

Evaluación de Pd, Pt y Rh en aire y suelos en la Ciudad de México

**Químico Arturo A. Escamilla Algara
Dra. Nancy C. Martín Guaregua
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
Depto. Química**

**Ingeniero Químico Luis F. Abreu García
Instituto Nacional de Ecología y Cambio
Climático (INECC)
Subdirección de Evaluación
Analítica de Contaminantes**

Resumen

Se determinó la concentración de los Elementos del Grupo de Platino (PGE por sus siglas en inglés), Pt, Pd y Rh, en muestras de aire ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) y suelos de diversos sitios en la Ciudad de México durante la época de lluvias (período: agosto-septiembre, 2018). Los elementos del grupo de platino, objeto de este estudio fueron aquellos usados en la industria automotriz para la fabricación de convertidores catalíticos de tres vías. Los metales se cuantificaron por el método de Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS por sus siglas en inglés); se validó el método analítico para la cuantificación de estos metales obteniendo en todos los casos un coeficiente R mayor a 0.995 y porcentajes de recuperación del 95 %, 93 % y 100 % para el Rh, Pd y Pt respectivamente; se evaluó el comportamiento de los elementos ^{89}Y , ^{115}In , ^{175}Lu y ^{209}Bi usados como estándar interno; en el caso del Rh no fue posible el análisis con estándar interno. Las muestras de aire presentaron concentraciones elevadas de los metales a pesar de haber tomado las muestras en días donde se reportó buena calidad del aire. El elemento en mayor concentración tanto en material particulado, como en suelo fue el Pd.

Palabras clave

Elementos del Grupo Platino; PGE; Partículas atmosféricas; Convertidor catalítico, ICP-MS.

Abstract

The concentration of Platinum Group Elements (PGE for its acronym in English) was determined in air ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) and soil samples from various sites in Mexico City during the rainy season (period august-september 2018). The elements of

the platinum group object of this study were those used in the automotive industry to manufacture three-way catalytic converters. The metals were quantified by the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method (ICP-MAS), the analytical method for the quantification of these metals was validated, obtaining in all cases an R greater than 0.995 and percentages of 95 %, 93 % and 100 % recovery for Rh, Pd and Pt, respectively; the behavior of elements ^{89}Y , ^{115}In , ^{175}Lu and ^{209}Bi was evaluated to be used as internal standard. In the case of Rh, analysis with internal standard it was not possible. The air samples showed high concentrations despite having taken the samples on days where good air quality was reported. The element with the highest concentration in both particulate matter and soil was Pd.

Keywords

Platinum group elements; PGE; Particulate Matter; Catalytic converter; ICP-MS.

1. INTRODUCCIÓN

La Ciudad de México es la quinta ciudad más poblada del mundo con 21,581,000 habitantes solo por detrás de ciudades como Sao Paulo o Shanghai (Forbes, 2018). Es también catalogada como la novena ciudad con mayor congestión vehicular en el mundo con un índice del 52 %, es decir, una persona hace en promedio un 52 % más de tiempo en trasladarse en comparación a un día sin tráfico (Tom T., 2019). Con un parque vehicular que asciende a los 5,801,469 vehículos registrados (INEGI, 2018) emitiendo gases provenientes de la combustión del motor, se considera que son la fuente de mayor contribución a partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Monitoreo Atmosférico, 2018) y por ende en el índice de calidad del aire. En México este índice

se basa únicamente en cinco contaminantes criterio, dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3) y partículas suspendidas (Gobierno de CDMX, 2018).

Con el objetivo de reducir la cantidad de emisiones contaminantes emitida durante la combustión, los vehículos posteriores a 1991 en México fueron los primeros en incorporar un convertidor catalítico. Las unidades a gasolina de los años 1991 y 1992 ya contaban con un convertidor catalítico de una o dos vías, pero no fue sino hasta 1993 cuando se incorporó el convertidor de tres vías mientras que los vehículos a diésel incorporaron esta tecnología hasta el año 1994 (Guzman T.D., 2014). En la actualidad todos los vehículos a gasolina que se comercializan en México deben cumplir con esta normatividad.

Un convertidor catalítico es un dispositivo que forma parte del sistema de escape de un vehículo. El dispositivo transforma los gases tóxicos producto de la combustión tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos (HC) en productos de menor riesgo para el medio ambiente (Open University, 2016). A través de reacciones de óxido-reducción llevadas a cabo en la superficie del convertidor más del 90% de los gases emitidos son transformados en gases menos tóxicos: dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2) y agua (H_2O) (Zereini F y Alt F., 2006). (Figura 1).

