

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Estudio exploratorio sobre la detección de ácido nítrico (HNO_3) y otras especies nitrogenadas (NO_2^- , NH_4^+) por métodos de química acuosa en el aire ambiente de Cumbayá, Ecuador.

Proyecto de Investigación

Jocelyn Melina Valencia Velasco

Ingeniería Ambiental

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniera Ambiental

Quito, 22 de julio de 2016

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO CIENCIAS E INGENIERÍAS

HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN

**Estudio exploratorio sobre la detección de ácido nítrico
(HNO_3) y otras especies nitrogenadas (NO_2^- , NH_4^+) por métodos
de química acuosa en el aire ambiente de Cumbayá, Ecuador.
Proyecto de Investigación**

Jocelyn Melina Valencia Velasco

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

María del Carmen Cazorla , Ph.D.

Firma del profesor

Quito, 22 de julio de 2016

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Jocelyn Melina Valencia Velasco

Código: 00107860

Cédula de Identidad: 1803119450

Lugar y fecha: Quito, 22 de Julio de 2016

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María del Carmen Cazorla por su guía, paciencia y apertura durante la realización de este trabajo.

A todos los profesores del departamento de Ingeniería Ambiental por su aporte, sus enseñanzas y su dirección durante los últimos cinco años.

A mis padres, este trabajo es por y para ustedes. A mi hermana por su apoyo incondicional.

RESUMEN

En este estudio se explora la existencia de ácido nítrico y otras especies nitrogenadas en el aire ambiente de Cumbayá, Ecuador, mediante un método de muestreo pasivo (ácido nítrico) y semi pasivo (iones de nitrógeno) en química acuosa. El experimento se realizó en la Estación de Mediciones Atmosféricas (EMA) de la Universidad San Francisco de Quito, ubicada en el noreste del Distrito Metropolitano de Quito. Este trabajo se propuso debido a que, desde el año 2014 en la EMA se vienen midiendo altos niveles de óxidos de nitrógeno (NO_x) y bajos niveles de ozono (O_3) en la atmósfera. Se ha planteado que una fracción significativa de los óxidos de nitrógeno está siendo transformada a ácido nítrico (HNO_3) y partículas de nitrato (NO_3). Con el objetivo de comprobar esta hipótesis, se diseñó un sistema de burbujeo de aire ambiente en una solución mediante bombeo al vacío. La detección de ion nitrato y otras especies nitrogenadas se dio con métodos de química acuosa. Se probaron varias configuraciones para el experimento variando el tipo de solución de burbujeo, el tiempo de burbujeo, el volumen de solución y el flujo de aire ambiente. Se utilizaron asimismo dos diferentes métodos de detección: ISE (electrodo de ion selectivo) y colorimetría. Se comprobó la existencia de ácido nítrico y otras especies nitrogenadas en la atmósfera de Cumbayá y a la par se comprobó la validez del método. Se encontró una configuración con la que en un futuro se puede realizar una campaña de medición.

Palabras clave: ácido nítrico gaseoso, NO_x , nitrato, nitrito, amonio, EMA, Quito.

ABSTRACT

This study is focused on investigating the presence of nitric acid and other nitrogen species in the ambient air of Cumbaya, Ecuador, through a passive sampling method (nitric acid) and a semi passive sampling method (nitrate ions) in aqueous chemistry. Experiments were conducted at the San Francisco University Atmospheric Monitoring Station (EMA) located in the northeastern quadrant of the Quito Metropolitan District. This study was proposed given that since 2014, high concentrations of NO_x and low concentrations of ozone have been measured in the atmosphere. It has been hypothesized that a significant portion of NO_x is being transformed to nitric acid and nitrate particulates. A system was designed with the objective of proving the hypothesis. The system consisted in ambient air bubbling in solution with the assistance of a vacuum pump. The detection of nitrate and other nitrogenized species was done with an aqueous chemistry method. Various configurations of the experiment were tested through varying several parameters such as the bubbling solution, bubbling time, the volume of the solutions and the ambient air flux. Two different detection methods were applied: ISE (ion selective electrode) and colorimetry. The existence of nitric acid and other nitrogenized species in Cumbaya was confirmed. A monitoring configuration was confirmed that would allow for future measurements.

Key words: gaseous nitric acid, NO_x , nitrate, nitrite, ammonium, EMA, Quito.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	11
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1	Diseño del experimento (Banca de Flujo).....	14
2.2	Pruebas y variables	15
2.2.1	Primera prueba.....	15
2.2.2	Segunda prueba.....	15
2.2.3	Tercera prueba.	16
2.2.4	Cuarta prueba: Muestreo continuo.....	17
2.2.5	Quinta prueba.....	17
2.3	Materiales.....	19
2.4	Métodos de detección.	19
2.4.1	Electrodo de ion selectivo (ISE).....	20
2.4.1.1	Calibración ISE.....	20
2.4.2	Colorimetría.....	22
2.4.2.1	Calibración Colorimetría.....	22
2.4.3	Detección en Filtro Selectivo.....	22
2.5	Cálculos y procesamiento de datos.....	23
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	23
3.1	Primera prueba.....	23
3.2	Segunda prueba	24
3.3	Tercera prueba.....	27
3.4	Cuarta prueba: Muestreo continuo.....	29
3.4.1	Muestreo por duplicado.....	29
3.4.2	Muestreo por triplicado	31
3.5	Quinta prueba	34
4.	CONCLUSIONES.....	36
5.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
6.	ANEXOS.	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones máximas permitidas por la Norma Ecuatoriana de Calidad del Aire para el dióxido de nitrógeno y el ozono.....	12
Tabla 2. Configuración de los diferentes experimentos realizados durante el estudio exploratorio.....	18
Tabla 3. Resultados de la quinta prueba, comparación de mediciones con método de ISE y colorimetría para las mismas muestras durante el 6 y 7 de noviembre del 2015...35	35
Tabla 4. Resultados de la primera prueba.....	40
Tabla 5. Resultados de la segunda prueba.....	42
Tabla 6. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida durante la tercera prueba.....	44
Tabla 7. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculados durante la tercera prueba.....	45
Tabla 8. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenidos durante la tercera prueba.....	46
Tabla 9. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida en la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.....	48
Tabla 10. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculada durante la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.....	49
Tabla 11. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenida durante la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.....	50
Tabla 12. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.....	51
Tabla 13. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculado en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.....	52
Tabla 14. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenida en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.....	53
Tabla 15. Resultados de la calibración del ISE de nitrato de la quinta prueba.....	54
Tabla 16. Registro de días lluviosos durante el periodo de muestreo.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema del experimento dentro de la EMA. 14
- Figura 2. Curva de calibración representativa para determinar la concentración de NO_3^- . 21
- Figura 3. Soluciones estándar de NO_2^- preparadas en el LIA..... 22
- Figura 4. Serie de tiempo para la primera prueba, masa de nitrato en mg medido en dos tipos de muestras desde el 16 al 20 de marzo del 2015. La línea azul presenta la serie de tiempo de la muestra 1, flujo de aire=0.8 L/min, volumen de solución=50 mL. La línea roja presenta la serie de tiempo de la muestra 2, flujo de aire=5 L/min, volumen de solución 75 mL. 24
- Figura 5. Serie de tiempo para la segunda prueba, masa de nitrato en mg medido en cuatro muestras en intervalos de 3 horas. A) Serie de tiempo para el 19 de mayo del 2015. B) Serie de tiempo para el 20 de mayo del 2015. C) Serie de tiempo para el 21 de mayo del 2015. D) Serie de tiempo para el 22 de mayo del 2015. La línea azul presenta la serie de tiempo de muestra 1, flujo de aire=4 L/min, volumen de solución=100 mL. La línea roja presenta la serie de tiempo de la muestra 2, flujo de aire=9 L/min, volumen de solución 100 mL. La línea verde presenta la serie de tiempo de la muestra 3, flujo de aire=4 L/min, volumen de solución 50 mL. La línea púrpura presenta la serie de de tiempo de la muestra 4, flujo de aire=9 L/min, volumen de solución 50 mL. 26
- Figura 6. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de nitrato en mg medido en cuatro muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul presenta la serie de tiempo de nitrato en el filtro. La línea roja (H_2O) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en agua destilada. La línea verde (KOH) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en la solución 0.2% KOH . La línea púrpura (H_2O_2) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en la solución 0.2% H_2O_2 27
- Figura 7. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de nitrito en mg medido en dos muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (H_2O) presenta la serie de tiempo de nitrito disuelto en agua destilada. La línea

roja (KOH) presenta la serie de tiempo de nitrito disuelto en la solución con 0.2% de KOH.....28

Figura 8. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de amonio en mg medido en dos muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (H₂O) presenta la serie de tiempo de amonio disuelto en agua destilada. La línea roja (H₂O₂) presenta la serie de tiempo de amonio disuelto en la solución con 0.2% de H₂O₂.28

Figura 9. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (Filtro) muestra cantidad de nitrato en mg medido en el filtro selectivo. La línea roja H₂O (1) y la línea verde H₂O (2) presentan la cantidad de nitrato en agua destilada en muestreo por duplicado.....30

Figura 10. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea roja H₂O (1) y la línea verde H₂O (2) presentan la cantidad de nitrito en agua destilada en muestreo por duplicado.....30

Figura 11. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea roja H₂O (1) y la línea azul H₂O (2) presentan la cantidad de amonio en agua destilada en muestreo por duplicado.....31

Figura 12. Serie de tiempo del muestreo continuo cantidad de nitrato en mg, disuelto en muestras de agua destilada por triplicado en (línea roja, línea verde y línea púrpura) y en filtro de referencia (línea azul). A) Serie de tiempo del 9 al 13 de octubre del 2015. B) Serie de tiempo del 14 al 26 de octubre del 2015.32

Figura 13. Serie de tiempo del muestreo continuo cantidad de amonio en mg, disuelto en muestras de agua destilada por triplicado (línea azul, línea roja y línea verde). A) Serie de tiempo del 9 al 13 de octubre del 2015. B) Serie de tiempo del 14 al 26 de octubre del 2015.33

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación se realizó en la Estación de Mediciones Atmosféricas (EMA) de la Universidad San Francisco de Quito, ubicada en el noreste del Distrito Metropolitano de Quito. Se financió con un Chancellor Grant 2015 (M. Cazorla) otorgado por la Universidad San Francisco de Quito. Este trabajo se ha propuesto debido a que, desde el año 2014 en la EMA se vienen midiendo altos niveles de óxidos de nitrógeno (NO_x) y bajos niveles de ozono (O_3) en la atmósfera; debido a esto, se ha planteado la hipótesis de que una fracción significativa de los óxidos de nitrógeno está siendo transformada a ácido nítrico (HNO_3) en la atmósfera urbana de Quito (Cazorla, 2016). Este trabajo consistió en explorar mediante un método de química acuosa la detección de ácido nítrico en el aire ambiente de Cumbayá. Por lo tanto, se propone explorar las siguientes preguntas: ¿Es posible detectar en química acuosa al ion nitrato que se forma por la solubilización del ácido nítrico gaseoso en agua? ¿Qué otras especies nitrogenadas presentes en la atmósfera es posible detectar utilizando métodos de química acuosa?

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son contaminantes primarios del aire, y son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). El origen de los NO_x primarios en el aire son los procesos de combustión. Durante una combustión ineficiente, el nitrógeno molecular de la atmósfera (N_2) se ve sometido a altas temperaturas y presiones, se oxida y forma NO_x (Fernández, 2004). Las emisiones primarias de NO_x generalmente se constituyen en un 80-90% de NO , y el resto de NO_2 . En la atmósfera, una fracción del NO se oxida a NO_2 (Crutzen, 1969). Los NO_x además de ser contaminantes, son precursores del ozono (O_3). En presencia de radiación solar, los NO_x y los compuestos orgánicos volátiles (VOC), participan en una serie de reacciones fotoquímicas que producen O_3 (Seinfeld y Pandis, 2006).

La Norma Ecuatoriana de Calidad del Aire regula el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el ozono (O_3). Las concentraciones máximas permitidas para estos contaminantes se muestran en la Tabla 1 (MAE, 2011). La Red de Monitoreo de Calidad del Aire del

Distrito Metropolitano de Quito reporta que en el año 2014, en la estación localizada en Cumbayá, la concentración media anual de NO_2 es igual a $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ la cual sobrepasa la norma nacional; por otro lado la concentración de O_3 registrada en la misma locación, $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, está por debajo de la norma (Secretaría del Ambiente, 2015).

Tabla 1. Concentraciones máximas permitidas por la Norma Ecuatoriana de Calidad del Aire para el dióxido de nitrógeno y el ozono.

Contaminante	Valor límite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Período de medición
NO_2	40	Promedio aritmético de todas las muestras del año
	200	Concentración máxima en una hora
O_3	100	Concentración máxima octohoraria

El mismo comportamiento se observa para las concentraciones de NO_x y de O_3 en la EMA. En el mes de Septiembre del 2015 se registraron concentraciones de NO_x de más de 100 ppbv en las horas pico. Sin embargo, en el mismo mes, la concentración máxima de O_3 no sobrepasa los 55 ppbv en las horas pico. Tomando en cuenta estos registros, se sospecha que de acuerdo con la anticorrelación entre los niveles de NO_x y de O_3 , es posible que exista un régimen de saturación de NO_x en la atmósfera de Cumbayá (Cazorla, 2016). Las consecuencias de este régimen son la inhibición de producción de O_3 y la producción de otros contaminantes secundarios como el ácido nítrico (HNO_3) y otros compuestos orgánicos nitrogenados (Song et al, 2011).

En caso de que existiera una atmósfera saturada con NO_x , un muestreo del aire ambiente debería mostrar la presencia de HNO_3 . Este ácido es un problema en la atmósfera debido a su alta reactividad y velocidad de deposición. El HNO_3 provee grandes cantidades de nitrógeno a bosques y otros ecosistemas, no obstante, una deposición en exceso puede causar eutrofización de ecosistemas sensibles y contaminación de aguas superficiales con ion nitrato NO_3^- (Bytnerowicz et al. 2001). Además el ácido nítrico es capaz de alterar el

pH natural de la lluvia, produciendo el fenómeno conocido como lluvia ácida (EPA, 2012). La lluvia ácida puede causar graves efectos en el medio ambiente entre los cuales se puede mencionar principalmente la alteración del pH de ríos y lagos (EPA, 2016).

