Investigation Report 98-4264, pp. 1-8.
- Bockris, J. O'M. 1977. Environmental Chemistry. Plenum Press, New York, USA, pp. 275-282.
 - Brimblecombe, P. 1996. Air composition and chemistry: Cambridge Environmental Series, Segunda Edición. Cambridge University Press, New York, USA, pp. 139-149.
 - California Environmental Protection Agency. 1999. Potential Health Risks of Ethanol in Gasoline. The Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, California, USA, pp. 14-18.
 - Doménech, X. 1991. Química Atmosférica: Origen y efectos de la contaminación, Tercera Edición. Miraguano Ediciones, Madrid, España, pp. 43-59.
 - Fiedler, N., K.K. McNeil, S. Mohr, P. Lehrer, R.E. Opiekun, C.H. Lee, T. Wainman, R. Hamer, C. Weisel, R. Edelberg, P.J. Liroy. 2000. Controlled Human Exposure to Methyl Tertiary Butyl Ether in Gasoline: Symptoms, Psychophysiologic and Neurobehavioral Responses of Self-Reported Sensitive Persons. *Environ. Health Persp.*, 108: 753-763.
 - Grosjean, E., D. Grosjean, R., Gunawardena, R.A., Rasmussen. 1998. Ambient concentrations of ethanol and methyl *tert*-butyl ether in Porto Alegre, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3371-3379.

- Huber, L. 1996. Validation of Computerized Analytical Systems, Part II: Setting Specifications, Qualifying a Vendor and Validating User – Contributed Application Software. *LC-GC*, 14: 592-597.
- Instituto Meteorológico Nacional, Sección de Gestión de la Información. 2006. Datos meteorológicos para octubre, noviembre y diciembre 2005. Instituto Meteorológico Nacional, San José, Costa Rica.
- Kelly, T.J., P.J. Callahan. 1993. Method Development and Field Measurements for Polar Volatile Organic Compounds in Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1146-1153.
- Koester, C.J., M.L. Davisson, J.E. Moran, Measurements of Methyl-tert-Butyl Ether (MTBE) in Raw Drinking Water. Water Quality Technology Conference. San Diego, CA, USA, Noviembre, 1998.
- Koshland, C.P., D. Lucas, R.F. Sawyer, P.M. Franklin. 1999. University of California Report (UC Report) on the Effects of MTBE: Response to Reviewers' Comments Regarding Air Quality Effects of MTBE (Executive Summary and Volume III). University of California, Berkeley, USA, pp. 1-13
- Lee, C.W., S.N. Mohr, C.P. Weisel. 2001. Toxicokinetics of human exposure to methyl tertiary-butyl ether (MTBE) following short-term exposures. *J. Exp. Anal. Epidemiol.*, 11: 67-78.
- Löfgren, L., K. Perssen, A. M. Strömvall, G. Petersson. 1991. Exposure commuters to volatile aromatic hydrocarbons from petrol exhaust. *Sci. Total Environ*, 108: 225-233.

- Löfgren L. 1992. Determination of Volatile Hydrocarbons in Urban air. Tesis de Doctorado. Department of Chemical Environmental Science, Chalmers University of Technology, Göteborg, Suecia, pp. 3-5.
- McKinley, J., R.E. Majors. 2000. The Preparation of Calibration Standards for Volatile Organic Compounds – A Question of Traceability. *LC-GC Europe*, December: 892-901.
- Melnick, R.L., M.C. White, J.C. Davis, R.W. Hartle, B. Ghanayem, D.L. Ashley, G.J. Harry, E. Zeiger, M. Shelby, C.H. Ris. 1996. Potential Health Effects of Oxygenated Gasoline. National Institute of Environmental Health Sciences, Centers for Disease Control and Prevention, U.S. Environmental Protection Agency, USA, pp. 5-14.
- Merck & Co. Inc. 1996. The Index Merck on CD-ROM: Version 12:1. Merck & Co. Inc., New Jersey, USA.
- Morrison, R.T., R.N. Boyd. 1998. Química Orgánica, Quinta Edición. Addison-Wesley-Longman, México D.F., México, pp. 694-695.
- Palassis, J., R.W. Hartle, J.L. Holtz. 1993. Development of a Method for Determination of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in Gasoline Vapors and Liquid Gasoline Samples. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 8: 964-969
- Park, K.H., W.K. Jo. 2004. Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex. *Atmos. Environ.*, 38: 1303-1313.
- Parkinson, G. 2002. Ethanol: On Easy Street, for Now. *Chem. Eng.*, August: 31-39.