El periodo de vida útil de un convertidor catalítico es de aproximadamente 80000 km o cinco años (Open University, 2016). Sin embargo, se ha demostrado que, debido a factores como el estrés térmico, los cambios bruscos en las condiciones de óxido-

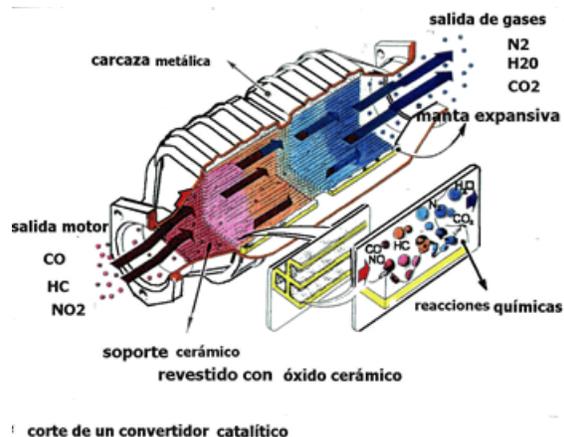


Figura 1. Corte de un convertidor catalítico [Oni, 1999].

reducción, la velocidad de vehículo, las condiciones del camino, etc., el tiempo de vida del catalizador puede verse disminuido (Yajun W y Xiaozheng L., 2012). Dado que en las ciudades no existe fuentes de emisión naturales de los elementos del grupo del platino (PGE), esto es: rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), Osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) y oro (Au), la presencia de estos metales en zonas urbanas se relaciona con actividades antropogénicas. Esto sugiere que la liberación de PGE al ambiente junto con los gases de escape del motor son debido al desgaste del convertidor catalítico de tres vías (Kalavavrouziotis, 2008).

Estas partículas metálicas se incorporan al ambiente como material particulado. En un estudio realizado (Zereini F., 2006) en Alemania, se encontró platino (Pt) en concentraciones de hasta 12.4 pg Pt/m^3 en zonas urbanas (Frankfurt) además, los autores afirman que éste puede acumularse en suelos cercanos a caminos/carreteras y depositarse hasta profundidades de 30 cm, en concentraciones muy por encima de la concentración intrínseca de estos materiales en la corteza, lo que se denomina concentración de fondo (Zereini F. y col.,

1997).

El material particulado, es la materia presente en fase sólida o líquida en la atmósfera que varía en forma, composición química y origen. Es una mezcla de compuestos como polvo, polen, metales, sales, COVs (*Compuestos Orgánicos Volátiles*), HAPs (*Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos*), entre otros. A consecuencia de su diversa composición, tamaño y comportamiento se han clasificado en función de su diámetro aerodinámico. Se clasifican entonces como: Partículas Suspensas Totales (PST), PM_{10} y $PM_{2.5}$. Las PM_{10} son aquellas partículas que se comportan como una esfera sólida de densidad uniforme y con un diámetro igual o menor a $10 \mu m$ (Arciniégas, 2012) e incluye también a las $PM_{2.5}$. Las partículas $\leq PM_{10}$ son denominadas fracción respirable, es decir, aquellas que entran en el sistema respiratorio, pueden penetrar y alojarse en los pulmones, y se considera que contribuyen a los efectos adversos en la salud observados en los entornos urbanos.

Se ha estudiado previamente la presencia de PGE en diversas matrices ambientales como en el aire en la Ciudad de México (CDMX) (ONU, 2018), sin embargo, estos se centran en su mayoría solo en uno de los tres metales componentes de los convertidores catalíticos. Para este estudio se excluyeron motores diesel y motocicletas ya que, en el caso de los primeros, la tecnología que usan para la reducción de emisiones contaminantes es diferente y los segundos, constituyen una fracción mínima del parque vehicular por lo que su aporte al total de emisiones no se considera significativo.

La concentración de los metales PGE en el ambiente es relativamente baja (Ze-

reini, 2012, Bencs y col., 2003); por tanto, su análisis requiere de métodos analíticos de alta sensibilidad, selectividad y un buen control de interferencias. Entre las técnicas analíticas disponibles, una de las más apropiadas es el análisis por espectrometría de masa con plasma inductivo acoplado (ICP-MS).

En este trabajo se evaluaron los niveles de concentración de los tres principales metales pertenecientes a los PGE (platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh)) presentes en un convertidor catalítico, en muestras de aire particulado $PM_{2.5}$ y PM_{10} y en suelos de varias zonas de la CDMX.

