



Universidad Veracruzana

Instituto de Ingeniería

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana



**Identificación de fuentes de metales pesados
en la atmósfera de la Ciudad de México,
usando la técnica de análisis por inducción
de rayos X con protón y técnicas estadísticas
multifactoriales**

TESIS

**que para obtener el grado de
Maestría en Ingeniería Ambiental
presenta**

Beatriz Hernández Méndez

Veracruz, México, 1997

Universidad Veracruzana
Instituto de Ingeniería

*Identificación de fuentes de metales pesados
en la atmósfera de la Ciudad de México,
usando la técnica de análisis por inducción
de rayos X con protón y técnicas estadísticas
multifactoriales*

Tesis que para obtener
el grado de Maestría en Ingeniería Ambiental
p r e s e n t a

Beatriz Hernández Méndez

Director de tesis y asesor
M. en C. Francisca Aldape Ugalde

Asesor
M. en C. Evaristo Pacheco Velasco

Veracruz, México, 1997

Tesis de Maestría



UNIVERSIDAD VERACRUZANA
INSTITUTO DE INGENIERIA

H. Veracruz, Ver., Abril 15 de 1997
01133/97

Al candidato al Grado:
ING. BEATRIZ HERNANDEZ MENDEZ
P R E S E N T E:

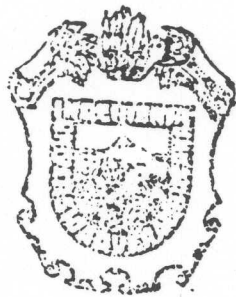
En atención a su solicitud relativa, me es grato transcribir a Usted a continuación el tema que aprobado por esta Dirección propuso la M.C. Francisca Aldape Ugalde, para que lo desarrolle como tesis, para obtener el Grado de Maestría en Ingeniería Ambiental:

T E M A:

IDENTIFICACION DE FUENTES DE METALES PESADOS EN LA ATMOSFERA DE LA CIUDAD DE MEXICO, USANDO LA TECNICA DE ANALISIS POR INDUCCION DE RAYOS X CON PROTON Y TECNICAS ESTADISTICAS MULTIFACTORIALES.

- I .- Introducción
 - II .- Objetivos
 - III .- Hipótesis
 - IV .- Justificación del Tema
 - V .- Generalidades de la Técnica Pixe
 - VI .- Atmósfera y Contaminantes
 - VII .- Desarrollo Experimental
 - VIII .- Resultados
 - IX .- Conclusiones y Propuestas
- Bibliografía
Anexos

Sin otro particular, me es grato quedar de Usted como su atento y seguro servidor.



A T E N T A M E N T E
"LIS DE VERACRUZ: ARTE, CIENCIA, LUZ"

DR. ENRIQUE A. MORALES GONZALEZ
DIRECTOR

INSTITUTO DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD VERACRUZANA
EMG/CRIP/VER.

Proyecto de Digitalización de Tesis
Responsable M.B. Alberto Pedro Lorandi Medina
Colaboradores: Estanislao Ferman García
M.B. Enrique Rodríguez Magaña

Agradecimientos

A mi asesor y director de tesis M. en C. Francisca Aldape Ugalde y a mi asesor de tesis M. en C. Evaristo Pacheco Velasco por la responsabilidad y capacidad con que dirigieron este trabajo.

Con profundo respeto a los catedráticos M. en C. Evaristo Hernández Marcelís, M. en C. Diana Bertha Hernández Castillo y M. en C. Alberto Asiain Hoyos, a quien también le agradezco las opiniones tan acertadas en la elaboración del protocolo y del documento de tesis.

Al Dr. Rubén Hernández Cid por la asesoría académica que me brindó.

Al Dr. Ismael Muñoz Maya por la revisión del trabajo.

A los investigadores del grupo PIXE en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Fis. Javier Flores Maldonado y Fis. Raúl Díaz Godoy, gracias por el compañerismo y apoyo que me brindaron durante mi estancia en su grupo de trabajo.

A Carlos Guillén Soriano por su valioso trabajo en la presentación impresa del documento.

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, que me dio la opción de incursionar en el estudio de la ingeniería ambiental.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, en especial a la Gerencia de Ciencias Ambientales, que ha puesto a mi alcance excelentes recursos materiales y humanos que han contribuido a mi capacitación.