Estudios exploratorios ya se han realizado en la región, obteniendo resultados que sugieren la presencia de HNO_3 en la atmósfera de la ciudad de Quito. Un estudio realizado por la Universidad Central del Ecuador muestreó el agua lluvia a lo largo de 17 locaciones en la ciudad de Quito entre diciembre de 2008 y enero del 2009. En este estudio se midió la cantidad de iones nitrato, sulfato, pH y conductividad en las muestras de agua lluvia tomadas en botellas de vidrio ámbar de 100 mL de capacidad con la ayuda de un embudo. Una vez finalizada la lluvia, los voluntarios debían medir el volumen recolectado y el pH de la muestra con la ayuda de tiras de papel indicador de pH. El área cubierta comprendió 463,4 km² de la ciudad de Quito. Los resultados del pH mostraron valores que variaban entre 4.6 y 6.2, los valores más bajos se presentaron en el este de la ciudad. Los valores de la conductividad se tuvieron valores máximos de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los cuales se ubicaban en el noreste de la ciudad. Los resultados de las concentraciones de ion nitrato variaron entre 0.06 y 3.54 ppm, los valores más altos se presentaron en el sureste de la ciudad. Finalmente, las concentraciones de ion sulfato variaron entre 1,1 y 6,6 ppm, para esta especie. Las concentraciones más altas se mostraron en el norte y el sur. Se concluyó que aproximadamente 50% de la superficie de la ciudad se encuentra afectada por lluvia ácida (Flores y Bonilla, 2009). Este estudio es de suma importancia, puesto que constituye un primer avance para la región y para la ciudad. Además provee datos de referencia para el presente estudio que se planteó y diseñó en forma independiente.

Este artículo presenta un estudio exploratorio para detectar ácido nítrico y otras especies nitrogenadas en la atmósfera de Cumbayá mediante métodos pasivos y semi pasivos en química acuosa. El muestreo pasivo es un método de bajo costo que provee una alternativa en comparación con sistemas de medición en tiempo real. Para ello se diseñó un método de burbujeo de aire ambiente en agua a través de bombas, que se explica en la siguiente sección.

El ácido nítrico es una especie soluble en agua (su constante de Henry es de 2.1×10^5 [M/atm] a 298K) (Sander, 1999). Esto demuestra una alta partición del HNO_3 en fase acuosa. De acuerdo a la teoría, es posible encontrar ion nitrato en solución con el método de muestreo propuesto. Se espera también encontrar especies como el ion nitrito (NO_2^-) y el ion amonio (NH_4^+) en solución. Una fracción del NO_2^- en solución se puede atribuir a la solubilización del ácido nitroso gaseoso (HONO) (su constante de Henry es 4.9×10^1 [M/atm] a 298K) (Sander, 1999). Por otro lado, la presencia de NH_4^+ se debe a que una fracción del amoníaco (NH_3) emitido como contaminante primario se hidroliza a NH_4^+ en la atmósfera. El muestreo y detección de estos analitos se detalla en la siguiente sección.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Diseño del experimento (Banca de Flujo).

Para el muestreo se diseñó un sistema de burbujeo de aire ambiente en botellas con un volumen determinado de solución acuosa, mediante bombeo al vacío utilizando tubería de teflón. Este sistema se observa en la Figura 1.

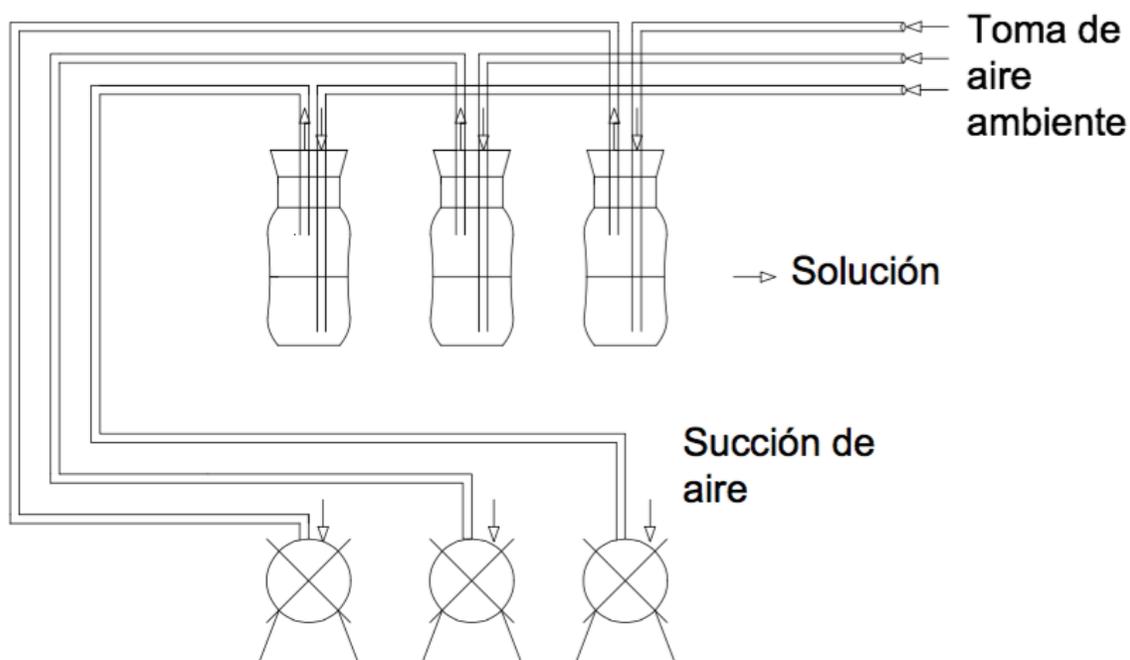


Figura 1. Esquema del experimento dentro de la EMA.

La primera conexión empieza en la bomba de vacío y termina en la parte interior de una botella cuasi sellada con una cantidad determinada de solución acuosa; la segunda iba desde el fondo de la botella hasta una toma de aire ambiente. El resultado fue que el aire ambiente burbujeó dentro la solución durante un tiempo determinado. El caudal de aire absorbido por la bomba de vacío se fijó con un medidor de flujo de aire. Una vez terminado el tiempo de burbujeo, la muestra se analizó con los métodos de detección que se detallan más adelante en esta sección.

2.2 Pruebas y variables

La fase experimental se dividió en tres pruebas, un muestreo continuo y una prueba final. Durante las diferentes pruebas se realizaron variaciones de condiciones como flujo de aire, volumen de solución, tipo de solución y tiempo de burbujeo. Las diferentes configuraciones se presentan en la Tabla 2. El objetivo de esta prueba fue el de encontrar una configuración estable que se pueda utilizar en una campaña de medición en el futuro.

2.2.1 Primera prueba

Los primeros muestreos se realizaron cada 3 horas, es decir, cada 3 horas se desconectó la botella y se conectó al sistema una nueva botella con agua destilada. Las botellas se ubicaron en el exterior de la EMA. Esta tarea se realizó con el objetivo de medir la concentración de ion nitrato en las muestras a través de un electrodo selectivo para ion nitrato y probar la validez del experimento. La medición de la concentración de nitrato se midió con el método del electrodo de ion selectivo. El muestreo se realizó simultáneamente en dos botellas diferentes, con dos distintos volúmenes de agua: 50 y 75 mL y con dos flujos de aire diferentes, 0.8 y 5 L/min respectivamente. Se utilizaron dos tipos de botellas, una botella de vidrio ámbar con capacidad de 1 L y una botellas más pequeña de vidrio transparente con 100 mL de capacidad. De estas dos opciones se seleccionó a la que presento los mejores resultados.

2.2.2 Segunda prueba.

Esta prueba consistió en muestrear aire simultáneamente en 4 botellas de vidrio ámbar de 1L de capacidad, el objetivo de esta prueba fue determinar el flujo de aire y cantidad de

agua en el que se presentan mejores resultados de análisis. Para esto se utilizaron dos botellas con 100 mL de agua destilada, y otras dos con 50 mL. Durante esta prueba las botellas se localizaron fuera de la EMA. Una de las botellas de 100 mL y una de las botellas de 50 mL tuvieron un flujo de 9 L/min, y las otras dos un flujo de 4 L/min. Las especificaciones se muestran en la Tabla 2. Se muestreó del 19 al 22 mayo del 2015 con tiempos de burbujeo de 3 horas durante las horas pico, de 9 am a 3 pm. Se midió la concentración del ion nitrato mediante el método de electrodo de ion selectivo en las cuatro muestras. De esta manera se determinó el volumen y el flujo utilizados en el que se presentan mayores cantidades de ion nitrato.

2.2.3 Tercera prueba.

Una vez que se seleccionó el mejor flujo de aire y volumen de solución, se procedió a evaluar la solución en la que mejor se solubiliza el HNO_3 gaseoso. Se muestreó durante periodos de 24 horas durante 2 semanas en el mes de septiembre. Las botellas utilizadas fueron de plástico PET y se ubicaron en el interior de la EMA. Se colocó 100 mL de tres soluciones diferentes: 0.2% KOH, 0.2% H_2O_2 y agua destilada.

La solución de 0.2% de KOH se preparó añadiendo 4,24 g de hidróxido de potasio (KOH) a un balón aforado de 1 L y se llenó hasta la marca con agua destilada. La solución de 0.2% de H_2O_2 se preparó añadiendo 1.45 g de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a un balón aforado de 1 L y se llenó hasta la marca con agua destilada.

Se muestreó aire simultáneamente con las tres soluciones. El objetivo de este ensayo fue encontrar una solución en la que el ácido nítrico tenga una mayor solubilidad. Debido a que no se conoce el mecanismo completo en que se deposita el HNO_3 en agua, se midió la concentración de tres especies nitrogenadas: NO_3^- , NH_4^+ y NO_2^- . Las dos primeras se midieron a través de un método de electrodos selectivos, y la última, con colorimetría.

Paralelamente se muestreó con un filtro selectivo para NO_3^- particulado y HNO_3 , con el mismo flujo para las botellas: 4L/min. El objetivo de este último procedimiento es tener una concentración de referencia de NO_3^- en el aire.

2.2.4 Cuarta prueba: Muestreo continuo.

Al haber establecido la solución que presenta mayores concentraciones de NO_3^- se procedió a muestrear en 3 botellas con 100 mL de la misma solución y el mismo flujo de 4L/min. Paralelamente se muestreó con el filtro. Se cambiaron de botellas con la solución cada 24 horas y se realizó el muestreo durante los meses de septiembre y octubre. Se midieron las tres especies nitrogenadas en las muestras obtenidas durante el burbujeo: NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ . Las botellas utilizadas fueron de plástico PET y se ubicaron en el interior de la EMA. Adicionalmente, el flujo de bombeo de aire ambiente se media regularmente durante el muestreo continuo. El muestreo continuo se dividió en dos partes. Durante las dos primeras semanas únicamente se burbujeó con dos botellas paralelamente; con el fin de mejorar la dispersión de datos a partir de la tercera semana se adicionó una tercera botella.

2.2.5 Quinta prueba

El muestreo continuo presentó problemas los últimos días del mes de octubre. El volumen final de solución en todas las muestras era muy bajo en comparación al volumen inicial de muestreo. Debido a que es imposible medir los analitos con poca cantidad de muestra fue necesario encontrar una solución. Las bombas de vacío se encontraban por debajo de las muestras dentro del laboratorio, por este motivo el calor emanado por las bombas llegaba directamente a las muestras. Para evitar la evaporación de las muestras se construyó un sistema de aislamiento de calor con poliuretano.

Además el método de detección por electrodo de ion selectivo presentó problemas; durante la medición de nitrato y amonio con el multiparámetro, el potencial de una misma muestra varió en más de 80 mV, el cual no debe variar más de 5mV. Debido a la dispersión en los resultados, se decidió utilizar a la par el método de la colorimetría y electrodo de ion selectivo para medir la concentración de NO_3^- en el agua destilada burbujeada con aire ambiente. Además se aisló a las botellas del calor con poliuretano. Se monitoreo simultáneamente con el filtro y se mantuvo el volumen y flujo de burbujeo.

Tabla 2. Configuración de los diferentes experimentos realizados durante el estudio exploratorio.

N° de Prueba	Variable a evaluar	Fecha de Muestreo	Número de muestras	Analito medido	Flujo de aire (L/min)	Volumen (mL)	Solución	Tipo de botella	Muestreo Continuo	Tiempo de burbujeo (h)	Muestreo simultáneo con filtro	Ubicación de las Botellas	Uso de difusor	Sistema para aislar el calor
1° Prueba	Validez del método	16/03/15 a 20/03/15	2	NO_3^-	0.8	50	H ₂ O destilada	Vidrio Transparente	✓	3	✗	Fuera de la EMA	✗	✗
				NO_3^-	5	75	H ₂ O destilada	Vidrio Ámbar						
2° Prueba	Volumen y Flujo de aire	19/05/15 a 22/05/15	4	NO_3^-	4	100	H ₂ O destilada	Vidrio ámbar	✗	3	✗	Fuera de la EMA	✗	✗
				NO_3^-	9	50	H ₂ O destilada							
				NO_3^-	9	100	H ₂ O destilada							
				NO_3^-	4	50	H ₂ O destilada							
3° Prueba	Tipo de Solución	03/09/15 a 23/09/15	3	$\text{NO}_3^- \text{NH}_4^+$	4	100	0.2% H ₂ O ₂	PET	✓	24	✓	Dentro de la EMA	✗	✗
				$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^-$	4	100	0.2% KOH							
				$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada							
4° Prueba: Muestreo Continuo	Concentración de especies nitrogenadas	24/09/15 a 08/10/15	2	$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada	PET	✓	24	✓	Dentro de la EMA	✓	✗
				$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada							
		09/10/15 a 26/10/15	3	$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada							
				$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada							
				$\text{NO}_3^- \text{NO}_2^- \text{NH}_4^+$	4	100	H ₂ O destilada							
5° Prueba	Método de detección	06/11/15 a 07/11/15	3	NO_3^-	4	100	H ₂ O destilada	PET	✓	24	✓	Dentro de la EMA	✓	✓
				NO_3^-	4	100	H ₂ O destilada							
				NO_3^-	4	100	H ₂ O destilada							

2.3 Materiales

Se utilizaron tres tipos de botellas. La primera fue de vidrio ámbar de 1 L de capacidad, la siguiente fue de vidrio transparente de 100 mL de capacidad y la última de plástico PET de 250 mL de capacidad.

Para crear un sello en la botella se utilizó un corcho de 45 mm de diámetro inferior y 55 mm de diámetro superior y 20 mm de alto. Se hicieron dos agujeros a través del corcho por los que se introdujeron las mangueras de teflón con un diámetro de 1/4 pulgada (6.35 mm). Adicionalmente, para mejorar el sello se cubrieron las uniones con Parafilm M®. Para facilitar el burbujeo se añadió un difusor al final de la manguera de teflón que creaba el burbujeo en la solución.