Debido a que en la mayoría de los estudios se implican técnicas de purificación y preconcentración de muestras, se utilizaron los principios del método de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, el EPA IO-3.1 para la digestión de las muestras de partículas atmosféricas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) y el EPA 3051A para la de suelos (EPA, 1999).

Se adaptó el análisis multielemental de manera simultánea para la cuantificación de los metales (Pt, Pd y Rh), en las muestras de suelos y de las partículas atmosféricas, usando la técnica de ICP-MS y como referencia el método EPA 6020B, el cual solo está validado para 23 metales y no se incluye ninguno de los PGE.

2. EXPERIMENTAL

Ubicación de zonas de muestreo.

La toma de muestras de suelos y material particulado del aire se realizó en puntos estratégicos tratando de cubrir la mayor cantidad de área posible tomando como referencia un estudio previo realizado por Morton y Omar, 2014, quienes midieron

las concentraciones de PGE en $PM_{2.5}$ en diferentes sitios con distintos tipos de fuentes de contaminación, densidad de población expuesta, densidad de tráfico y actividades urbanas alrededor de la CDMX.. En cada sitio de muestreo se estableció un perímetro aproximado de 200 m a la redonda donde se marcaron subsitios.

Los sitios mencionados también varían con el tipo de vivienda, los ingresos por persona y demás factores sociales que también podrían ser de gran impacto en el comportamiento de las emisiones, sin embargo, ese análisis no es objeto de este estudio.

Se midió el flujo vehicular *in situ* en cada uno de los cinco sitios de muestreo marcados en la **Figura 2** y **Tabla 1**, durante el período de agosto-septiembre 2018 (época de lluvias). Se seleccionaron los sitios en diferentes zonas de la CDMX. La medición se realizó antes del medio día ya que durante las primeras horas de la mañana o tarde, la mayoría de las calles están saturadas debido al tráfico, haciendo caer las mediciones de flujo vehicular al mínimo incluso a cero (vehículos/min).

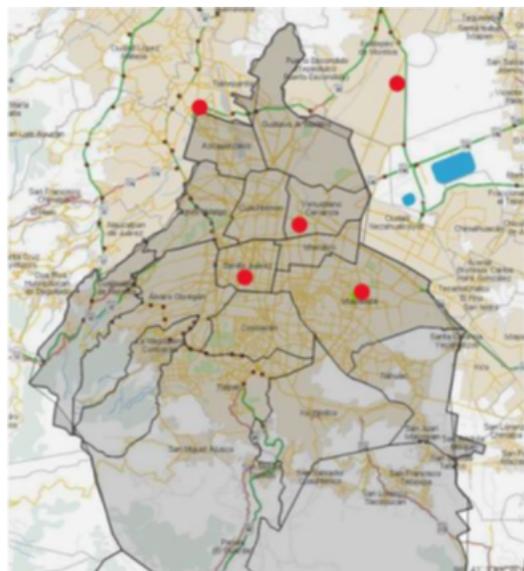


Figura 2. Puntos de muestreo en las diversas zonas de CDMX [INEGI, 2019].

Toma de muestras.

La toma de muestra del material particulado del aire en las fracciones $PM_{2.5}$ y PM_{10} se realizó únicamente en el sitio de Iztapalapa (Suroeste); ya que debido a cuestiones de logística no fue posible hacer la medición en los demás puntos de interés (**Tabla 1**).

Se utilizó un muestreador de alto vo-

Tabla 1. Flujo vehicular en las zonas de muestreo de suelos y aire.

Sitio	Densidad de tránsito (autos/min)	Límite de velocidad (km/h)
Tlanepantla (Noroeste)	6	30
San Agustín (Noreste)	58	80
Merced (Centro)	54	50
Benito Juárez (Sur)	31	50
Iztapalapa (Suroeste)	23	20

lumen *Andersen* a un volumen promedio de 1.0 m³/min usando filtros de cuarzo *Pallflex* como medio de captura, los cuales fueron acondicionados previo a la toma de la muestra. La toma de muestra se realizó durante 24 horas por 7 días, además, se midió la presión atmosférica y la humedad relativa.