Dedicatoria

A mis padres
Sr. Vicente Hernández Cortés
Sra. Soledad Méndez Reyes
Gracias por sus ejemplos que me ayudan a crecer día a día.

A mis hermanos
Quienes me han apoyado a lo largo de mi vida.

A mis sobrinos
Con la confianza de que lograrán un desarrollo íntegro como
seres humanos.

A mi hermano Ricardo
Mi primer amigo a nombre del cariño que nos une.

A dos apreciables amigos
Sr. Javier Flores Maldonado
Sra. Francisca Aldape Ugalde
Por la dicha de haberlos conocido.

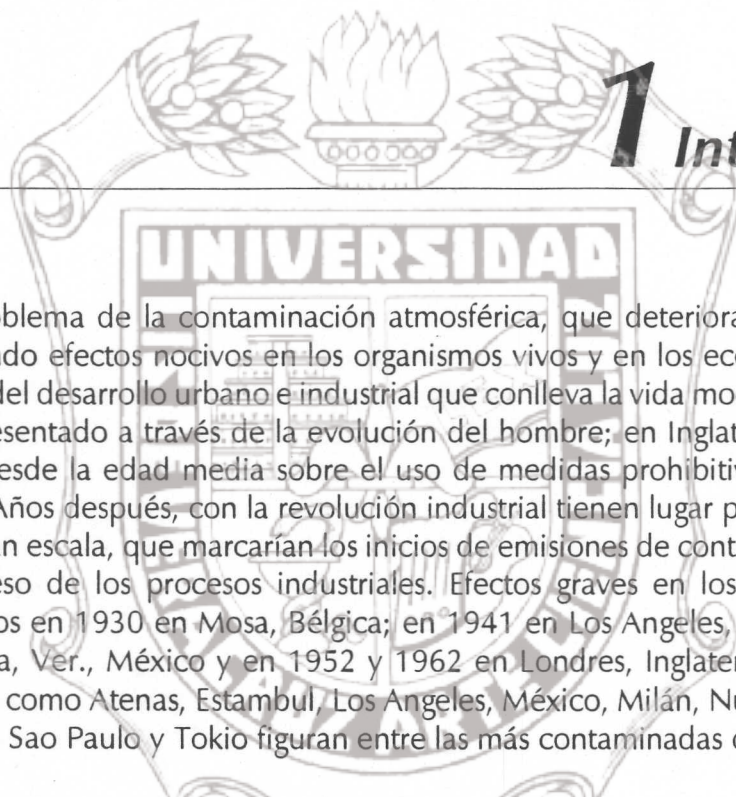
Contenido

1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	3
3 HIPÓTESIS	4
4 JUSTIFICACIÓN DEL TEMA	5
5 GENERALIDADES DE LA TÉCNICA PIXE	7
5.1.- Bases teóricas	7
5.1.1.- Antecedentes históricos	7
5.1.2 Estructura Atómica - Modelo Atómico de Bohr	8
5.1.3 Fundamentos de la espectroscopía de rayos x	9
5.2.- Metodología PIXE	12
5.2.1.- Fundamento físico de la técnica y excitación atómica	12
5.2.2.- Alcances y aplicaciones en diversas áreas	14
5.3 Instrumentación y equipo	16
5.3.1 Colectores de partículas	16
5.3.2.- Acelerador	16
5.3.3.- Descripción del sistema PIXE	17
5.3.4.- Detector	17
5.3.5.- Preamplificador, amplificador y multicanal	18
6 ATMÓSFERA Y CONTAMINANTES	20
6.1.- Descripción y composición normal de la atmósfera	20
6.2.- Contaminantes atmosféricos	23
6.3.- Contaminación por partículas suspendidas	24
7 DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
7.1 Colección de muestras	32
7.2.- Irradiación de muestras	34
7.3 Obtención de datos	34
7.3.1.- Construcción de curvas de calibración	34
7.3.2.- Programas de análisis	39
7.3.3.- Evaluación de espectros	42