- Perkin Elmer Instruments, PE Nelson Division. 2000. Turbochrom Program Version 4.1.2. Perkin Elmer Instruments, Massachussets, USA.
- Rhodes, I.A.L, A.W. Verstuyft. 2001. Selecting Analytical Methods for the Determination of Oxygenates in Environmental Samples and Gasoline. *Environ. Test. Anal.*, March/April: 1-6.
- Rodríguez-Harrison, F.A. 2001. Desarrollo de un Sistema para el Análisis de Hidrocarburos diferentes al Metano en Aire. Tesis de Maestría. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, pp. 34-62.
- Rothweiler, H., P.A. Wäger, C. Schlatter. 1991. Comparison of Tenax TA and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air. *Atmos. Environ.*, 25: 231-235.
- Schade, G.W., G.B. Dreyfus, A.H. Goldstein. 2002. Atmospheric Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) at a Rural Mountain Site in California. *J. Environ. Qual.*, 31:1088-1094.
- Schmidt, T., S. Haderlein, L. Zwank. 2002. Does the Fuel Oxygenate Methyl-Tert-Butyl Ether Threaten the Ground Water. *EAWAG*, 53: 18-20.
- Skoog, D.A., F.J. Holler, T.A. Nieman. 2001. Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edición. Mc Graw Hill Interamericana, Madrid, España, pp. 744-745.
- Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ), Ministerio de Obras Publicas y Transportes (MOPT). 2001. Proyecto Aire Limpio San José: Informe Avance No. 1. Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ),

Ministerio de Obras Publicas y Transportes (MOPT), San José, Costa Rica, pp. 1-9.

- Stoker, H.S., S.L. Seager. 1972. Environmental Chemistry: Air and Water Pollution. Scott, Foresman and Company, Illinois, USA, pp. 37-51.
- The National Risk Management Research Laboratory. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Method TO-1, Second Edition. EPA/625/R-96/010b, U.S. EPA, Washington D.C.
- The United States Federal Register. 2001. Code of Federal Regulations, 40 CFR – Chapter 1 – Part 136, Appendix B: Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit. The United States of America Federal Register, USA, pp. 1-4.
- Vainiotalo, S., Y. Peltonen, P. Pfäffli. 1998. MTBE Concentrations in Ambient Air in the Vicinity of Service Stations. *Atmos. Environ.*, 32: 3503-3509.
- Vayghani, S.A., C. Weisel. 1999. The MTBE air concentrations in the cabin of automobiles while fueling. *J. Exp. Anal. Epidem.*, 9: 61-267.
- Vega – Montenegro, D. 2000. Determinación de Aldehídos en Aire en Costa Rica. Tesis de Maestría. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, pp. 47-48.
- Wark, K., C. F. Warner. 1992. Contaminación del Aire: Origen y Control. Editorial Limusa S.A., México D.F., México, pp. 533-560.
- www.recope.go.cr. 10 de Abril 2005.

VI. ANEXOS

6.1 Muestra de cálculo para la preparación de un patrón de MTBE mediante el sistema de calibración con botella de dilución estática

El cálculo de la concentración de MTBE obtenida al inyectar una cantidad de MTBE líquido dentro de la botella de dilución está definida por la ecuación 1:

$$\text{Concentración}_{\text{mgMTBE} / \text{L}} = \frac{V_{\text{MTBE, líquido}} * \rho_{\text{MTBE}}}{V_{\text{Botella}} * \% \text{Pureza}} \quad (1)$$

donde $V_{\text{MTBE, líquido}}$ se define como la cantidad de MTBE inyectado en la botella de dilución,

ρ_{MTBE} la densidad del MTBE,

V_{Botella} el volumen de la botella de dilución y

el $\% \text{Pureza}$ la fracción de pureza del MTBE.