La toma de muestras de suelo de las cinco zonas indicadas (**Tabla 1**) se realizó en áreas verdes cercanas a las vialidades principales y en zonas cercanas a la superficie con ayuda de materiales de plástico para evitar la contaminación con metales durante la toma de muestras. Los materiales fueron lavados *in situ* con agua desionizada tipo 1 para evitar la contaminación cruzada, las muestras fueron preservadas en hieleras con geles refrigerantes hasta el traslado al laboratorio donde fueron resguardadas en un cuarto frío (2 – 8°C) hasta su posterior análisis.

Material y Métodos

Acondicionamiento de los filtros de cuarzo.

Los filtros fueron sometidos a un proceso denominado “prequemado” que consiste en someter los filtros a una temperatura de 1000°C dentro de una mufla durante 24 h con el objetivo de eliminar falsos positivos. Posteriormente, los filtros fueron trasladados a un cuarto limpio a humedad y temperatura controlada donde fueron almacenados durante 24 horas previo a su toma de peso por la técnica de gravimetría. Después de la toma de muestra los filtros fueron trasladados de nuevo al cuarto limpio donde se realizó el pesaje de la masa recolectada y se mantuvieron en resguardo hasta su posterior análisis.

Digestión ácida de los filtros de cuarzo.

Los filtros de cuarzo se cortaron en secciones de 1 x 8 pulgadas (2.54 cm x 20.32 cm) de longitud. En los contenedores del microondas se colocó una tira del filtro de cuarzo y se vertieron 30 mL de una disolución ácida de extracción HNO₃:HCl (5.55 %:16.75 %). Los reactivos usados fueron: ácido nítrico concentrado (HNO₃) reactivo ultra puro *Ultrex II* para análisis de metales traza (67 - 70 % w/w) y ácido clorhídrico (HCl) concentrado reactivo ultra puro *Ultrex II* al 36.46 % w/w; Agua tipo I).

Las muestras fueron sometidas al proceso de calentamiento descrito en el método EPA IO-3.1 (EPA, 1999): i) Calentamiento por 23 min a 180 °C; ii) Calentamiento 4 min por 180 °C; iii) Enfriamiento a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos ($\mu\text{g}/\text{filtro}$) fueron convertidos a $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por el método EPA IO-3.1, tomando en cuenta el flujo de aire que circuló durante las 24 h de muestreo, la temperatura y la presión atmosférica de cada estación de monitoreo.

Determinación de humedad de suelos

Para determinar la cantidad de agua presente en las muestras de suelos se usó una balanza analítica con resolución de 0.0001 g; antes de pesar las muestras la balanza se verificó con una pesa de 2.0 g de clase F1 para comprobar que las mediciones fueran correctas.

Se pesó aproximadamente un gramo del suelo de cada subsitio en una bandeja de aluminio y se introdujo en una estufa de ventilación forzada durante 18 h, posteriormente se retiraron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente dentro de un

desecador, la operación se repitió, pero esta vez por periodos de dos horas hasta obtener un peso constante. Se adoptó el criterio establecido por la ASTM D2216-10 para aceptar un peso como constante cuando la diferencia de las lecturas sea menor a 0.1 % (ASTM, 2018).

Se determinó el porcentaje de agua presente en las muestras de suelo de todos los sitios.

Digestión ácida de las muestras de suelos.

Previo al análisis fue necesario hacer un tamizado de las muestras con el objetivo de obtener una muestra más homogénea y eliminar materia orgánica como hojas, humus, etc. Para el proceso de digestión se pesaron aproximadamente 500 mg de muestra tamizada y se colocaron en un horno de microondas *Anton Paar Multiwave 3000*, con un rotor 48MF50, se agregaron 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HCl a cada uno, se sometieron a un programa de calentamiento de acuerdo con el método EPA 3051A (EPA, 1999) como se describe en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Programa de digestión EPA 3051A.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)
5.5 ± 0.25	(0-175) ± 5
4.5	175
Enfriamiento	Enfriamiento

Debido a la transportación y deposición a gran escala de PGE, además por ser elementos presentes en la naturaleza (Yajun W y Xiaozheng L., 2012), es difícil hallar un suelo libre de actividad antropogénica para usarse como blanco en la validación del método. Para resolver esta situación se

usó un material de referencia denominado *Clean Sand 4* (*Clean Sand #4 Reference Material*. Marca Sigma-Aldrich), que es un suelo "limpio", es decir, con bajas concentraciones de compuestos catalogados como contaminantes.