Tesis de Maestría

7.4.- Aplicación de técnicas estadísticas a concentraciones de PST y parámetros meteorológicos	47
7.4.1 Importancia de parámetros meteorológicos	47
7.4.2 Datos meteorológicos	47
7.4.3 Métodos estadísticos empleados	48
8 Resultados	50
8.1 Tratamiento matemático	50
8.2.- Presentación	55
8.3.- Discusión	57
9 Conclusiones y propuestas	59
Bibliografía	61
Anexo 1. Análisis estadístico descriptivo de las variables en estudio clasificadas en las 4 direcciones del viento	66
Anexo 2. Análisis para las concentraciones de los elementos encontrados empleando las pruebas de hipótesis de Wilcoxon y Kruskal Wallis,	71
Anexo 3. Modelos de predicción lineal temperatura contra concentración	73





1 Introducción

El problema de la contaminación atmosférica, que deteriora la calidad del aire provocando efectos nocivos en los organismos vivos y en los ecosistemas, es consecuencia del desarrollo urbano e industrial que conlleva la vida moderna. Esta situación se ha presentado a través de la evolución del hombre; en Inglaterra existen antecedentes desde la edad media sobre el uso de medidas prohibitivas de la quema de carbón. Años después, con la revolución industrial tienen lugar procesos de combustión a gran escala, que marcarían los inicios de emisiones de contaminantes, paralelas al progreso de los procesos industriales. Efectos graves en los habitantes quedan registrados en 1930 en Mosa, Bélgica; en 1941 en Los Angeles, E.U.A.; en 1950 en Poza Rica, Ver., México y en 1952 y 1962 en Londres, Inglaterra. En la actualidad ciudades como Atenas, Estambul, Los Angeles, México, Milán, Nueva Dehli, Santiago de Chile, Sao Paulo y Tokio figuran entre las más contaminadas del mundo⁽¹⁾.

En nuestro país, diversos programas que incluyen creación de normatividades para combustibles, oferta de gasolinas sin plomo y combustibles con bajo contenido de azufre, reestructuración de los niveles máximos de emisión, y medidas de control en procesos de combustión industriales y en vehículos se han establecido como métodos correctivos del deterioro atmosférico. Sin embargo, se encuentran especies químicas contaminantes, entre ellas el ozono, que rebasan los límites permitidos con una frecuencia asistemática, lo que dificulta el control de ellas^(11,12).

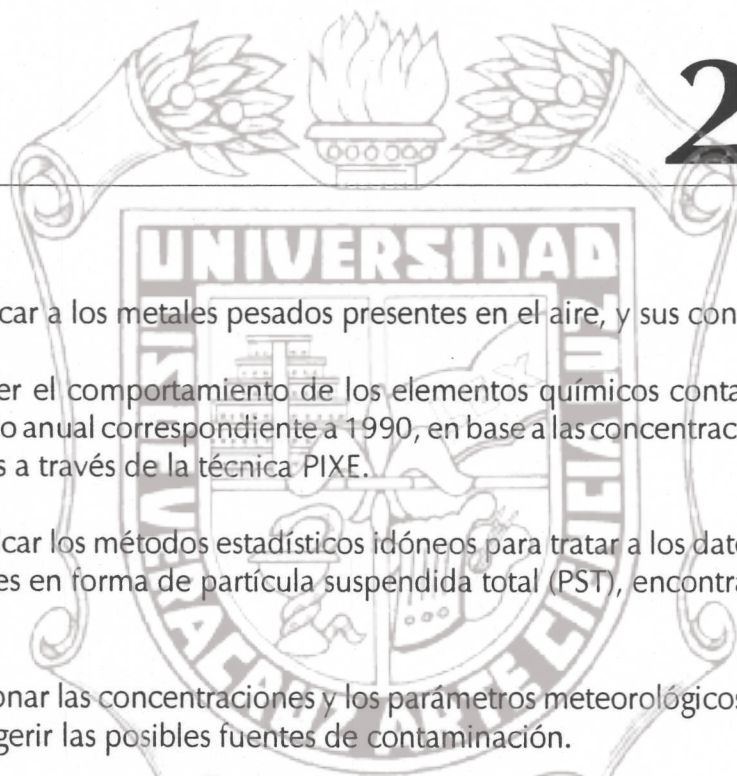
Enfocándonos al ser humano, los daños generados por los diversos tipos de contaminantes se presentan desde una simple irritabilidad de mucosas hasta daños de tipo mutagénico y cancerígeno, pasando por una afección en los sistemas respiratorio, gastrointestinal y neurológico, principalmente^(1,13).