El filtro utilizado para recolectar HNO_3 y NO_3^- particulado está hecho de Nylon, tiene 47 mm de diámetro y es de Pall Corporation. El filtro se montó sobre un porta filtros de teflón, el cual se cerró con una tapa protectora, con el objetivo de que las medidas no se vean afectadas por la lluvia o la radiación solar. Adicionalmente, el porta filtros y tapa fueron cubiertos con papel aluminio para evitar alteraciones en los resultados provocados por la radiación solar.

Para la medición del flujo de aire se utilizó un medidor de flujo de gases de TSI, modelo 4100 Series.

El sistema de aislamiento de calor utilizado durante la cuarta prueba consistió en un envase de plástico PET rectangular relleno de espuma de poliuretano. La espuma cubría completamente a las botellas de muestreo.

2.4 Métodos de detección.

Una vez obtenidas las muestras se llevaron al Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) en donde se utilizaron dos métodos para la detección de los analitos: electrodo de ion selectivo y colorimetría.

2.4.1 Electrodo de ion selectivo (ISE)

Para la medición por electrodo de ion selectivo se utilizó un Multiparámetro Portable de Thermo Scientific, modelo Orion Star™ A329. Para aplicar este método, cada especie necesita un electrodo individual. Para la medición de ion nitrato (NO_3^-) se utilizó un ISE para Nitrato de Thermo Scientific Orion™. Los límites de detección del método están registrados en el manual, y el límite más bajo es de 0.4 mg/L de NO_3^- (Thermo Fisher Scientific, 2008a).

Para la medición de ion amonio (NH_4^+) se utilizó un ISE para Amonio y un Electrodo de Referencia de doble unión, ambos de Thermo Scientific Orion™. Los límites de detección del método están registrados en el manual, y el límite más bajo es de 0.2 mg/L de NH_4^+ (Thermo Fisher Scientific, 2008b).

2.4.1.1 Calibración ISE

Debido a que el electrodo arroja una medida en potencial eléctrico (mV), fue necesario realizar curvas de calibración con concentraciones conocidas del analito. La curva de calibración se construyó con estándares. Los estándares son soluciones con concentraciones conocidas del analito a las que se les añade un Ajustador de Fuerza Iónica (ISA). El ISA se agrega en la misma cantidad a todos los estándares con el fin de mantener una fuerza iónica constante, la cual es independiente de la concentración del ion en cada solución. Una vez realizado este proceso, se midió el potencial eléctrico de los estándares y se construyó un gráfico de dispersión. En este gráfico, en el eje de las abscisas se ubicó el logaritmo de la concentración, y en el eje de las ordenadas se ubicó a el potencial eléctrico. Se ubicaron los pares ordenados obtenidos y se agregó una recta de tendencia lineal con la forma $y=mx+b$, en donde y es el potencial eléctrico (mV), x es el logaritmo de la concentración (mg/L), m la pendiente de la recta $\left(\frac{\text{mV}}{\text{mg/L}}\right)$ y b es el intercepto en y (mV). También se obtuvo el R^2 , una medida de la variabilidad de los resultados, para que la curva de calibración sea válida debe tener un R^2 de más de 0.95, caso contrario se debe construir una nueva curva. Una curva de calibración representativa del estudio se muestra en la Figura 2.

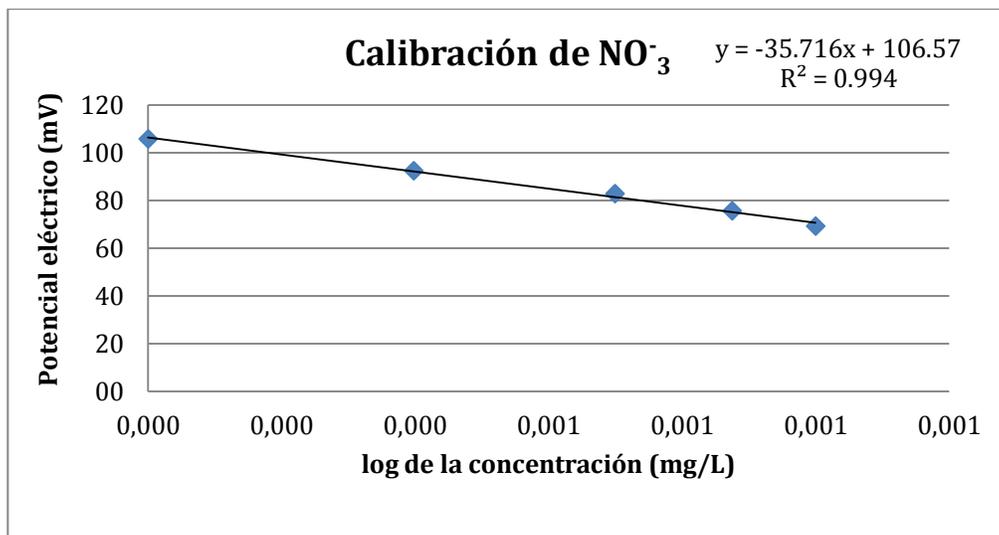


Figura 2. Curva de calibración representativa para determinar la concentración de NO_3^- .

Una vez obtenida la curva, se añadió ISA a las muestras y se las midió con ayuda del ISE. De la medida obtenida en mV se calculó la concentración de analito en la muestra con ayuda de la ecuación de la línea de tendencia.

Se construyeron curvas de calibración para determinar las concentraciones de NO_3^- y NH_4^+ . Los estándares que se utilizaron fueron de 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 mg de analito/L. La preparación de los estándares consistió en tomar una solución madre del analito y hacer diluciones con agua destilada por peso. Este proceso se basó en pesar el volumen agregado, de tal manera que la concentración obtenida en el estándar fuera exacta.

En la tercera prueba de este estudio se utilizaron varias soluciones diferentes al agua destilada, en este caso los estándares no se elaboraron con agua destilada sino con la solución de 0.2% KOH o la solución de 0.2% H_2O_2 .

La ecuación de la recta y la medida de variabilidad R^2 para las curvas de calibración de todas las pruebas se presentan en los Anexos.

2.4.2 Colorimetría

Para la medición por colorimetría se utilizó un Colorímetro Smart 2 de Lamotte. Se midieron dos especies mediante colorimetría; cada análisis necesita un kit específico. Para la medición de ion nitrato (NO_3^-), se utilizó un kit de Nitrato-N 3649-SC de Lamotte, el cual tiene como principio de funcionamiento la reducción de cadmio. El rango de detección del método es entre 0.1 y 3 mg/L de $\text{NO}_3^- - \text{N}$. Para la medición de ion nitrito (NO_2^-), se utilizó un kit de Nitrito-N 3650-SC de Lamotte, el cual tiene como principio de funcionamiento la diazotización. El rango de detección para $\text{NO}_2^- - \text{N}$, está entre 0.02 y 0.80 mg/L (GeoTech, 2009). Es importante mencionar que únicamente durante la cuarta prueba se utilizó el método de colorimetría para medir la concentración de NO_3^- .

2.4.2.1 Calibración Colorimetría

En el caso del método de colorimetría no fue necesaria una curva de calibración debido a que el método arroja un resultado en unidades de concentración directamente (ppm o mg/L). Sin embargo como un ensayo inicial se midieron estándares conocidos con concentraciones bajas para determinar la exactitud del método.



Figura 3. Soluciones estándar de NO_2^- preparadas en el LIA.

2.4.3 Detección en Filtro Selectivo

Para la medición de HNO_3 en el filtro, se depositó al filtro en un vaso de precipitación con 100 mL de agua destilada, se agitó durante 20 minutos y se procedió a medir la concentración de ion nitrato con el método ISE.

2.5 Cálculos y procesamiento de datos.

De los métodos de detección se obtuvo una medida de la concentración (mg/L) de los analitos (NO_3^- , NO_2^- o NH_4^+). Los resultados en la siguiente sección se encuentran en unidades de masa (mg). Esta medida de masa corresponde a la cantidad de analito que efectivamente se disolvió en el volumen líquido.

Para el análisis de datos se utilizó el volumen final de solución acuosa en la botella, medido después del tiempo determinado de burbujeo. Este volumen se multiplica por la concentración que se obtuvo con el método de detección, ya sea método de ion selectivo o colorimetría. Esta multiplicación tiene como resultado la masa del analito. Esto se muestra en la ecuación 1.

$$\text{masa de analito (mg)} = \text{concentración de analito} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * \text{volumen final (L)} \quad (\text{Ec.1})$$

Con la masa de analito calculada a partir de la ecuación 1 se construyeron series de tiempo. Estas series se graficaron con la masa del analito versus la fecha u hora en la que se tomó esta medida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presenta la masa del analito en series de tiempo, de acuerdo a los lotes del experimento y las fechas descritas en la sección de materiales y métodos y en la Tabla 2.

3.1 Primera prueba

La Figura 4 muestra la serie de tiempo de la primera prueba. Los datos se pueden encontrar en la Tabla 4 del Anexo adjunto a este documento. Esta prueba muestra un resultado positivo para el analito medido, pequeñas cantidades se pudieron detectar en la muestra 1 y 2, mediante el método de ISE. Se observan cantidades de entre 0.04 y 0.9 mg de NO_3^- . La series de tiempo para la muestra 1 presentan mayores cantidades de ion

nitrate disuelto, en comparación a la muestra 2; sin embargo se decidió trabajar con la muestra 2 debido a que el tipo de botella utilizada para la muestra 1 posee menor capacidad y una boquilla muy angosta. La introducción de la manguera en la boquilla resultó trabajoso y poco eficiente.

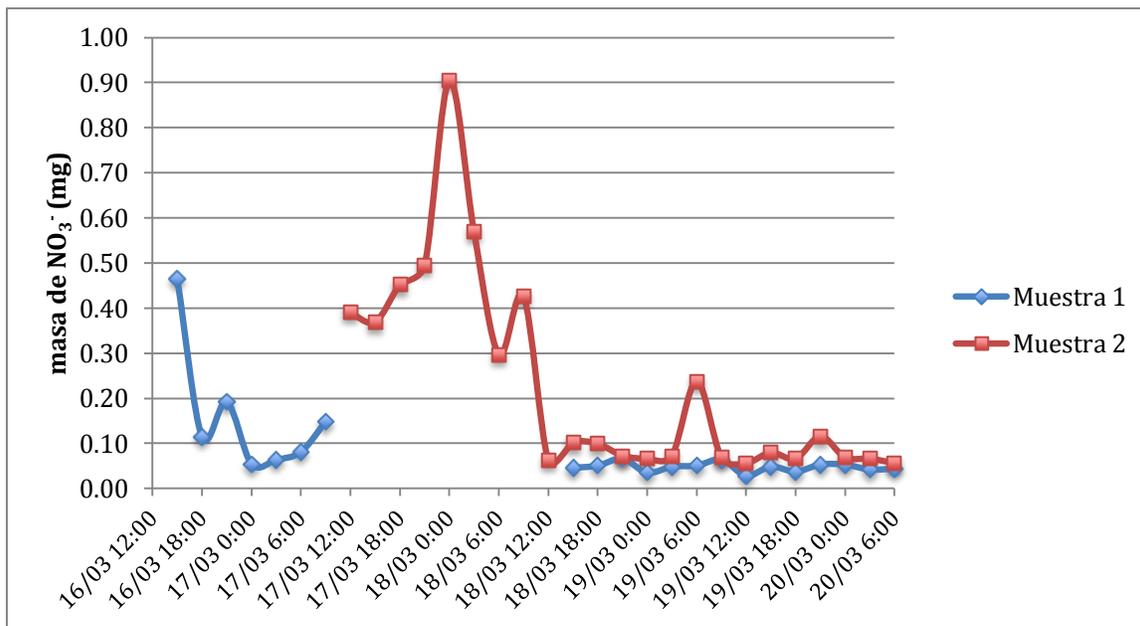


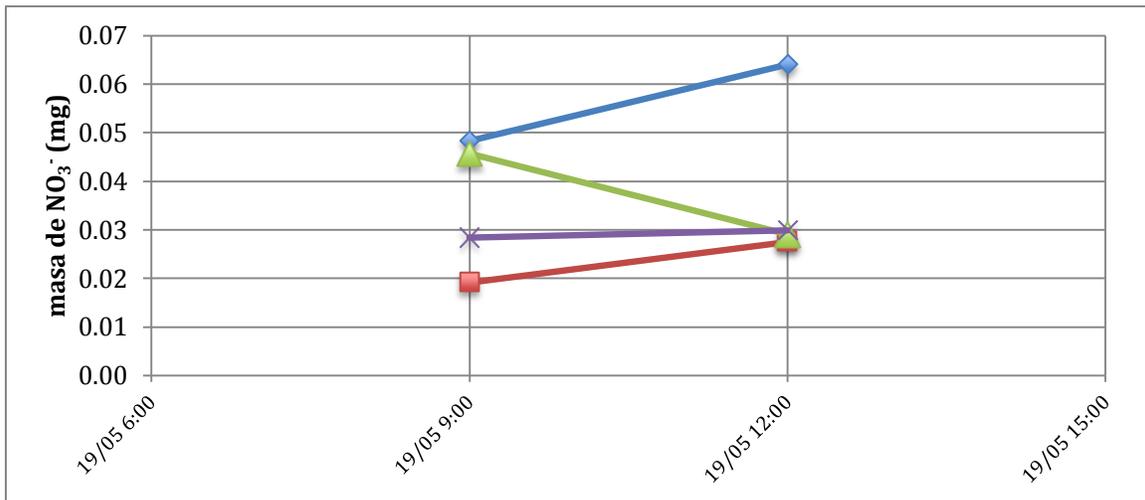
Figura 4. Serie de tiempo para la primera prueba, masa de nitrato en mg medido en dos tipos de muestras desde el 16 al 20 de marzo del 2015. La línea azul presenta la serie de tiempo de la muestra 1, flujo de aire=0.8 L/min, volumen de solución=50 mL. La línea roja presenta la serie de tiempo de la muestra 2, flujo de aire=5 L/min, volumen de solución 75 mL.