Análisis por ICP-MS

Para el análisis de las muestras (suelos y aire) el equipo utilizado fue un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) *Thermo Scientific iCAP Q*. En el espectrómetro de masas se separan los iones y los elementos se identifican en función de su relación masa-carga, m/z , mientras que la concentración del elemento es proporcional al número de iones. El ICP-MS es una técnica relativa. El factor de proporcionalidad entre la respuesta y la concentración de analito está relacionado con el hecho de que únicamente una fracción de los átomos de analito que son aspirados alcanzan el detector en forma de iones. El factor de proporcionalidad se determina a través de la medida de soluciones de calibración (calibrado).

Se realizaron los siguientes ajustes del ICP-MS durante el análisis: Potencia del Plasma: 1550 Watts; Flujo en frío: 14 mL/min; Flujo del gas auxiliar: 0.80 mL/min; Flujo en el nebulizador: 0.97 mL/min.

Los extractos de las muestras de suelo y material particulado se filtraron y se aforaron a un volumen de 50 mL para su posterior análisis por ICP-MS. Se elaboró una curva de calibración de seis puntos más el blanco en un intervalo de 0.1 – 2.0 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Estándar interno

Los blancos de aire y suelo se analizaron por

separado, dado que después de la digestión no se realizó ningún tipo de tratamiento de preconcentración, etc. Se observaron valores cercanos de intensidad, dado en cuentas por segundo (CPS), en ambas matrices (*Tabla 3*). Por lo que se tomó la decisión de analizarlos en un mismo lote.

Tabla 3. Valores de intensidad (CPS) obtenidos en el ICP-MS para los tres elementos.

Matriz	Rh [CPS]	Pd [CPS]	Pt [CPS]
Suelo	10	90	46
Aire	26	80	53

El análisis elemental por ICP-MS en muestras reales puede presentar diferentes interferencias del tipo espectroscópicas, causadas por un ion del plasma con una misma relación masa/carga (m/z) que el ion analito de interés. Existen también interferencias no espectroscópicas producidas por la matriz que se presentan en soluciones concentradas entre 500 y 1000 mg/mL disminuyendo la señal del analito. Esto se corrige con un estándar interno, que es un analito que se incorpora junto con la muestra durante todo el análisis a una concentración constante y que comparte características similares (relación m/z y potencial de ionización) al analito de interés (Skoog y col, 2008).

A excepción del rodio (Rh), el paladio (Pd) y el platino (Pt) poseen isótopos (átomos cuyos núcleos tienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones); siendo los más abundantes el ^{106}Pd y el ^{195}Pt , respectivamente. Los elementos usados como estándar interno para paladio y platino fueron: bismuto (^{209}Bi), indio (^{115}In), ytrio (^{89}Y) y lutecio (^{175}Lu). El Rh

se analizó sin estándar interno debido a que se encontraba en la solución multielemental.

Para el análisis de los elementos se usaron los estándares que se mencionan a continuación: a) un estándar interno multielemental (ICP-MS- IS-1) con los siguientes elementos Bi, Rh, Ho, Sc, In, Tb, Li, Y, Lu de 10 $\mu g/mL$ en 2% HNO_3 + Tr HCl. Marca *High Purity Standards*; b) un estándar multi-elemental de 100 mg/L de Au, Pd, Ru, Ir, Pt, Os y Rh en 15% v/v HCl. Marca *Inorganic Ventures*; y c) Solución *Setup iCAP Q* de 25 elementos de 3 – 35 $\mu g/L$ cada uno en 2% de HNO_3 , proporcionado por *Thermo Scientific*.

Se preparó una solución de estándar interno a una concentración de 5 $\mu g/L$ y una curva de calibración en un intervalo de trabajo indistinto para evaluar el porcentaje de recuperación de los isótopos: ytrio (Y) e indio (In) y de lutecio (Lu) y bismuto (Bi), ya que estos isótopos fueron los elementos idóneos para corregir las señales del paladio (Pd) y platino (Pt), respectivamente. Los valores se muestran en las **Tabla 4**. El Rh se analizó sin estándar interno debido a que también se encontraba en la solución estándar multielemental.

Al observar el comportamiento de los cuatro isótopos en la **Tabla 4**, resulta que ^{89}Y y ^{209}Bi son los elementos idóneos y fueron los seleccionados para corregir las señales de los análisis.

Curva de calibración.

Cada lote de muestras se analizó con una curva de calibración. A los datos de las curvas de calibración de los tres metales se les aplicó el método de mínimos cuadrados para conocer los parámetros de validación del método como son, el límite de detección

Tabla 4. Porcentajes de recuperación de los isótopos: ^{89}Y , ^{115}In , ^{175}Lu y ^{209}Bi .