Aplicando la ecuación 1 para preparar un patrón de 1.48 mg MTBE /L, tenemos que:

$$\text{Concentración}_{\text{mgMTBE} / \text{L}} = \frac{(4.0 \pm 0.1) \mu\text{L MTBE} * (0.7404 \pm 0.0001) \text{mg MTBE} / \mu\text{L}}{(2.000 \pm 0.001) \text{L} * (0.9999 \pm 0.0001)} = 1.4809 \text{mg} / \text{L}$$

El cálculo de la incertidumbre se realiza de la siguiente manera:

$$\frac{sy}{y} = 1.4809 * \left[\sqrt{\left(\frac{0.1}{4.0}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.0001}{0.7404}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.001}{2.000}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.0001}{0.9999}\right)^2} \right] = \pm 0.04 \text{ mg MTBE / L}$$

Por lo tanto, la concentración del patrón preparado es 1.48 ± 0.04 mg MTBE/L, lo cual es equivalente a 1.48 ± 0.04 μg MTBE/mL.

Utilizando el sistema de calibración mostrado en la figura 6 para preparar un cartucho de adsorción conteniendo una cantidad de MTBE en ng, se aplica la ecuación 2:

$$Masa_{ng\text{MTBE}} = Patrón_{\text{MTBE}} * V_{\text{MTBE,gas}} * F_{\text{dilución}} * 1000 \text{ ng} / \mu\text{g} \quad (2)$$

donde $Patrón_{\text{MTBE}}$ es la concentración del patrón preparado,

$F_{\text{dilución}}$ es el factor de dilución utilizado y

$V_{\text{MTBE,gas}}$ es el volumen de patrón inyectado al sistema de generación de cartuchos de adsorción.

Por ejemplo, para preparar un cartucho de adsorción conteniendo 2.2 ng de MTBE se debe diluir el patrón de MTBE preparado 200 veces, tomando 10.0 mL del mismo e inyectándolos en otra botella de dilución de 2.000 L. Inyectando 0.30 mL de este patrón diluido tenemos los siguientes cálculos:

$$Masa_{ngMTBE} = (1.48 \pm 0.04) \mu gMTBE / mL * \left(\frac{1}{200} \right) (0.30 \pm 0.05) mL * 1000 ng / \mu g = 2.22 ngMTBE$$

El cálculo de la incertidumbre se realiza de la siguiente manera:

$$\frac{sy}{y} = 185 * \left[\sqrt{\left(\frac{0.04}{1.48} \right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.05}{0.30} \right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.05}{10.00} \right)^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{2000} \right)^2} \right] = \pm 0.4 ngMTBE$$

El masa de MTBE en el cartucho de adsorción preparado es de 2.2 ± 0.4 ng.

6.2 Selectividad del sistema cromatográfico utilizado para la determinación de MTBE en aire

La evaluación de la selectividad del método para la separación del MTBE de 12 hidrocarburos en el ámbito $C_2 - C_6$ se llevó a cabo mediante la determinación de la resolución del MTBE y el 1-hexeno, donde la resolución de dos picos cromatográficos se define como:

$$R_s = \frac{2(T_{R,2} - T_{R,1})}{W_1 + W_2} \quad (3)$$

donde R_s se define como la resolución entre los picos 1 y 2,

$T_{R,1}$ es el tiempo de retención del pico 1 en minutos ,

$T_{R,2}$ el tiempo de retención del pico 2 en minutos ,

W_1 es el ancho del pico 1 en minutos y

W_2 el ancho del pico 2 en minutos.