Las actividades industriales, la combustión de gases naturales y el uso de los medios de transporte son los agentes principales que causan la emisión de contaminantes, entre ellos las partículas. Un ejemplo de estos procesos de generación de partículas, es aquél durante el cual el consumo de combustibles en automotores, particularmente diesel, produce aerosoles de ácido sulfúrico. Las partículas contenidas en estos aerosoles, por sus tamaños tan pequeños logran penetrar en las vías respiratorias y de esta manera alcanzan órganos vitales del ser humano. Entre otros efectos causados por las partículas se encuentran las lluvias ácidas y la producción de otros contaminantes atmosféricos por medio de reacciones químicas^(11,13).

La necesidad de caracterizar las partículas que conforman los aerosoles en especie y tamaño ha motivado el desarrollo de técnicas cualitativas y cuantitativas de diversa índole; tal es el caso de la espectroscopía de masa, métodos colorimétricos y técnicas de análisis con haces de iones. Entre estas últimas se encuentra la de emisión de rayos x inducida por protón (Proton Induced X-Ray Emission: PIXE), de origen atómico, no destructiva y multielemental.

Sin embargo, debido a la complejidad de los problemas ambientales, para poder llegar a una toma de decisiones y establecer las medidas de control adecuadas, se necesita considerar su impacto en los sistemas ecológicos, involucrando factores que pueden incidir en los procesos de generación y transformación de las partículas suspendidas totales (PST). Por lo tanto, las variables meteorológicas como la temperatura, humedad específica, dirección y velocidad de vientos, han sido consideradas para correlacionarse con las concentraciones de las PST, con la finalidad de poder establecer modelos de predicción para la concentración de los elementos en base a cada uno de estos parámetros meteorológicos, de tal manera que se pueda asociar una determinada dirección del viento a cada elemento contaminante, para poder plantear una posible fuente de emisión.

Bajo estas consideraciones, el documento se divide en 9 capítulos, el 1, 2, 3 y 4, presentan la introducción, objetivos, hipótesis y justificación del tema respectivamente; el capítulo 5 describe la técnica analítica empleada para la caracterización de las muestras, a través de los antecedentes, metodología e instrumentación de la misma; el capítulo 6 aborda el tema de la contaminación atmosférica, enfocado principalmente a partículas; el 7 se refiere al procedimiento experimental comprendiendo la colección e irradiación de muestras, obtención de datos y la aplicación de técnicas estadísticas; el capítulo 8 presenta los resultados obtenidos con su respectivo desglose matemático, presentación y discusión; finalmente, en el capítulo 9, se mencionan las conclusiones y las sugerencias con base en los criterios de colección y frecuencia de monitoreo para un estudio de este tipo. Por último, se menciona la bibliografía consultada y en los anexos los resultados estadísticos obtenidos.



2 Objetivos

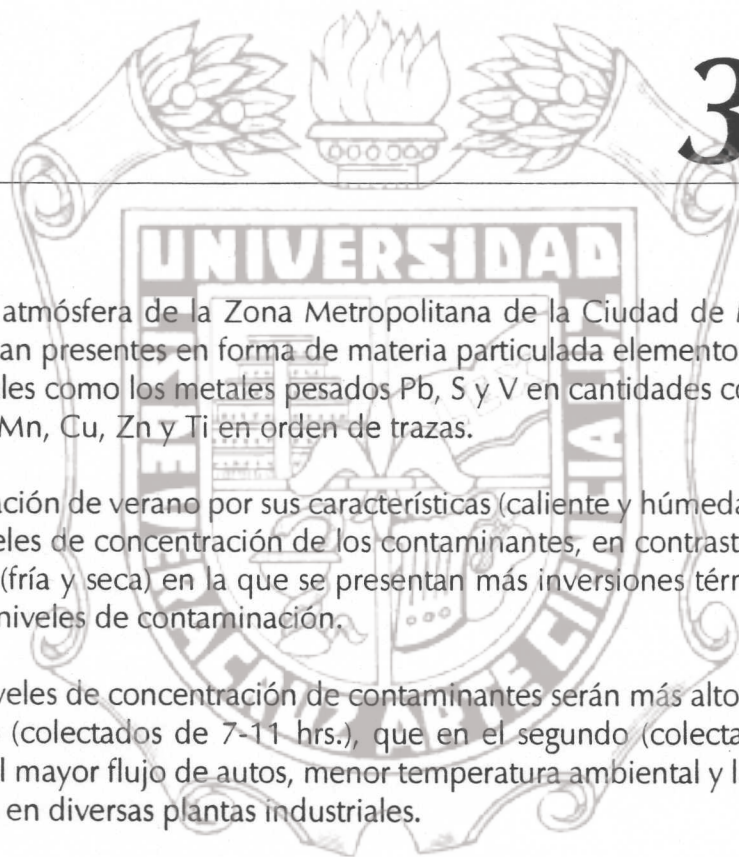
Identificar a los metales pesados presentes en el aire, y sus concentraciones.