Punto de la curva	^{106}Pd		^{195}Pt	
	% recuperación		% recuperación	
	^{89}Y	^{115}In	^{175}Lu	^{209}Bi
Blanco	100	100	100	100
1	94.679	96.692	92.102	94.243
2	95.208	97.535	93.376	91.873
3	87.519	86.013	87.126	88.776
4	100.148	94.941	95.414	99.964
5	100.203	97.979	99.643	101.968
6	96.497	96.965	92.173	100.182

y el límite de cuantificación (LOD y LOQ, por sus siglas en inglés, respectivamente). En las tres curvas se obtuvieron coeficientes de correlación ≥ 0.999 y porcentajes de recuperación de 95 %, 93 % y 101 % para el ^{103}Rh , ^{106}Pd y ^{194}Pt , respectivamente. Los límites LOD y LOQ se enlistan en la **Tabla 5** para cada uno de los tres elementos.

Tabla 5. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada elemento.

	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
^{103}Rh	0.036	0.120
^{106}Pd	0.048	0.161
^{194}Pt	0.031	0.104

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la semana correspondiente al muestreo en el sitio de Iztapalapa se obtuvieron muestras de partículas atmosféricas en un intervalo de 12.8 – 83.6 ($\mu\text{g}\cdot\text{filtro}^{-1}$).

La norma oficial mexicana (NOM) que establece los límites permisibles para las PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ es la NOM-025-SSA1-2014. Los límites establecidos por esta y otras normas (Organización Mundial de la Salud (OMS); Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA)) se dan en la

Tabla 6.

Por tanto, se obtuvieron los siguientes valores de $\text{PM}_{10} < 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $\text{PM}_{2.5} < 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio para un período de 24 h, los cuales, para el período de muestreo del material particulado, según la NOM (**Tabla 6**) y el índice mexicano de calidad del aire (IMECA), correspondió a una buena calidad del aire y los valores se encuentran dentro de la norma.

En la **Tabla 7** se dan las concentraciones de Pd, Pt y Rh obtenidas en las partículas atmosféricas. Se observa que en las partículas $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} sólo se logró cuantificar al elemento Pd, encontrándose un valor promedio entre 53 y 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{std}$. Las concentraciones de Rh y Pt no se reportaron, ya que fueron muy bajos y se ubicaron fuera de los límites de correlación ($< \text{LOQ}$) (**Tabla 5**), posiblemente debido a variaciones del equipo.

En un estudio realizado por Rauch, 2006, se reportó una concentración de Pd de 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en partículas PM_{10} . Esto es, un valor más bajo al reportado en este trabajo (53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (**Tabla 7**). Si consideramos que, la fecha y horario de muestreo correspondió a un sitio de bajo

Tabla 6. Límites establecidos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) según diferentes normas para las PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$.

Partículas	NOM (2014)		OMS (2006)		EPA (2016)	
	24 Horas	Anual	24 Horas	Anual	24 Horas	Anual
PM_{10}	75	40	50	20	40	50
$\text{PM}_{2.5}$	45	12	25	10	25	nd

tránsito (Iztapalapa) según la clasificación de Morton y Omar, 2014, y que se tenía un buen índice de calidad del aire, como se indicó anteriormente, esta concentración de Pd tiene un valor de cuatro veces mayor al valor reportado.

Tabla 7. Concentraciones de PGE en aire (Sitio de Iztapalapa).

	Rh	Pd	Pt
Fracción	($\mu\text{g}/\text{m}^3_{std}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3_{std}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3_{std}$)
$\text{PM}_{2.5}$	NA	55.74	NA
PM_{10}	NA	52.97	NA

En la **Tabla 8**, se presentan las concentraciones de PGE en las muestras de suelos. En las cinco zonas de muestreo se observa una concentración más alta de Pd en relación con Pt y Rh. Los dos últimos metales no presentan una tendencia clara entre ellos.

Las muestras de suelos de los sitios de Merced, Benito Juárez e Iztapalapa, fueron las zonas con mayor humedad ($\bar{x} > 12.0\%$) y son las que presentaron mayor cantidad de Pd ($> 300 \mu\text{g}/\text{kg}$); posiblemente pueda ser debido a la mayor solubilidad en agua de Pd, que Pt y Rh (Zereini F. y col., 2016). Es claro que la humedad influye de alguna manera en la acumulación de Pd en suelos, aun cuando no se tiene una relación clara.