3.2 Segunda prueba

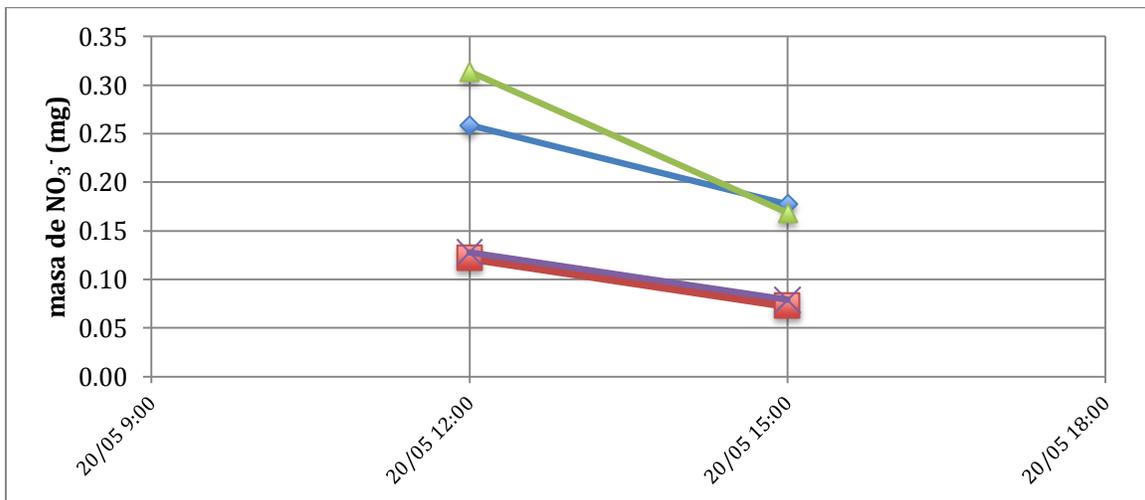
En la Figura 5 se presentan los resultados de la segunda prueba. Los datos de la prueba se presentan en la Tabla 5 del Anexo. Todas las muestras presentaron cantidades diferentes de ion nitrato. La figura se ha dividido en 4 partes: A, B, C y D; cada una presenta la serie de tiempo para los días 19, 20, 21 y 22 de mayo del 2015 respectivamente. Consecutivamente la muestra 1 presentó las cantidades más altas de analito en las series de tiempo, y a pesar de que en ocasiones la muestra 3 también mostró resultados favorables, el volumen de solución inicial es muy bajo en este caso. Durante el burbujeo

un porcentaje del volumen inicial se evapora, es necesario asegurar que se conservará suficiente solución para poder realizar las mediciones posteriormente. Por esta razón se descartó a la muestra 3. De esta manera se determinó que la mejor opción de muestreo es utilizar una botella con 100 mL de solución y un flujo de aire de 4 L/min.

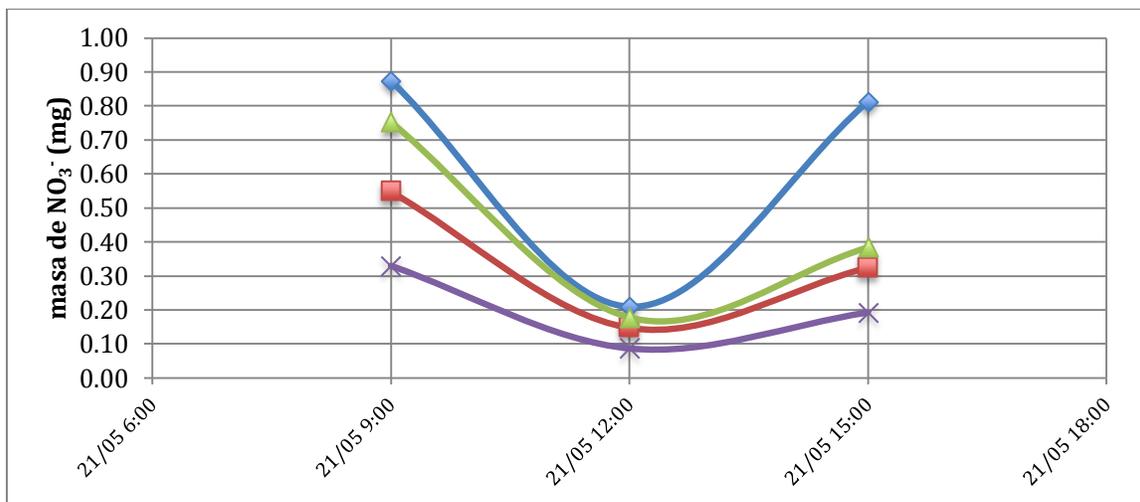
A)



B)



C)



D)

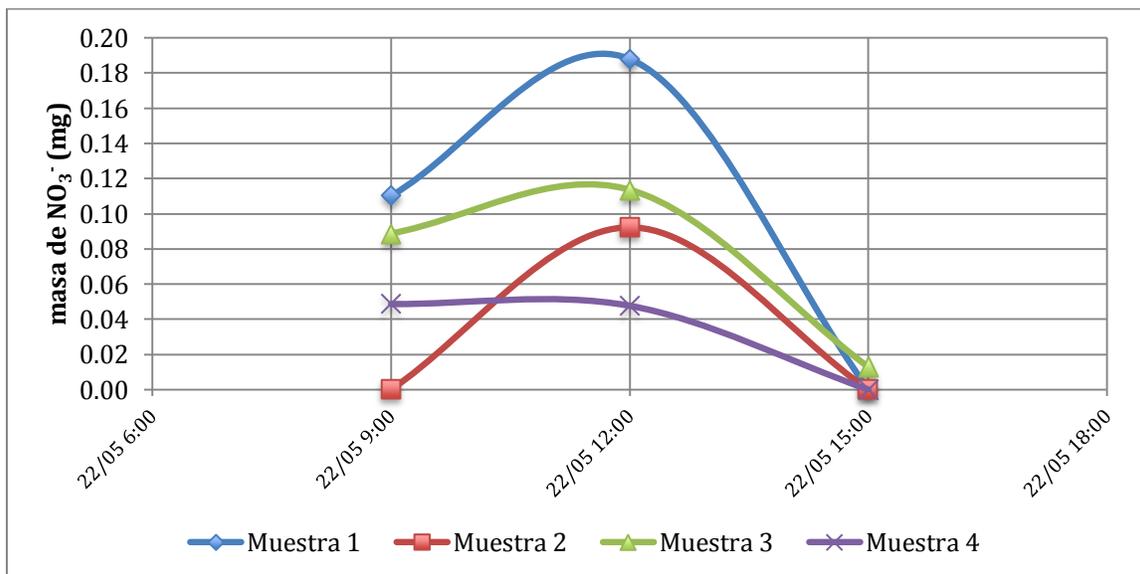


Figura 5. Serie de tiempo para la segunda prueba, masa de nitrato en mg medido en cuatro muestras en intervalos de 3 horas. A) Serie de tiempo para el 19 de mayo del 2015. B) Serie de tiempo para el 20 de mayo del 2015. C) Serie de tiempo para el 21 de mayo del 2015. D) Serie de tiempo para el 22 de mayo del 2015. La línea azul presenta la serie de tiempo de muestra 1, flujo de aire=4 L/min, volumen de solución=100 mL. La línea roja presenta la serie de tiempo de la muestra 2, flujo de aire=9 L/min, volumen de solución 100 mL. La línea verde presenta la serie de tiempo de la muestra 3, flujo de aire=4 L/min, volumen de solución 50 mL. La línea púrpura presenta la serie de tiempo de la muestra 4, flujo de aire=9 L/min, volumen de solución 50 mL.

3.3 Tercera prueba

En la Figura 6, Figura 7 y Figura 8 se observan las series de tiempo de la tercera prueba. Los datos de la tercera prueba se presentan en la Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8. La Figura 6 muestra los resultados para la cantidad de nitrato medido con ISE en las tres diferentes soluciones evaluadas agua destilada (H_2O), agua destilada con 0.2% de hidróxido de potasio (KOH) y agua destilada con 0.2% de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y su comportamiento con referencia al filtro selectivo para ácido nítrico. A pesar de que los picos de cantidades más altas de nitrato se observan en las soluciones de KOH y H_2O_2 , la solución de agua destilada muestra un comportamiento consistente con la concentración de referencia, la cual corresponde a la concentración del filtro.

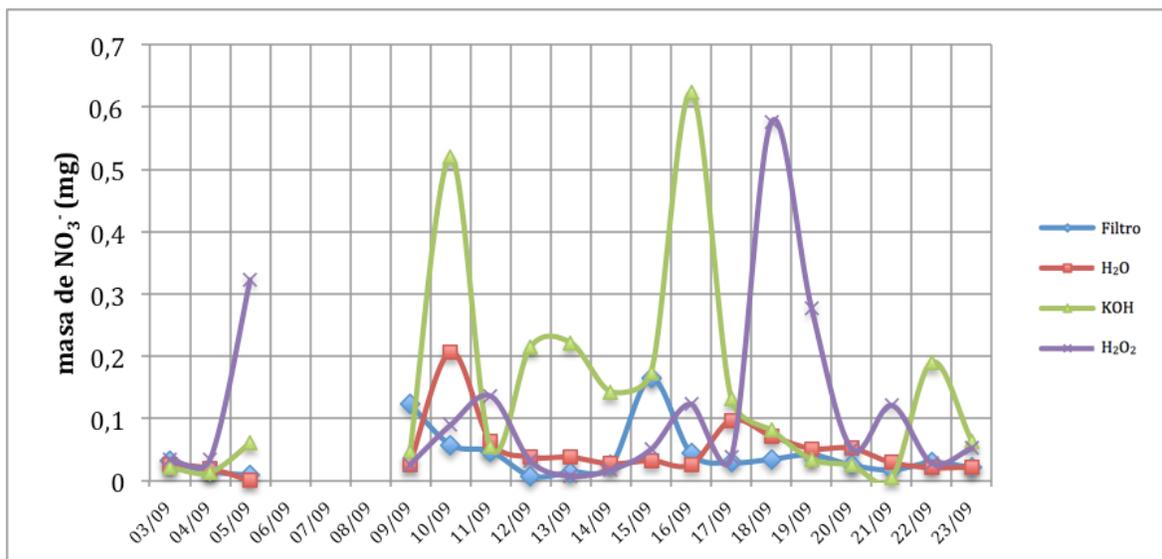


Figura 6. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de nitrato en mg medido en cuatro muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul presenta la serie de tiempo de nitrato en el filtro. La línea roja (H_2O) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en agua destilada. La línea verde (KOH) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en la solución 0.2%KOH. La línea púrpura (H_2O_2) presenta la serie de tiempo de nitrato disuelto en la solución 0.2% H_2O_2 .

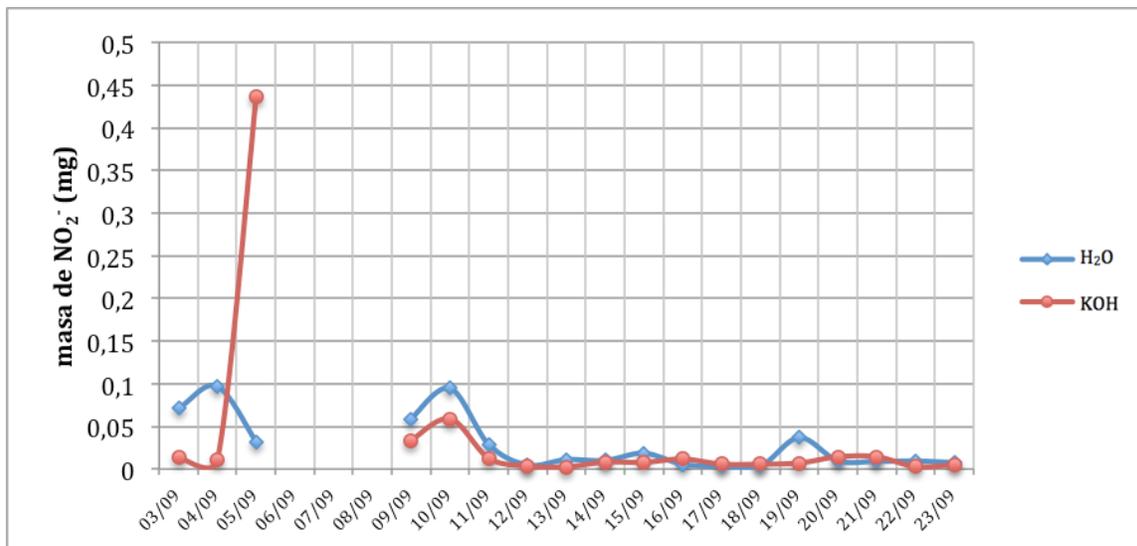


Figura 7. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de nitrito en mg medido en dos muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (H₂O) presenta la serie de tiempo de nitrito disuelto en agua destilada. La línea roja (KOH) presenta la serie de tiempo de nitrito disuelto en la solución con 0.2% de KOH.

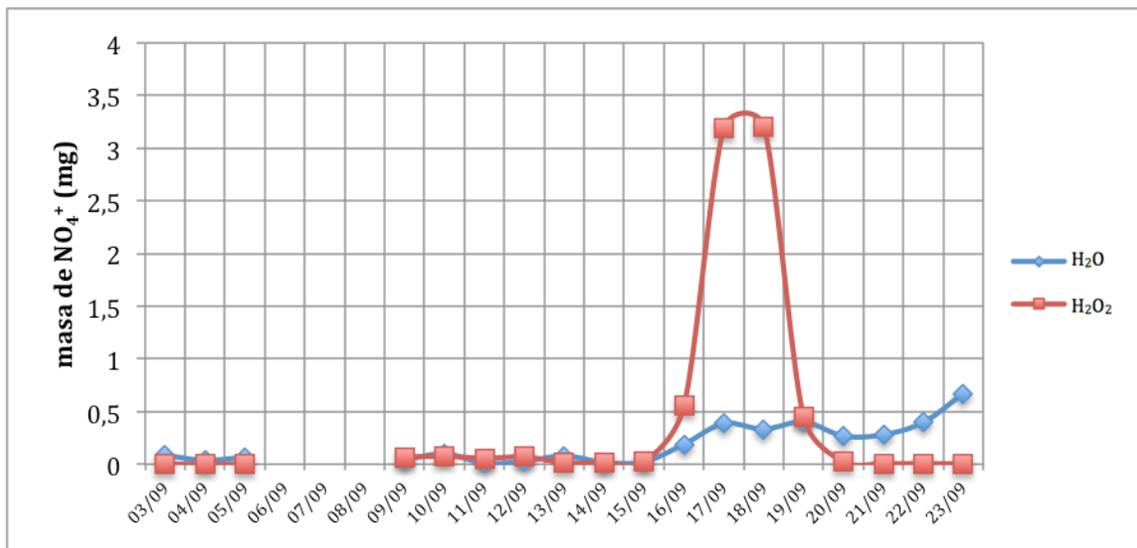


Figura 8. Serie de tiempo para la tercera prueba, masa de amonio en mg medido en dos muestras desde el 3 al 23 de septiembre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (H₂O) presenta la serie de tiempo de amonio disuelto en agua destilada. La línea roja (H₂O₂) presenta la serie de tiempo de amonio disuelto en la solución con 0.2% de H₂O₂.