El tiempo de retención de un compuesto analizado por cromatografía se define como el tiempo que transcurre desde el momento de la inyección del analito hasta que el pico de concentración del mismo alcanza el detector (Skoog *et al.*, 2001).

Aplicando la ecuación 3 al cromatograma mostrado en la figura 3 se obtiene:

$$R_{1-hexeno-MTBE} = \frac{2(8.57 - 7.89)\text{min}}{(0.035 + 0.025)\text{min}} = 22.7$$

por lo que la resolución del MTBE con respecto a los 12 hidrocarburos analizados conjuntamente es mayor o igual a 22.7, siendo este valor superior al valor de referencia de 1.5.

6.3 Determinación de la reproducibilidad del método de análisis de MTBE en aire

Cuadro 5. Porcentaje de recuperación obtenido para la determinación de MTBE mediante el uso de desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama (FID).

Masa ± 0.4 ng MTBE	Área del cartucho ± 1 µV*s	Área de la inyección directa ± 1 µV*s	Porcentaje de recuperación ± 1%
2.2	994	1069	93
3.7	2313	2547	91
7.4	4913	4951	99
11.1	7275	7104	102
14.8	9970	10125	98
Promedio			97

Las áreas de la primera columna del cuadro 5 se determinaron mediante la inyección de las cantidades de MTBE utilizando cartuchos de adsorción, mientras que las áreas de la segunda columna se determinaron mediante la inyección directa de las cantidades de MTBE con una jeringa de gases.

6.4 Estimación de la repetibilidad del método de análisis de MTBE en aire

Cuadro 6. Repetibilidad del sistema cromatográfico utilizado para la determinación de MTBE.

Masa ± 0.4 ng MTBE	Áreas ($\pm 1 \mu\text{V}\cdot\text{s}$)			Área promedio $\pm 1 \mu\text{V}\cdot\text{s}$	Desviación estándar $\pm 1 \mu\text{V}\cdot\text{s}$	Desvío relativo $\pm 0.1 \%$
	Repeticiones					
	1	2	3			
2.2	990	997	995	994	4.0	0.4
3.7	2311	2316	2313	2313	3.0	0.1
7.4	4915	4931	4894	4913	19.0	0.4
11.1	7263	7262	7299	7275	21.0	0.3
14.8	9956	9972	9982	9970	13.0	0.1
Promedio						0.3

6.5 Determinación del límite de detección y cuantificación del método de análisis de MTBE en aire

El método utilizado para el cálculo del límite de detección y cuantificación del método de análisis utilizado para la determinación de MTBE en aire es descrito por The United States Federal Register (2001), el cual establece que el límite de detección de un sistema cromatográfico es igual a la cantidad o concentración de analito que produce una señal dos y media veces mayor al ruido de la línea de

base, es decir que la relación señal – ruido (S/N) es igual a 2.5, mientras que el límite de cuantificación se establece cuando la relación S/N es igual a 10.

El ruido promedio determinado para la línea de base del sistema cromatográfico utilizado fue de $128 \pm 2 \mu\text{V}^*\text{s}$ ($n=10$), por lo que el límite de detección se estableció en $320 \pm 2 \mu\text{V}^*\text{s}$ y el límite de cuantificación en $1280 \pm 2 \mu\text{V}^*\text{s}$. De acuerdo a la curva de calibración mostrada en la figura 11, estos valores corresponden a $0.8 \pm 0.4 \text{ ng MTBE}$ y $2.2 \pm 0.4 \text{ ng MTBE}$, respectivamente. Debido a que los estándares se prepararon utilizando un volumen de 2.00 L de aire, el límite de detección se estimó en $0.4 \mu\text{g MTBE} / \text{m}^3$ y $1.1 \mu\text{g MTBE} / \text{m}^3$, respectivamente.