La mayor concentración encontrada en las muestras de Pd con relación a Pt y Rh, también se relaciona con la mayor proporción de este metal en la fabricación

original de los convertidores catalíticos.

Por otra parte, el Pd es conocido por ser más reactivo y soluble que otros metales formando una variedad de complejos (Brasse S., 2013) que le permiten movilizarse en el ambiente dependiendo de las condiciones meteorológicas (Zereini F. y col. 2016; Jarvis K. E. y col. 2001). Además, una parte considerable de las emisiones del Pd causadas por el tránsito son partículas finas que podrían ser transportadas a los suelos, sin disolución previa (Leopold K. y col., 2017). Esto es, que es difícil mostrar que las concentraciones de Pd reportadas provienen solo de las emisiones vehiculares. Además, por efectos del viento y la lluvia es posible que los PGE se filtren hacia el subsuelo diluyendo su concentración y explicaría la distribución no homogénea observada.

La concentración de Pd en suelos de este trabajo (Pd: $300 \mu\text{g}/\text{kg}$) fue mayor a la reportada (Pd: $193 \mu\text{g}/\text{kg}$) por otros autores (Leopold K., 2017). Sin embargo, hubo una variación entre los valores encontrados en la concentración de los PGE en suelos entre las diversas zonas, la cual puede atribuirse a varios factores como, la densidad y la velocidad vehicular (**Tabla 3**), las condiciones meteorológicas, el envejecimiento del suelo, la profundidad de la toma de muestras, entre otras.

El uso de los convertidores catalíticos

Tabla 8. Concentraciones promedio de PGE en suelos.

Sitio	% Humedad	Rh ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pt ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Tlalnepantla	7.6	31.17	176.95	13.12
San Agustín	9.8	19.92	237.91	14.18
Merced	10.0	19.84	350.88	30.55
Benito Juárez	12.2	NA	419.52	17.09
Iztapalapa	14.9	NA	314.74	12.94

de tres vías en México data de 1993. Dado que la circulación de los vehículos a la fecha ha ido en aumento, la cantidad de metales PGE (Pt, Pd y Rh), en los suelos y en las partículas $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} como contaminantes del ambiente también aumentarán. En este trabajo se encontraron altas concentraciones de Pd en suelos y en aire que se deben considerar.

En este sentido, se deben impulsar políticas públicas que promuevan el buen mantenimiento de los convertidores catalíticos, el menor uso de los automóviles y el impulso de vehículos eléctricos. Así como establecer normas oficiales mexicanas de análisis para los metales PGE, las cuales no están establecidas.

4. CONCLUSIONES

Las diversas de compuestos PGE tienden a sufrir fácilmente transformaciones bajo las condiciones cambiantes de los diversos entornos ambientales, así como durante el muestreo y pretratamiento de la muestra antes de su cuantificación. Por tanto, es importante seguir con precisión la norma correspondiente.

El método de análisis por ICP-MS mostró ser un método analítico rápido, de alta sensibilidad y con buena selectividad, para la determinación de las bajas concentraciones de PGE en aire y suelos.

La capacidad multielemental del ICP-MS ofrece la posibilidad de obtener información sobre los diferentes elementos presentes en un solo análisis, sin la necesidad de separar a las diferentes especies PGE; sin embargo, es necesario realizar varias curvas de calibración para obtener parámetros de validación adecuados.

Los métodos EPA-3051A e IO-3.1 resultaron ser efectivos para digerir y cuantificar simultáneamente los PGE por la técnica de ICP-MS de diferentes matrices como fueron las muestras de suelos y de aire en los filtros de cuarzo.

La concentración de Pd en las $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} fueron mayores ($54 \mu\text{gPd}/\text{kg}$) a las reportadas en la literatura ($11 \mu\text{gPd}/\text{kg}$). No se pudo cuantificar Pt, ni Rh, en estas muestras.

La concentración y distribución de materia particulada en el aire depende de muchas variables (humedad, velocidad del viento, densidad vehicular, etc.) en las zonas de muestreo. Para estudios más puntuales es necesario conocerlos con precisión para lograr determinar una relación entre ellas.

Las concentraciones de Pd encontradas en las muestras de suelos fueron $>300 \mu\text{gPd}/\text{kg}$, los cuales fueron mayores a las encontradas por otros autores. En tanto que, las obtenidas de Pt y Rh fueron más

bajas (<100 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

La distribución heterogénea en las cantidades de PGE obtenida en los diferentes sitios de muestreo de suelos puede atribuirse a diversos factores: densidad vehicular, humedad, profundidad de muestreo, entre otros.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a la subdirección de evaluación analítica de contaminantes del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) de la CDMX, por el apoyo dado en el uso de los sistemas de monitoreo y del equipo de análisis ICP-MS.