La Figura 7 muestra la cantidad de nitrito medida mediante colorimetría. Solo se muestran resultados de nitrito en agua destilada y en la solución con 0.2% de KOH, ya que en la solución con 0.2% de H₂O₂ no se encontrará nitrito. El H₂O₂ actúa como un fuerte oxidante, todo el nitrito en solución se encuentran completamente oxidado a nitrato. Por otro lado en la Figura 8 se muestra la cantidad de amonio medida mediante ISE, el analito se midió en agua destilada y en la solución con 0.2% de H₂O₂ pero no en la solución con 0.2% de KOH. No es posible detectar amonio en la solución de KOH debido a que todo el amonio en solución se encuentra en forma de amoniaco.

En la Figura 7 la serie de tiempo presenta picos en la solución con 0.2% KOH, y en la Figura 8 la serie de tiempo muestra picos en la solución con 0.2% H₂O₂. En ambas figuras el comportamiento de la serie de tiempo para el agua destilada es consistente en comparación, es por este motivo que se decidió trabajar con agua destilada.

3.4 Cuarta prueba: Muestreo continuo

3.4.1 Muestreo por duplicado

La Figura 9, Figura 10 y Figura 11 presentan las series de tiempo para el muestreo continuo durante el mes de septiembre del 2015. Los datos para el muestreo continuo por duplicado se presentan en la Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11 del Anexo. Se muestreó con el filtro selectivo y con dos botellas burbujeando simultáneamente con el mismo volumen y flujo de aire ambiente.

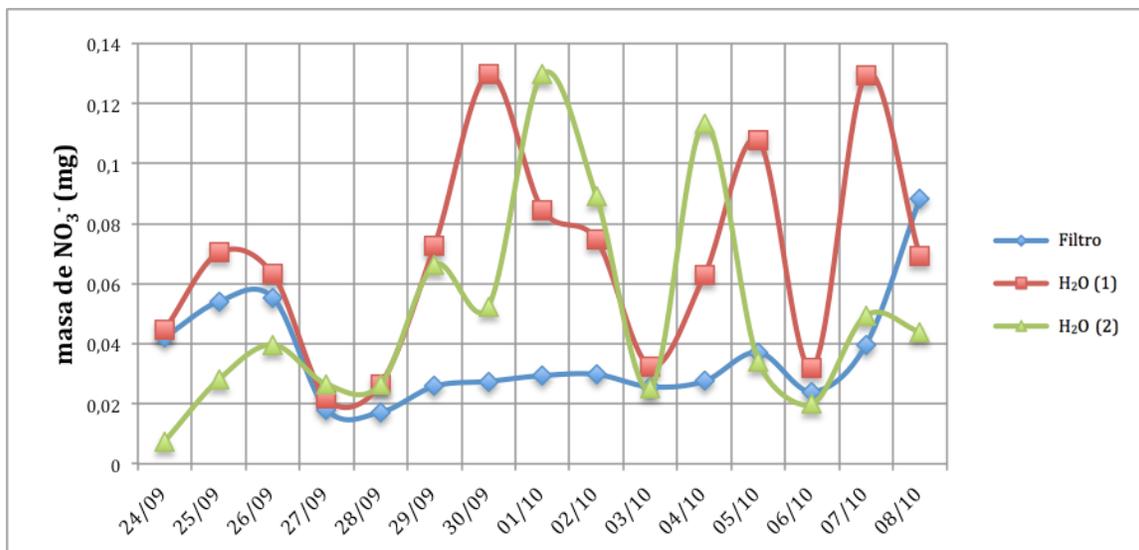


Figura 9. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea azul (Filtro) muestra cantidad de nitrato en mg medido en el filtro selectivo. La línea roja H₂O (1) y la línea verde H₂O (2) presentan la cantidad de nitrato en agua destilada en muestreo por duplicado.

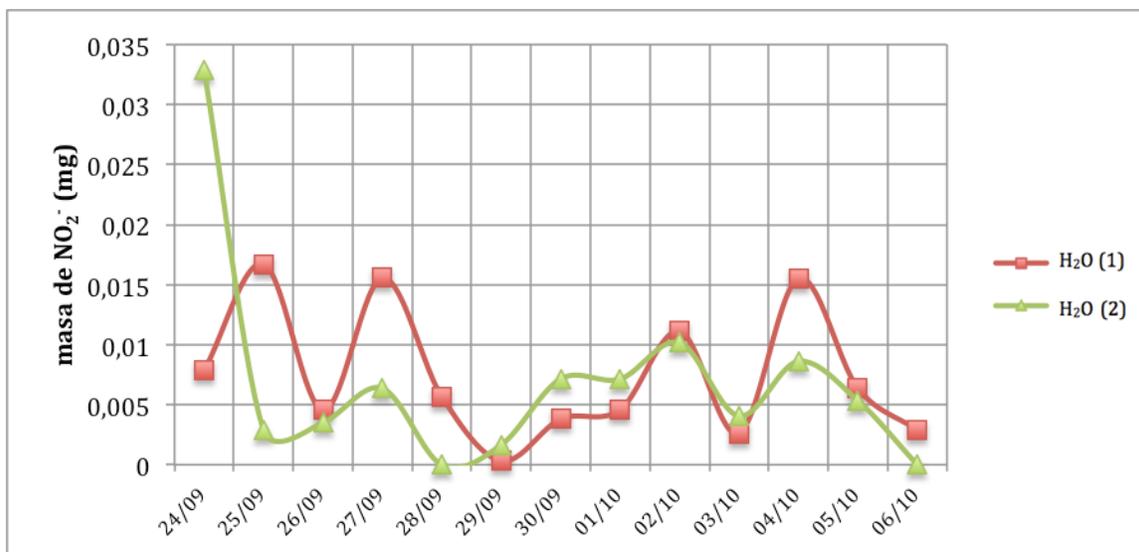


Figura 10. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea roja H₂O (1) y la línea verde H₂O (2) presentan la cantidad de nitrito en agua destilada en muestreo por duplicado.

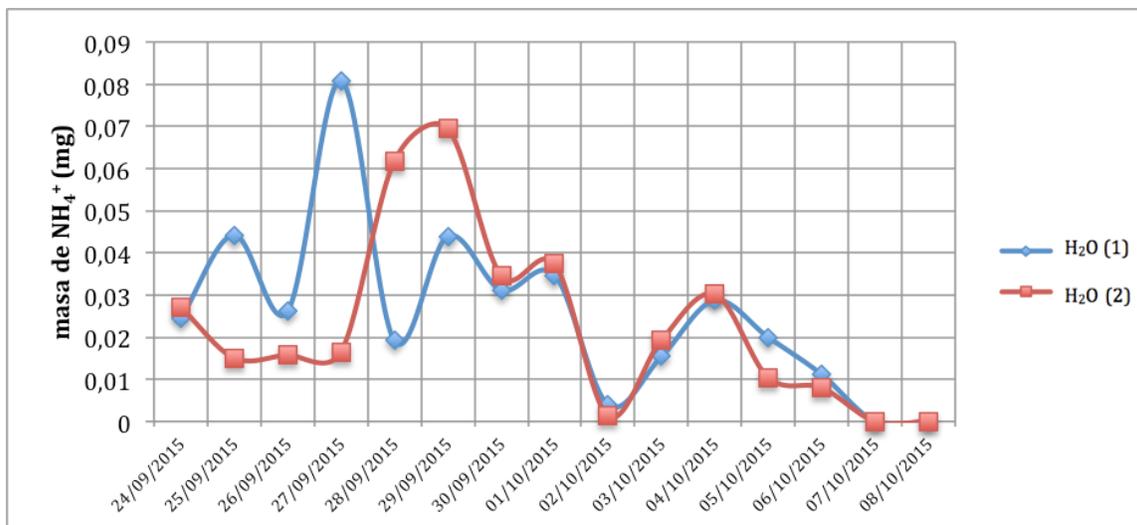


Figura 11. Serie de tiempo para el muestreo continuo desde el 24 de septiembre hasta el 8 de octubre del 2015 en intervalos de 24 horas. La línea roja H₂O (1) y la línea azul H₂O (2) presentan la cantidad de amonio en agua destilada en muestreo por duplicado.

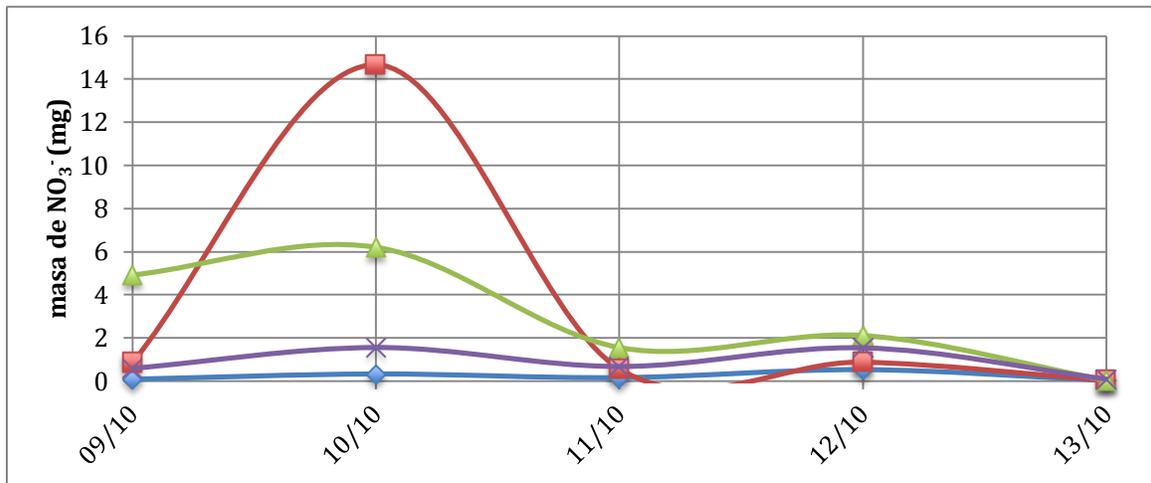
En la Figura 9, se muestra los resultados para la cantidad de nitrato obtenido en un muestreo por duplicado; es este se observó un comportamiento similar entre las muestras, sin embargo este no coincidió con el filtro de referencia. El caso es diferente para las cantidades de nitrito y amonio, en la Figura 10 y Figura 11 respectivamente, en ambas muestras se presenta la misma tendencia en los resultados.

Una vez observados estos resultados se decidió continuar el muestreo continuo con una tercera botella de muestreo. Esto con el objetivo de obtener resultados por triplicado y una menor dispersión de los datos.

3.4.2 Muestreo por triplicado

La Figura 12 y Figura 13 presentan las series de tiempo para el muestreo continuo con filtro selectivo para HNO₃ y con tres botellas muestreando simultáneamente con el mismo volumen de agua destilada y el mismo flujo de aire ambiente. Los resultados para este muestreo se presentan en la Tabla 12, Tabla 13 y Tabla 14 del Anexo.

A)



B)

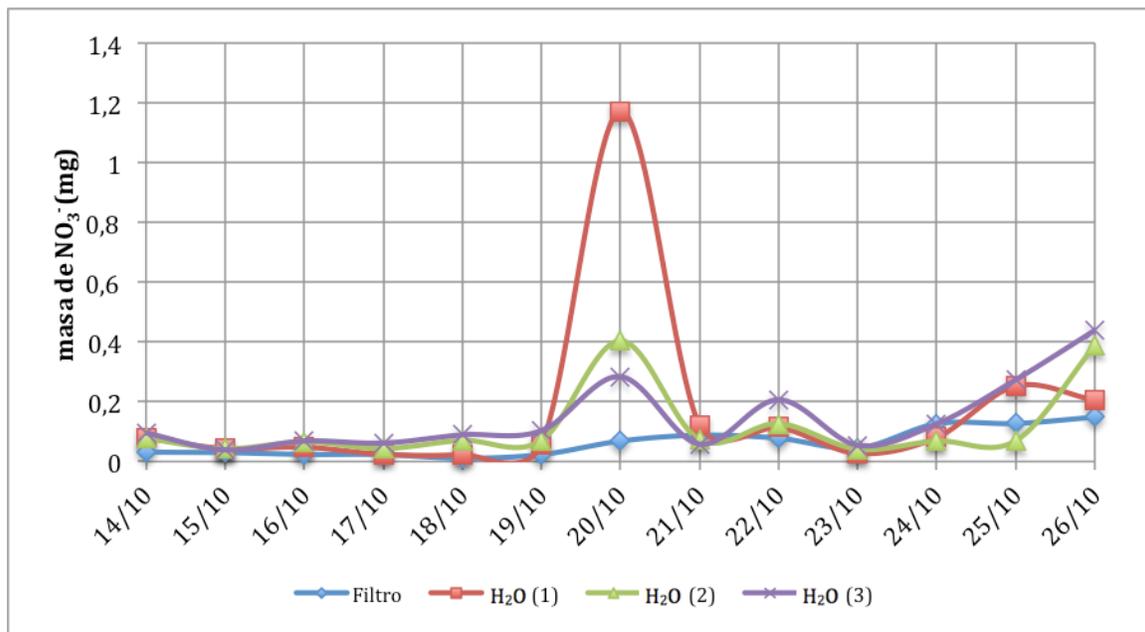
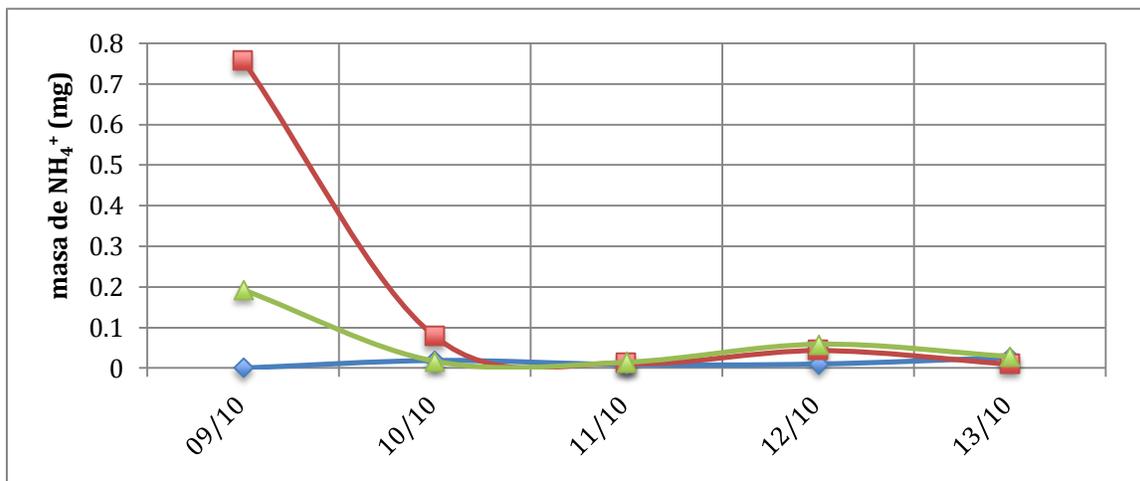


Figura 12. Serie de tiempo del muestreo continuo cantidad de nitrato en mg, disuelto en muestras de agua destilada por triplicado en (línea roja, línea verde y línea púrpura) y en filtro de referencia (línea azul). A) Serie de tiempo del 9 al 13 de octubre del 2015. B) Serie de tiempo del 14 al 26 de octubre del 2015.