6.6 Muestra de cálculo de la concentración de MTBE en aire

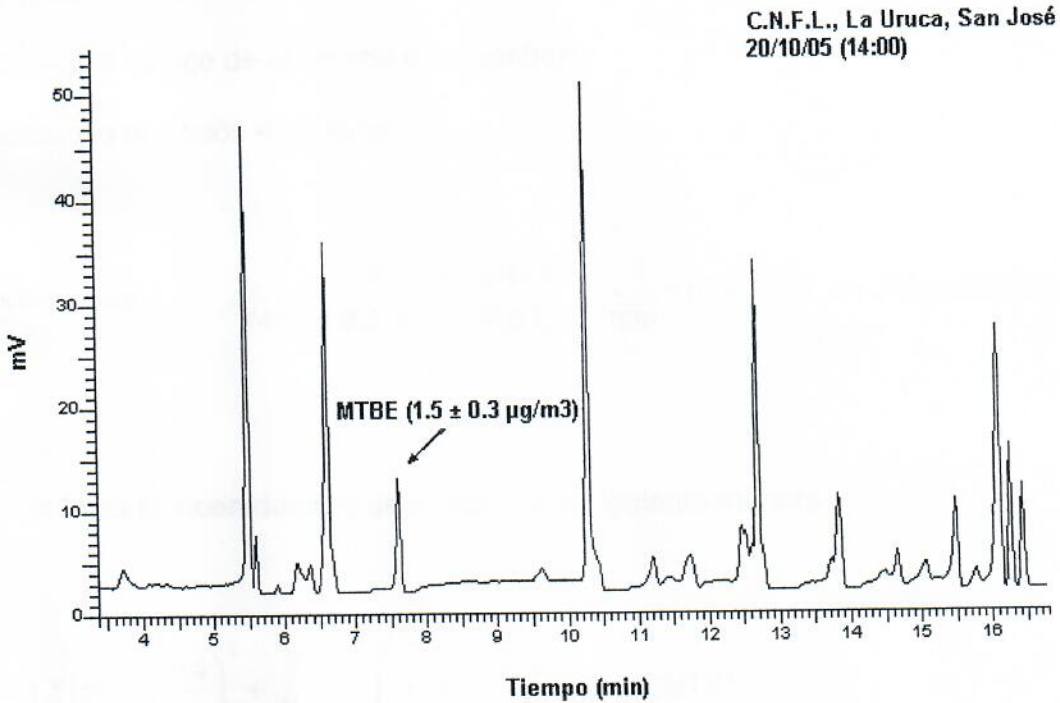


Figura 15. Separación cromatográfica de una muestra de aire tomada en la ciudad de San José.

Los cálculos realizados para determinar la concentración de MTBE presente en el cromatograma de la figura 15 se llevaron a cabo utilizando la ecuación 4:

$$\text{Concentración}_{\mu\text{gMTBE}/\text{m}^3} = \frac{\text{Masa}_{\text{MTBE}}}{t_{\text{muestreo}} * \text{Flujo}_{\text{bomba}}} * \frac{1000\text{mL}}{L} \quad (4)$$

donde $Masa_{MTBE}$ es la masa de MTBE contenido en el cartucho de adsorción muestreado y determinado a partir de la curva de calibración,

$t_{muestreo}$ es el tiempo de muestreo y

$Flujo_{bomba}$ es el flujo de la bomba de muestreo.

Aplicando la ecuación 4 se tiene:

$$Concentración_{\mu gMTBE/m^3} = \frac{(2.0 \pm 0.4)ngMTBE}{(44.0 \pm 0.2)min * (30 \pm 1)mL/min} * 1000mL/L = 1.515\mu gMTBE/m^3$$

El cálculo de la incertidumbre se realiza de la siguiente manera:

$$\frac{sy}{y} = 1.515 * \left[\sqrt{\left(\frac{0.4}{2.0}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0.2}{44.0}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{30}\right)^2} \right] = \pm 0.3ngMTBE$$

Por lo que la concentración calculada para la muestra de la figura 15 es 1.5 ± 0.3 μg MTBE/ m^3 .