REFERENCIAS

Arciniégas Suárez, Cesar A. Diagnóstico y control de material particulado: Partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. *Revista Luna azul*, 195-213, 2012.

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=321727348012>

ASTM International. *Standard Test methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) content of soil and Rock by Mass*. USA. 2018.

Brasse S. *Organopalladium Chemistry*. In: Schlosser, M. (Ed.), *Organometallics in Synthesis: Third Manual*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, pp. 777-1000. Cowley, A. 2013.

Dirección de Monitoreo Atmosférico de la CDMX. *Principales generadores de emisiones de partículas en la CDMX*. 2018. [http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?](http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmWkYg==%27=09#D02600030#divFV6207048973)

[opc=%27ZKBhnmWkYg==%27=09#D02600030#divFV6207048973](http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmWkYg==%27=09#D02600030#divFV6207048973). (21/marzo/2020).

EPA. Environmental Protection Agency. *Selection, preparation and extraction of filter material. "Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air"* Ohio, USA. 1999.

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-io-3.1.pdf>. (23/agosto/2018).

Forbes. *CDMX, la quinta ciudad más habitada en el mundo: ONU*. 2018.

<https://www.forbes.com.mx/cdmx-la-quinta-ciudad-mas-habitada-en-el-mundo-onu/> (21/marzo/2020).

Gobierno de la Ciudad de México. *Gaceta Oficial de la Ciudad de México*. Núm 452, 2018.

<http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/monitoreo/normatividad/NADF-009-AIRE-2017.pdf>. (21/marzo/2020).

Guzmán Torres, D. *Inventario de Emisiones de la CDMX, Contaminantes criterio, tóxicos y de efecto invernadero*. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. 2014. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-cdmx2014-2/IE-CDMX-2014.pdf>. (21/marzo/2020).

INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. *Mapa Digital de México*. 2019. <http://gaia.inegi.org.mx/mdm6/?v=bGF00jE5LjQwNzc2LGxvbjotOTkuODk1ODUsejo2LGw6YzExMXNlcnZpY2lvcw==>. (12/enero/2021).

Jarvis K. E, Parry S. J, Piper J.

- M. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environ Sci Technol.*, 35, 1031 –1036, 2021. DOI:10.1021/es0001512.
- Kalavavrouziotis I.K. y Koukoulakis, P.H. The Environmental Impact of the Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) Emitted by the Automobile Catalyst Converters. *Water Air Soil Pollution*. Vol 196, 393-402, 2008. DOI: 100.1007/s11270-008-9786-9.
- Leopold K. Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *Science of the Total Environment*, 2017. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717300487?via%3DIihub> DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.01.048
- Leopold K, Worle K., Schindl R., Huber L., Maier M., Shuster M. Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *The Science of Total Environment*, 583, 169-175, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.048
- Morton, Ofelia y Amador Omar. Platinum in PM_{2.5} of the metropolitan area of Mexico City. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014. DOI:10.1007/s10653-014-9613-8. (08/Agosto/2018).
- NOM Norma Oficial Mexicana: NOM-025-SSA1-2014. Salud ambiental. 2014. *Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación*. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=UXFRRysyTkRITW5ZV0JSRVNpdXhMZz09> (12/enero/2021).
- Open University. *The three-way catalytic converter*. 2016. www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/the-three-way-catalytic-converter/content-section-0. (22/marzo/2020).
- Oni escuela. 2009. <http://www.oni.escuelas.edu.ar/olimpi99/autos-y-polucion/cataliza.htm>. (08/07/2021).
- Rauch, Sebastien. Platinum Group Elements in Airborne Particles in Mexico City. *Environmental Science Technology*. Vol. 40, 7754 -7560, 2016. DOI: 10.1021/es061470h
- Ravindra, Khaiwal y Bencs, László. Platinum group elements in the environment and their health risk. *The science of the Total Environment*, 318, 1 – 43, 2016. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3.
- Skoog D., Holler J. y Crouch S. *Principios de análisis Instrumental*. 6° Ed. Cap. 28. México. Ed. Cengage Learning. 2008.
- Yajun, Wang. y Xiaozheng Li. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. *Procedia Engineering*, 45, 1004-1009, 2012. DOI:10.1016/j.proeng.2012.08.273