A)



B)

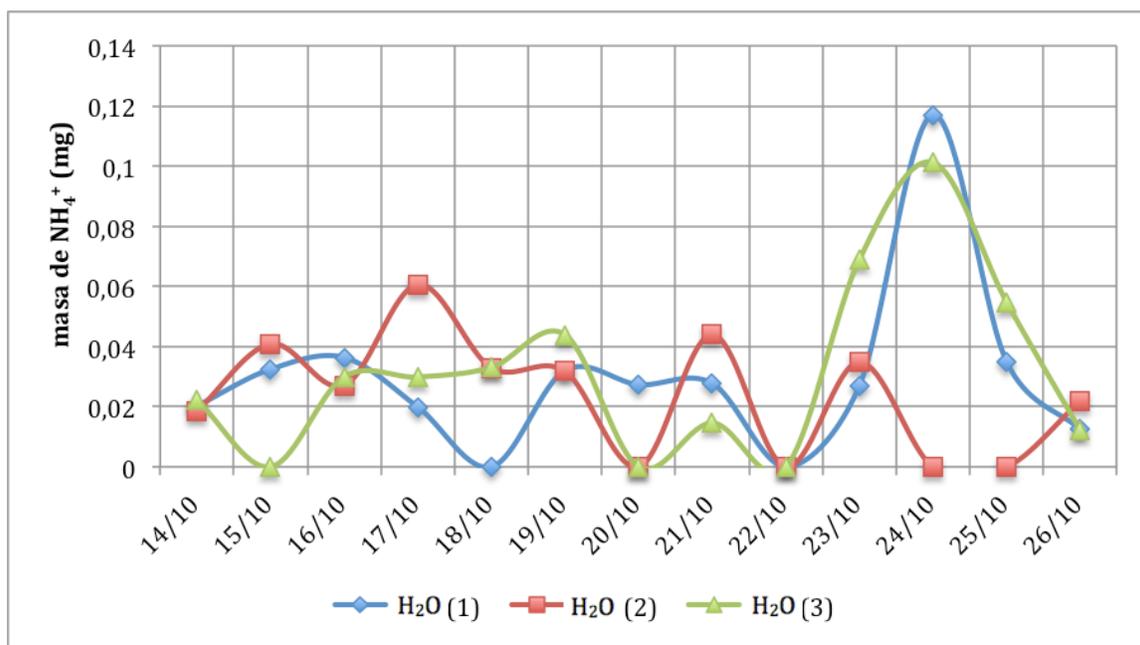


Figura 13. Serie de tiempo del muestreo continuo cantidad de amonio en mg, disuelto en muestras de agua destilada por triplicado (línea azul, línea roja y línea verde). A) Serie de tiempo del 9 al 13 de octubre del 2015. B) Serie de tiempo del 14 al 26 de octubre del 2015.

En la Figura 12, se presentan dos series de tiempo para el nitrato disuelto en agua destilada. Se separó a la figura en dos partes debido a que la primera parte registra un pico sumamente alto que opacaba al resto de datos de la serie. La parte A presenta la serie

de tiempo comprendida entre el 9 y el 13 de octubre del 2015, y la parte B muestra la serie de tiempo entre el 14 y 26 de octubre del 2015. En la parte A se observa como dos de las botellas presentaron un pico en la cantidad de nitrato el 10 de octubre, sin embargo el filtro no detectó este pico. En la parte B se observa un comportamiento similar el 20 de octubre, dos botellas detectaron un pico que el filtro no reflejó. Esta conducta sugiere que las muestras detectaron una interferencia de especies nitrogenadas que en solución se oxidaron a nitrato y provocaron los picos de la serie de tiempo.

De la misma manera la Figura 13 se separó en dos partes que comprenden las mismas series de tiempo de la Figura 12. Se observan dos picos claros, el primero en la parte A el 9 de octubre y el segundo en la parte B el 24 de octubre. El primer pico de la Figura 12, del 10 de octubre se sobrepone al pico presentado en la Figura 13 del 9 de octubre. El 9 de octubre se registró un feriado en el Ecuador, el exceso de tránsito pudo causar emisiones mas altas de NO_x . El pico del 24 de octubre fue detectado por dos de las muestras y presenta cantidades similares de amonio. Con excepción de los pico se aprecia un comportamiento similar entre las muestras.

El 13 y 14 de octubre se registraron fuertes lluvias en la EMA, las observaciones completas de días lluviosos se pueden encontrar en la Tabla 16 del Anexo. La lluvia debió provocar una disminución en la concentración de analitos en la atmósfera. Una baja se presenta únicamente en la masa de amonio de la Figura 11, mientras que en la Figura 10 la cantidad de nitrato se mantiene similar antes y después de los días lluviosos.

La última fase del muestreo continuo no presenta resultados para cantidades de nitrito ya que los reactivos para esta prueba se agotaron temporalmente en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ.

3.5 Quinta prueba

Debido a la dispersión en los resultados, se decidió utilizar a la par el método ISE y colorimetría para medir la concentración de nitrato disuelto en agua destilada con aire ambiente. Además para esta última prueba se aisló a las botellas del calor con

poliuretano. Al hacer este último cambio las muestras pasaron de un porcentaje de evaporación del 80-90% a uno de 30-40%.

Tabla 3. Resultados de la quinta prueba, comparación de mediciones con método de ISE y colorimetría para las mismas muestras durante el 6 y 7 de noviembre del 2015.

Muestra	06/11		07/11	
	Colorimetría (mg de NO ₃ ⁻)	ISE (mg de NO ₃ ⁻)	Colorimetría (mg de NO ₃ ⁻)	ISE (mg de NO ₃ ⁻)
Filtro	0.010	0.083	0.009	0.136
H₂O (1)	0.066	0.393	0.047	0.137
H₂O (2)	0.036	0.139	0.049	0.262
H₂O (3)	0.041	0.061	0.060	0.124
media	0.048	0.198	0.052	0.174
desviación estándar	0.016	0.174	0.007	0.076

La Tabla 3 compara dos métodos para la medición de la concentración de nitrato en las mismas muestras a lo largo de dos días. Los resultados de cantidad de nitrato con el filtro muestran consistencia con el método de colorimetría (0.09 mg y 0.010 mg de nitrato), mientras que los resultados de ISE muestran una diferencia significativa en comparación al método anterior (0.083 mg y 0.136 mg de nitrato).

Respecto a los resultados del muestreo por triplicado en botellas, los valores del método ISE y método de colorimetría no coinciden. Sin embargo, el cálculo de la media para el método de colorimetría (0.048 ± 0.016 y 0.052 ± 0.007) provee un resultado con mayor confiabilidad que el resultado obtenido con el método ISE (0.198 ± 0.174 y 0.174 ± 0.076).

Durante los resultados de muestreo continuo, el filtro mostró valores más bajos de concentración de nitrato que los valores correspondientes a las muestras de agua destilada. Esto se debe a que una fracción de las otras especies nitrogenadas como NO₂ y

NH_4^+ se oxidan en solución a NO_3^- . Es por esto que es importante monitorear estos analitos a la par en las muestras.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta sección, se presentó inestabilidad en las medidas de la concentración de nitrato cuando se utilizó el método ISE. Las discrepancias mostradas a lo largo de los resultados prueban que las concentraciones que se manejaron a lo largo de este estudio, a menudo estaban por debajo del límite de detección. A pesar de preparar curvas de calibración con estándares bajos, no fue posible determinar concentraciones bajas de nitrato en solución. Esta variabilidad sugiere que el límite de detección del método ISE para detectar nitrato en solución, es más alto que el indicado. Por otro lado, para analitos como el amonio, el método ISE provee resultados estables.

A pesar de que no fue posible determinar concentraciones exactas de nitrato en solución, fue posible detectar su presencia con el método ISE. Pese a que solo se utilizó al final del estudio, el método de colorimetría mostró mayor estabilidad en los datos.

4. CONCLUSIONES

Este estudio comprobó que existe ácido nítrico en la zona de Cumbayá, Ecuador. Es posible detectar el ion nitrato por un método de química acuosa que se forma por la solubilización del ácido nítrico gaseoso y las partículas de nitrato en agua. También se comprobó la presencia de otras especies nitrogenadas disueltas como el nitrito y el amonio. El filtro provee una referencia de la cantidad de ácido nítrico en la atmósfera. Una comparación entre la cantidad de nitrato detectada en el filtro y con el método propuesto ayudan a determinar que tan viable es la metodología por química acuosa para detectar ion nitrato en las muestras.

Los resultados de cantidad de ácido nítrico recogidos en el filtro selectivo no se asemejan a los valores recogidos por el muestreo por burbujeo de aire ambiente; esto se debe a que otras especies nitrogenadas se oxidan y aportan a la cantidad de nitrato en la solución.

No se puede concluir respecto a si la lluvia es un factor que logra disminuir la concentración de ácido nítrico en la atmósfera o no, se sugiere continuar con el muestreo para obtener más datos.

Se encontró una configuración con la que en un futuro se puede realizar una campaña de medición. Los mejores resultados se observaron con la cuarta prueba. En cuanto a los métodos de detección, el método de detección por ISE no es viable para detectar nitrato debido a la inestabilidad que presentan los resultados. Para especies como el amonio el método ISE puede resultar efectivo de acuerdo a los resultados observados en este estudio. Es posible que si se realizan mas pruebas utilizando el método de colorimetría los resultados muestren menor dispersión.

Se recomienda continuar el muestreo con el método de colorimetría de tal manera que con una mayor cantidad de datos se reduzcan las barras de error.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bytnerowicz, A. et al. (2001). Passive Sampler for Measurement of Atmospheric Nitric Acid Vapor (HNO_3) Concentrations. *The Scientific World*. (1): 815-822.
- Cazorla, M. (2015). Air quality over a populated Andean region: Insights from measurements of ozone, NO, and boundary layer depths. *Atmospheric Pollution Research*. 7 (2016): 66-74
- Crutze, P.J. (1969). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. Volume 96 (408): 320-325.
- EPA. (2012). What is Acid Rain? [Web]. Extraído el 1 de diciembre del 2015 desde: <http://www3.epa.gov/acidrain/what/>
- EPA. (2016). Los Efectos de la Lluvia Ácida. [Web]. Extraído el 27 de febrero del 2016 desde: https://www3.epa.gov/acidrain/spanish/effects/surface_water.html
- Fernández, P. (2004). Control y Eliminación de los NOx. [Web]. Extraído el 2 de junio del 2016 desde: <http://libros.redsauce.net/control-eliminacion-nox>
- Flores, R. & Bonilla, P. (2009). Perfil de lluvia ácida en la ciudad de Quito durante los meses diciembre del 2008 y enero del 2009. *Revista de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador*. Vol 1 (1): pp 27-34.
- GeoTech. (2009). Lamotte SMART 2 Colorimeter. *Water Analysis Colorimetry*. GeoTech Environmental Equipment Inc.
- MAE. (2011). Norma Ecuatoriana de la Calidad del Aire. Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Ambiente. Libro VI. Anexo 4.
- Sanders, R. (1999). *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Inorganic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Alemania: Max-Planck Institute of Chemistry.
- Secretaría del Ambiente. (2015). Informe de Calidad del Aire de la ciudad de Quito 2014. [Artículo Web]. Extraído el 25 de junio del 2016 desde: <http://www.quitoambiente.gob.ec/ambiente/index.php/informes#informe-calidad-del-aire-2014>

- Seinfeld, J.H. y Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley. 2nd Edition.
- Song, F., Shin, Y.J., Jusino-Atresino, R., Gao, Y., (2011). Relationships among the springtime ground-level NO_x, O₃ and NO₃ in the vicinity of highways in the US East Coast. *Atmos. Pollut. Res.* 2, 374e383.
- Thermo Fisher Scientific. (2008a). User Guide. Nitrate Ion Selective Electrode. Thermo Fisher Scientific Inc.
- Thermo Fisher Scientific. (2008b). User Guide. Ammonium Ion Selective Electrode. Thermo Fisher Scientific Inc.

6. ANEXOS.

Tabla 4. Resultados de la primera prueba.

Día	Fecha	Hora (24:00)	Tiempo (h)	Vol 1 (mL)	Vol 2 (mL)	Flujo 1 (L/min)	Flujo 2 (L/min)	Conc 1 NO ₃ ⁻ (mg/L)	Conc 2 NO ₃ ⁻ (mg/L)	Masa 1 NO ₃ ⁻ (mg)	Masa 2 NO ₃ ⁻ (mg)	Calibración y=mx+b*		
												m ($\frac{mV}{mg/L}$)	b (mV)	R ²
Lunes	16/03/15	15	3	50	-	0.8	5	9.3	-	0.47	-	-47.38	101.48	0.99387
		18	3	50	-	0.8	5	2.3	-	0.12	-	-47.38	101.48	0.99387
		21	3	50	-	0.8	5	3.85	-	0.19	-	-47.38	101.48	0.99387
Martes	17/03/15	0	3	50	-	0.8	5	1.09	-	0.05	-	-47.38	101.48	0.99387
		3	3	50	-	0.8	5	1.27	-	0.06	-	-47.38	101.48	0.99387
		6	3	50	-	0.8	5	1.62	-	0.08	-	-47.38	101.48	0.99387
		9	3	50	-	0.8	5	2.97	-	0.15	-	-47.38	101.48	0.99387
		12	3	-	75	0.8	5	-	5.22	-	0.39	-56.60	110.18	0.99969
		15	3	-	75	0.8	5	-	4.92	-	0.37	-56.60	110.18	0.99969
		18	3	-	75	0.8	5	-	6.02	-	0.45	-56.60	110.18	0.99969

* La recta y=mx+b corresponde a la calibración del método ISE. En donde y es la medida de potencial eléctrico en mV y x es el logaritmo de la concentración del analito en mg/L. La pendiente m representa la relación entre x y y. La pendiente positiva demuestra una relación creciente, a medida que aumenta la concentración, el potencial eléctrico crece. Cuando la pendiente es negativa existe una relación decreciente, cuando la concentración aumenta, el potencial eléctrico disminuye. El intercepto b, indica el desfase de la recta en y.

Día	Fecha	Hora (24:00)	Tiempo (h)	Vol 1 (mL)	Vol 2 (mL)	Flujo 1 (L/min)	Flujo 2 (L/min)	Conc 1 NO ₃ ⁻ (mg/L)	Conc 2 NO ₃ ⁻ (mg/L)	Masa 1 NO ₃ ⁻ (mg)	Masa 2 NO ₃ ⁻ (mg)	Calibración y=mx+b*		
												m ($\frac{mV}{mg/L}$)	b (mV)	R ²
		21	3	-	75	0.8	5	-	6.6	-	0.50	-56.60	110.18	0.99969
Miércoles	18/03/15	0	3	-	75	0.8	5	-	12.07	-	0.91	-56.60	110.18	0.99969
		3	3	-	75	0.8	5	-	7.58	-	0.57	-56.60	110.18	0.99969
		6	3	-	75	0.8	5	-	3.96	-	0.30	-56.60	110.18	0.99969
		9	3	-	75	0.8	5	-	5.68	-	0.43	-56.60	110.18	0.99969
		12	3	-	75	0.8	5	-	0.84	-	0.06	-56.60	110.18	0.99969
		15	3	50	75	0.8	5	0.92	1.36	0.05	0.10	-59.04	115.22	0.99884
		18	3	50	75	0.8	5	1.01	1.32	0.05	0.10	-59.04	115.22	0.99884
		21	3	50	75	0.8	5	1.32	0.97	0.07	0.07	-59.04	115.22	0.99884
Jueves	19/03/15	0	3	50	75	0.8	5	0.7	0.88	0.04	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		3	3	50	75	0.8	5	0.97	0.97	0.05	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		6	3	50	75	0.8	5	1.01	3.17	0.05	0.24	-59.04	115.22	0.99884
		9	3	50	75	0.8	5	1.28	0.92	0.06	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		12	3	50	75	0.8	5	0.57	0.75	0.03	0.06	-59.04	115.22	0.99884
		15	3	50	75	0.8	5	0.97	1.06	0.05	0.08	-59.04	115.22	0.99884
		18	3	50	75	0.8	5	0.75	0.88	0.04	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		21	3	50	75	0.8	5	1.06	1.54	0.05	0.12	-59.04	115.22	0.99884
Viernes	20/03/15	0	3	50	75	0.8	5	1.06	0.92	0.05	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		3	3	50	75	0.8	5	0.84	0.88	0.04	0.07	-59.04	115.22	0.99884
		6	3	50	75	0.8	5	0.88	0.75	0.04	0.06	-59.04	115.22	0.99884

Tabla 5. Resultados de la segunda prueba.

Día	Fecha	Hora (24:00)	Tiempo (h)	Volumen (mL)	Flujo (L/min)	Conc NO ₃ ⁻ (mg/L)	Masa NO ₃ ⁻ (mg)	Calibración y=mx+b		
								m ($\frac{mV}{mg/L}$)	b (mV)	R ²
Martes	19/05/15	9	3	100	4	0.121	0.012	-35.571	106.663	0.99035
		9	3	100	9	0.108	0.011	-35.571	106.663	0.99035
		9	3	50	4	0.229	0.011	-35.571	106.663	0.99035
		9	3	50	9	0.178	0.009	-35.571	106.663	0.99035
		12	3	100	4	0.159	0.016	-35.571	106.663	0.99035
		12	3	100	9	0.154	0.015	-35.571	106.663	0.99035
		12	3	50	4	0.144	0.007	-35.571	106.663	0.99035
		12	3	50	9	0.334	0.017	-35.571	106.663	0.99035
Miércoles	20/05/15	12	3	100	4	0.646	0.065	-38.942	42.089	0.99491
		12	3	100	9	0.687	0.069	-38.942	42.089	0.99491
		12	3	50	4	1.568	0.078	-38.942	42.089	0.99491
		12	3	50	9	1.436	0.072	-38.942	42.089	0.99491
		15	3	100	4	0.445	0.045	-38.942	42.089	0.99491
		15	3	100	9	0.414	0.041	-38.942	42.089	0.99491
		15	3	50	4	0.847	0.042	-38.942	42.089	0.99491

Día	Fecha	Hora (24:00)	Tiempo (h)	Volumen (mL)	Flujo (L/min)	Conc NO ₃ ⁻ (mg/L)	Masa NO ₃ ⁻ (mg)	Calibración y=mx+b		
								m ($\frac{mV}{mg/L}$)	b (mV)	R ²
		15	3	50	9	0.894	0.045	-38.942	42.089	0.99491
Jueves	21/05/15	9	3	100	4	2.210	0.221	-40.655	61.085	0.99235
		9	3	100	9	3.117	0.312	-40.655	61.085	0.99235
		9	3	50	4	3.808	0.190	-40.655	61.085	0.99235
		9	3	50	9	3.754	0.188	-40.655	61.085	0.99235
		12	3	100	4	0.521	0.052	-40.655	61.085	0.99235
		12	3	100	9	0.823	0.082	-40.655	61.085	0.99235
		12	3	50	4	0.884	0.044	-40.655	61.085	0.99235
		12	3	50	9	0.971	0.049	-40.655	61.085	0.99235
		15	3	100	4	2.058	0.206	-40.655	61.085	0.99235
		15	3	100	9	1.848	0.185	-40.655	61.085	0.99235
		15	3	50	4	1.943	0.097	-40.655	61.085	0.99235
		15	3	50	9	2.195	0.110	-40.655	61.085	0.99235
Viernes	22/05/15	9	3	100	4	0.279	0.028	-36.190	42.639	0.98250
		9	3	100	9	0.000	0.000	-36.190	42.639	0.98250
		9	3	50	4	0.449	0.022	-36.190	42.639	0.98250
		9	3	50	9	0.554	0.028	-36.190	42.639	0.98250
		12	3	100	4	0.466	0.047	-36.190	42.639	0.98250
		12	3	100	9	0.515	0.052	-36.190	42.639	0.98250
		12	3	50	4	0.564	0.028	-36.190	42.639	0.98250
		12	3	50	9	0.532	0.027	-36.190	42.639	0.98250
		15	3	100	4	0.000	0.000	-36.190	42.639	0.98250
		15	3	100	9	0.000	0.000	-36.190	42.639	0.98250
		15	3	50	4	0.064	0.003	-36.190	42.639	0.98250
		15	3	50	9	0.000	0.000	-36.190	42.639	0.98250

Tabla 6. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida durante la tercera prueba.

Día	Fecha	Concentración de NO ₃ ⁻ (mg/L)				Concentración de NO ₂ ⁻ (mg/L)		Concentración de NH ₄ ⁺ (mg/L)	
		Filtro	H ₂ O	Solución 0.2% KOH	Solución 0.2% H ₂ O ₂	H ₂ O	Solución 0.2% KOH	H ₂ O	Solución 0.2% H ₂ O ₂
Jueves	03/09/15	1.6192	0.6117	0.3540	1.5542	1.6407	0.2298	1.9438	-
Viernes	04/09/15	0.7606	0.3994	0.2322	1.1375	1.9386	0.1750	0.7408	-
Sábado	05/09/15	0.4613	0.0060	0.8548	7.1586	0.5452	6.1452	1.1925	-
Miércoles	09/09/15	6.1428	0.4508	0.9593	0.7181	0.9982	0.6798	0.6681	1.8444
Jueves	10/09/15	2.8920	3.5676	10.8335	2.2972	1.6319	1.2276	1.7081	1.9957
Viernes	11/09/15	2.3734	1.7005	1.5556	6.8008	0.7786	0.4719	0.2787	2.8199
Sábado	12/09/15	0.4008	0.6091	4.0658	0.3952	0.0759	0.0660	0.4341	0.8770
Domingo	13/09/15	0.7109	0.7018	5.0332	0.1622	0.2046	0.0594	1.4776	0.3057
Lunes	14/09/15	1.2529	0.4739	2.9777	0.5133	0.1749	0.1683	0.3159	0.4458
Martes	15/09/15	8.2116	0.5153	3.2753	0.8299	0.2937	0.1485	0.3818	0.4017
Miércoles	16/09/15	2.1996	0.5649	16.8346	1.9864	0.1188	0.3168	4.0291	8.9288
Jueves	17/09/15	1.4638	1.4964	3.1364	0.5251	0.0495	0.1056	5.9313	44.3064
Viernes	18/09/15	1.7361	1.3854	1.9482	14.7557	0.0660	0.1353	6.4083	82.2580
Sábado	19/09/15	2.0818	1.1302	1.5169	9.2622	1.5979	0.1947	8.7317	15.0044
Domingo	20/09/15	1.2729	0.9200	0.5827	0.8110	0.1716	0.3333	4.7092	0.4004
Lunes	21/09/15	0.8730	0.7740	0.1081	3.7810	0.2376	0.3366	7.3872	0.2215
Martes	22/09/15	1.4740	0.7619	4.1350	1.1564	0.3366	0.0627	14.2194	0.2515
Miércoles	23/09/15	1.0822	0.6545	1.5258	2.6065	0.2244	0.1155	19.7280	0.1514

Tabla 7. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculados durante la tercera prueba.

Día	Fecha	Masa de NO ₃ ⁻ (mg)				Masa de NO ₂ ⁻ (mg)		Masa de NH ₄ ⁺ (mg)	
		Filtro	H ₂ O	Solución 0.2%KOH	Solución 0.2% H ₂ O ₂	H ₂ O	Solución 0.2%KOH	H ₂ O	Solución 0.2%H ₂ O ₂
Jueves	03/09/15	0.0324	0.0269	0.0212	0.0342	0.0722	0.0138	0.0855	-
Viernes	04/09/15	0.0152	0.0200	0.0137	0.0341	0.0969	0.0103	0.0370	-
Sábado	05/09/15	0.0092	0.0003	0.0607	0.3221	0.0316	0.4363	0.0692	-
Miércoles	09/09/15	0.1229	0.0266	0.0470	0.0266	0.0589	0.0333	0.0394	0.0682
Jueves	10/09/15	0.0578	0.2069	0.5200	0.0896	0.0947	0.0589	0.0991	0.0778
Viernes	11/09/15	0.0475	0.0629	0.0544	0.1360	0.0288	0.0127	0.0103	0.0564
Sábado	12/09/15	0.0080	0.0384	0.2155	0.0316	0.0048	0.0035	0.0274	0.0702
Domingo	13/09/15	0.0142	0.0379	0.2215	0.0081	0.0110	0.0026	0.0798	0.0153
Lunes	14/09/15	0.0251	0.0275	0.1429	0.0175	0.0101	0.0081	0.0183	0.0152
Martes	15/09/15	0.1642	0.0325	0.1736	0.0506	0.0185	0.0079	0.0241	0.0245
Miércoles	16/09/15	0.0440	0.0266	0.6229	0.1232	0.0056	0.0117	0.1894	0.5536
Jueves	17/09/15	0.0293	0.0973	0.1317	0.0378	0.0032	0.0058	0.3855	3.1901
Viernes	18/09/15	0.0347	0.0720	0.0818	0.5755	0.0034	0.0057	0.3332	3.2081
Sábado	19/09/15	0.0416	0.0520	0.0349	0.2779	0.0368	0.0070	0.4017	0.4501
Domingo	20/09/15	0.0255	0.0524	0.0251	0.0519	0.0098	0.0143	0.2684	0.0256
Lunes	21/09/15	0.0175	0.0294	0.0046	0.1210	0.0090	0.0145	0.2807	0.0071
Martes	22/09/15	0.0295	0.0213	0.1902	0.0289	0.0094	0.0029	0.3981	0.0063
Miércoles	23/09/15	0.0216	0.0223	0.0641	0.0521	0.0076	0.0049	0.6708	0.0030

Tabla 8. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenidos durante la tercera prueba.

Día	Fecha	NO ₃ ⁻									NH ₄ ⁺					
		H ₂ O			Solución 0.2%KOH			Solución 0.2%H ₂ O ₂			H ₂ O			Solución 0.2%H ₂ O ₂		
		$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²
Jueves	03/09/15	-57.79	21.75	0.9646	-29.50	-7.937	0.9826	-58.66	25.32	0.9905	66.15	-132.37	0.9959	-	-	-
Viernes	04/09/15	-50.82	29.27	0.9902	-25.69	-8.467	0.9901	-48.78	30.64	0.9876	58.94	-140.36	0.9864	-	-	-
Sábado	05/09/15	-50.82	29.27	0.9902	-25.69	-8.467	0.9901	-48.78	30.64	0.9876	58.94	-140.36	0.9864	-	-	-
Miércoles	09/09/15	-37.28	62.69	0.9878	-12.44	-28.32	0.9790	-14.85	39.46	0.9836	32.132	-133.57	0.9741	37.96	-140.39	0.9904
Jueves	10/09/15	-37.28	62.69	0.9878	-12.44	-28.32	0.9790	-14.85	39.46	0.9836	32.132	-133.57	0.9741	37.96	-140.39	0.9904
Viernes	11/09/15	-37.28	62.69	0.9878	-12.44	-28.32	0.9790	-14.85	39.46	0.9836	32.132	-133.57	0.9741	37.96	-140.39	0.9904
Sábado	12/09/15	-35.76	64.50	0.9932	-9.18	-15.56	0.9811	-32.58	38.161	0.9922	34.027	-142.37	0.9946	40.357	-147.46	0.9901
Domingo	13/09/15	-35.76	64.50	0.9932	-9.18	-15.56	0.9811	-32.58	38.161	0.9922	34.027	-142.37	0.9946	40.357	-147.46	0.9901
Lunes	14/09/15	-35.76	64.50	0.9932	-9.18	-15.56	0.9811	-32.58	38.161	0.9922	34.027	-142.37	0.9946	40.357	-147.46	0.9901
Martes	15/09/15	-44.27	52.77	0.9927	-24.38	8.779	0.9964	-45.53	38.69	0.9988	45.55	-160.35	0.9949	54.17	-170.54	0.9991
Miércoles	16/09/15	-44.27	52.77	0.9927	-24.38	8.779	0.9964	-45.53	38.69	0.9988	45.55	-160.35	0.9949	54.17	-170.54	0.9991
Jueves	17/09/15	-44.27	52.77	0.9927	-24.38	8.779	0.9964	-45.53	38.69	0.9988	45.55	-160.35	0.9949	54.17	-170.54	0.9991

Día	Fecha	NO ₃ ⁻									NH ₄ ⁺					
		H ₂ O			Solución 0.2%KOH			Solución 0.2%H ₂ O ₂			H ₂ O			Solución 0.2%H ₂ O ₂		
		$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²	$\frac{m}{\left(\frac{mV}{mg/L}\right)}$	b (mV)	R ²
Viernes	18/09/15	-42.48	65.39	0.9806	13.03	-27.20	0.9992	-24.42	33.24	0.9919	3.00	-47.42	0.9972	3.19	-44.76	0.9807
Sábado	19/09/15	-42.48	65.39	0.9806	13.03	-27.20	0.9992	-24.42	33.24	0.9919	3.00	-47.42	0.9972	3.19	-44.76	0.9807
Domingo	20/09/15	-42.48	65.39	0.9806	13.03	-27.20	0.9992	-24.42	33.24	0.9919	3.00	-47.42	0.9972	3.19	-44.76	0.9807
Lunes	21/09/15	-36.65	64.08	0.9837	10.83	-26.73	0.9845	-47.48	35.91	0.9562	-10.95	-24.00	0.9876	8.88	-37.82	0.9884
Martes	22/09/15	-36.65	64.08	0.9837	10.83	-26.73	0.9845	-47.48	35.91	0.9562	-10.95	-24.00	0.9876	8.88	-37.82	0.9884
Miércoles	23/09/15	-36.65	64.08	0.9837	10.83	-26.73	0.9845	-47.48	35.91	0.9562	-10.95	-24.00	0.9876	8.88	-37.82	0.9884

Tabla 9. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida en la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.

Día	Fecha	Concentración de NO ₃ ⁻ (mg/L)			Concentración de NO ₂ ⁻ (mg/L)		Concentración de NH ₄ ⁺ (mg/L)	
		Filtro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
Jueves	24/09/15	2.1048	1.3514	0.4180	0.2376	1.8282	0.7394	1.0865
Viernes	25/09/15	2.7016	2.9299	1.1206	0.6963	0.1155	1.8429	0.4714
Sábado	26/09/15	2.7699	2.3404	1.0727	0.1683	0.0957	0.9661	0.3585
Domingo	27/09/15	0.9064	0.9410	1.0205	0.6765	0.2442	3.5152	0.4999
Lunes	28/09/15	0.8601	0.8044	1.3248	0.1716	0.0000	0.5803	3.0878
Martes	29/09/15	1.2924	1.5145	1.8429	0.0066	0.0462	0.9155	1.9292
Miércoles	30/09/15	1.3735	2.7015	1.3802	0.0792	0.1881	0.6495	0.9085
Jueves	01/10/15	1.4696	1.4606	3.4151	0.0792	0.1881	0.5985	0.9832
Viernes	02/10/15	1.4896	1.4663	2.0263	0.2178	0.231	0.4386	0.6717
Sábado	03/10/15	1.2835	0.6142	0.8359	0.0495	0.1353	0.2908	0.6434
Domingo	04/10/15	1.3764	2.5088	3.4288	0.6204	0.2607	1.1488	0.9142
Lunes	05/10/15	1.8583	2.5088	1.0384	0.1485	0.1617	0.4640	0.3156
Martes	06/10/15	1.2029	1.3849	0.9948	0.1254	0.0000	0.4843	0.3994
Miércoles	07/10/15	1.9875	7.8049	4.4931	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Jueves	08/10/15	4.4253	3.4525	3.5410	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 10. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculada durante la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.

Día	Fecha	Masa de NO ₃ ⁻ (mg)			Masa de NO ₂ ⁻ (mg)		Masa de NH ₄ ⁺ (mg)	
		Filtro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
Jueves	24/09/15	0.0421	0.0446	0.0075	0.0078	0.0329	0.0244	0.0272
Viernes	25/09/15	0.0540	0.0703	0.0280	0.0167	0.0029	0.0442	0.0151
Sábado	26/09/15	0.0554	0.0632	0.0397	0.0045	0.0035	0.0261	0.0158
Domingo	27/09/15	0.0181	0.0216	0.0265	0.0156	0.0063	0.0808	0.0165
Lunes	28/09/15	0.0172	0.0265	0.0265	0.0057	0.0000	0.0192	0.0618
Martes	29/09/15	0.0258	0.0727	0.0663	0.0003	0.0017	0.0439	0.0695
Miércoles	30/09/15	0.0275	0.1297	0.0524	0.0038	0.0071	0.0312	0.0345
Jueves	01/10/15	0.0294	0.0847	0.1298	0.0046	0.0071	0.0347	0.0374
Viernes	02/10/15	0.0298	0.0748	0.0892	0.0111	0.0102	0.0039	0.0013
Sábado	03/10/15	0.0257	0.0326	0.0251	0.0026	0.0041	0.0154	0.0193
Domingo	04/10/15	0.0275	0.0627	0.1132	0.0155	0.0086	0.0287	0.0302
Lunes	05/10/15	0.0372	0.1079	0.0343	0.0064	0.0053	0.0200	0.0104
Martes	06/10/15	0.0241	0.0319	0.0199	0.0029	0.0000	0.0111	0.0080
Miércoles	07/10/15	0.0397	0.1296	0.0494	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Jueves	08/10/15	0.0885	0.0690	0.0439	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 11. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenida durante la cuarta prueba: muestreo continuo por duplicado.

Día	Fecha	NO ₃ ⁻			NH ₄ ⁺		
		m	b	R ²	m	b	R ²
Jueves	24/09/15	-43.965	66.007	0.9971	-11.251	-24.028	0.9813
Viernes	25/09/15	-36.895	64.924	0.9793	35.299	-147.571	0.9937
Sábado	26/09/15	-37.841	65.122	0.9500	31.819	-150.980	0.9960
Domingo	27/09/15	-60.995	61.695	0.9500	41.175	-149.383	0.9490
Lunes	28/09/15	-60.995	61.695	0.9500	41.175	-149.383	0.9490
Martes	29/09/15	-46.971	59.473	0.9430	42.165	-149.680	0.9416
Miércoles	30/09/15	-46.971	59.473	0.9430	42.165	-149.680	0.9416
Jueves	01/10/15	-37.411	59.15	0.966	2.977	-47.402	0.974
Viernes	02/10/15	-29.181	54.450	0.968	39.428	-143.987	0.981
Sábado	03/10/15	-34.362	60.725	0.978	31.60	-145.75	0.996
Domingo	04/10/15	-34.362	60.725	0.978	31.60	-145.75	0.996
Lunes	05/10/15	-37.589	65.115	0.965	32.259	-141.644	0.987
Martes	06/10/15	-37.589	65.115	0.965	32.259	-141.644	0.987
Miércoles	07/10/15	-37.589	65.115	0.965	32.259	-141.644	0.987
Jueves	08/10/15	-45.450	63.358	0.995	24.690	-140.015	0.930

Tabla 12. Resultados de la concentración de nitrato, nitrito y amonio medida en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.

Día	Fecha	Concentración de NO ₃ ⁻ (mg/L)				Concentración de NO ₂ ⁻ (mg/L)			Concentración de NH ₄ ⁺ (mg/L)		
		Filtro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Viernes	09/10/15	4.3585	68.2437	153.4965	17.8239	-	-	-	0.000	23.6378	5.835
Sábado	10/10/15	16.4361	311.9823	129.2084	32.4063	0.0264	0.0495	0.23	0.3978	1.6112	0.349
Domingo	11/10/15	7.9647	17.1159	41.9605	19.8247	0.0264	0.0792	-	0.2566	0.3092	0.421
Lunes	12/10/15	26.4619	20.8550	58.6213	38.4979	-	-	-	0.2359	1.1955	1.468
Martes	13/10/15	1.4591	0.9534	0.7944	2.2673	-	-	-	0.7858	0.2032	0.729
Miércoles	14/10/15	1.5432	1.4184	1.3656	2.0729	-	-	-	0.3613	0.3280	0.483
Jueves	15/10/15	1.4843	2.9094	2.1309	3.0135	-	-	-	2.1628	2.0434	0.000
Viernes	16/10/15	1.1963	1.0455	1.1963	1.2693	-	-	-	0.7904	0.4925	0.554
Sábado	17/10/15	1.1571	1.2110	1.1182	1.6284	-	-	-	0.9952	1.5555	0.786
Domingo	18/10/15	0.5471	2.1535	2.5198	2.9743	-	-	-	0.000	1.1773	1.103
Lunes	19/10/15	1.1588	1.8565	1.9563	4.4827	-	-	-	1.0339	0.8820	1.910
Martes	20/10/15	3.4201	55.8450	33.6618	18.9219	-	-	-	1.3026	0.000	0.000
Miércoles	21/10/15	4.4051	3.9326	2.0258	2.7737	-	-	-	0.8948	1.2206	0.695
Jueves	22/10/15	3.8984	8.8551	11.5056	20.6476	-	-	-	0.000	0.000	0.000
Viernes	23/10/15	2.2274	0.9059	1.3015	2.7317	-	-	-	0.9006	1.0892	3.446
Sábado	24/10/15	6.3101	3.8279	6.8583	6.0025	-	-	-	5.5741	0.000	4.820
Domingo	25/10/15	6.3629	10.9807	6.9736	12.4423	-	-	-	1.5234	0.000	2.492
Lunes	26/10/15	7.4232	6.4162	13.3552	12.9175	-	-	-	0.3893	0.7531	0.356

Tabla 13. Resultados de la cantidad de nitrato, nitrito y amonio calculado en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.

Día	Fecha	Masa de NO ₃ ⁻ (mg)			Masa de NO ₂ ⁻ (mg)			Masa de NH ₄ ⁺ (mg)			
		Filtro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Viernes	09/10/15	0.0872	0.8462	4.9119	0.5882	-	-	-	0.000	0.7564	0.1926
Sábado	10/10/15	0.3287	14.6632	6.2020	1.5555	0.0012	0.0024	0.0112	0.0187	0.0773	0.0168
Domingo	11/10/15	0.1593	0.5648	1.5525	0.6740	0.0009	0.0029	-	0.0085	0.0114	0.0143
Lunes	12/10/15	0.5292	0.8759	2.1104	1.5399	-	-	-	0.0099	0.0430	0.0587
Martes	13/10/15	0.0292	0.0315	0.0365	0.0884	-	-	-	0.0259	0.0093	0.0284
Miércoles	14/10/15	0.0309	0.0794	0.0765	0.0954	-	-	-	0.0202	0.0184	0.0222
Jueves	15/10/15	0.0297	0.0436	0.0426	0.0392	-	-	-	0.0324	0.0409	0.0000
Viernes	16/10/15	0.0239	0.0481	0.0658	0.0685	-	-	-	0.0364	0.0271	0.0299
Sábado	17/10/15	0.0231	0.0242	0.0436	0.0619	-	-	-	0.0199	0.0607	0.0299
Domingo	18/10/15	0.0109	0.0237	0.0706	0.0892	-	-	-	0.000	0.0330	0.0331
Lunes	19/10/15	0.0232	0.0576	0.0704	0.1031	-	-	-	0.0320	0.0318	0.0439
Martes	20/10/15	0.0684	1.1727	0.4039	0.2838	-	-	-	0.0274	0.000	0.0000
Miércoles	21/10/15	0.0881	0.1219	0.0729	0.0582	-	-	-	0.0277	0.0439	0.0146
Jueves	22/10/15	0.0780	0.1151	0.1266	0.2065	-	-	-	0.000	0.000	0.0000
Viernes	23/10/15	0.0445	0.0272	0.0416	0.0546	-	-	-	0.0270	0.0349	0.0689
Sábado	24/10/15	0.1262	0.0804	0.0686	0.1261	-	-	-	0.1171	0.000	0.1012
Domingo	25/10/15	0.1273	0.2526	0.0697	0.2737	-	-	-	0.0350	0.000	0.0548
Lunes	26/10/15	0.1485	0.2053	0.3873	0.4392	-	-	-	0.0125	0.0218	0.0121

Tabla 14. Resultados de la calibración del ISE de nitrato y amonio obtenida en la cuarta prueba: muestreo continuo por triplicado.

Día	Fecha	NO ₃ ⁻			NH ₄ ⁺		
		$m\left(\frac{\text{mV}}{\text{mg/L}}\right)$	b (mV)	R ²	$m\left(\frac{\text{mV}}{\text{mg/L}}\right)$	b (mV)	R ²
Viernes	09/10/15	-45.450	63.358	0.995	24.690	-140.015	0.930
Sábado	10/10/15	-45.450	63.358	0.995	24.690	-140.015	0.930
Domingo	11/10/15	-45.450	63.358	0.995	24.690	-140.015	0.930
Lunes	12/10/15	-45.450	63.358	0.995	24.690	-140.015	0.930
Martes	13/10/15	-54.617	55.690	0.987	35.698	-137.218	0.988
Miércoles	14/10/15	-54.617	55.690	0.987	35.698	-137.218	0.988
Jueves	15/10/15	-45.846	59.863	0.983	32.42	-138.56	0.99
Viernes	16/10/15	-45.846	59.863	0.983	32.42	-138.56	0.99
Sábado	17/10/15	-42.731	62.926	0.983	32.42	-138.56	0.99
Domingo	18/10/15	-40.426	59.761	0.990	38.151	-146.820	0.980
Lunes	19/10/15	-26.382	50.389	0.991	31.889	-143.76	0.96
Martes	20/10/15	-55.280	70.527	0.990	20.590	-138.764	0.995
Miércoles	21/10/15	-45.568	23.71	0.986	22.266	-147.06	0.96
Jueves	22/10/15	-33.993	55.263	0.9711	33.40	-139.69	0.98
Viernes	23/10/15	-40.014	65.416	0.9596	20.663	-125.63	0.91
Sábado	24/10/15	-36.246	41.278	0.999	39.109	-156.15	0.991
Domingo	25/10/15	-35.716	52.410	0.9752	41.923	-159.840	0.987
Lunes	26/10/15	-38.942	42.089	0.9949	30.976	-148.06	0.9743

Tabla 15. Resultados de la calibración del ISE de nitrato de la quinta prueba.

Día	Fecha	NO ₃ ⁻		
		$m\left(\frac{\text{mV}}{\text{mg/L}}\right)$	b (mV)	R ²
Viernes	06/11/15	-67.108	40.324	0.981
Sábado	07/11/2015	-77.002	44.440	0.996

Tabla 16. Registro de días lluviosos durante el periodo de muestreo.

Fecha	Precipitación total (mm)
07/09/2015	0.4
24/09/2015	0.8
30/09/2015	0.7
09/09/2015	2.1
13/09/2015	30.1
14/09/2015	31.2
15/10/2015	3.2
16/10/2015	1
24/10/2015	7.3
25/10/2015	4.5
26/10/2015	0.1
29/10/2015	7.1
30/10/2015	1.2
31/10/2015	28.2
06/11/2015	0.2
07/11/2015	19.5