Conocer el comportamiento de los elementos químicos contaminantes a lo largo de un ciclo anual correspondiente a 1990, en base a las concentraciones de los mismos, obtenidas a través de la técnica PIXE.

Identificar los métodos estadísticos idóneos para tratar a los datos de concentración de metales en forma de partícula suspendida total (PST), encontrados en esta investigación.

Relacionar las concentraciones y los parámetros meteorológicos considerados, para poder sugerir las posibles fuentes de contaminación.

En función de los resultados obtenidos, servir de base a la toma de decisiones y medidas de control que se planeen por diversas instituciones enfocadas al problema de la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).



3 Hipótesis

En la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), se encuentran presentes en forma de materia particulada elementos químicos contaminantes tales como los metales pesados Pb, S y V en cantidades considerables, y otros como el Mn, Cu, Zn y Ti en orden de trazas.

La estación de verano por sus características (caliente y húmeda) no debe presentar altos niveles de concentración de los contaminantes, en contraste con la estación de invierno (fría y seca) en la que se presentan más inversiones térmicas que favorecen los altos niveles de contaminación.

Los niveles de concentración de contaminantes serán más altos en el primer grupo de datos (colectados de 7-11 hrs.), que en el segundo (colectados de 11-15 hrs.), debido al mayor flujo de autos, menor temperatura ambiental y la continuidad de los procesos en diversas plantas industriales.

Es posible señalar mediante este estudio fuentes fijas de emisión de contaminantes, principalmente las del sector industrial, además de las fuentes móviles ya reportadas, como los automóviles.



4 Justificación del tema

En el campo de la contaminación atmosférica, técnicas del análisis estadístico multivariado, tales como análisis de componentes principales, análisis de factores, análisis de regresión múltiple y el análisis de conglomerados (cluster), han sido aplicados a datos de tipo cualitativo y cuantitativo de la contaminación por aerosoles atmosféricos.

Las concentraciones de elementos presentes en forma particulada en la atmósfera, se encuentran por diversas técnicas analíticas, algunas de origen atómico como PIXE, activación neutrónica y fluorescencia de rayos x (XRF). Los resultados obtenidos por ellas, se han manipulado a través de las técnicas estadísticas ya mencionadas, para identificar y clasificar las fuentes de emisión de contaminantes, de esta misma forma, variables meteorológicas han sido consideradas para este propósito.

Diversas investigaciones se han desarrollado en ciudades como Boston, en 1970, en la cual se consideraron 18 elementos químicos en forma de partícula suspendida total (PST); en St. Louis Missouri, de 1975 a 1977, considerando 25 elementos en forma de PST; en Massachussets, de 1979 a 1981, con 30 elementos clasificados en forma de partícula gruesa y partícula fina, en la Isla de Kihg George de la península antártica en 1985, para 23 elementos en forma de partícula gruesa y fina, y algunas otras ciudades como Londres y Los Angeles^(5,6,27,43,49).

Otros objetivos derivados de la identificación de fuentes, que se han alcanzado con estos procedimientos, han sido la creación de modelos de dispersión de contaminantes, estructuración de inventarios de emisión (Barcelona España, 1990)⁽¹⁵⁾ y la determinación de trayectorias espaciales de los contaminantes, que se ha realizado en diversos sitios, tal es el caso de New Southwales, Australia en 1992 y al este de U.S.A. de 1981 a 1986^(36,46).

En base a estas investigaciones, uno de los objetivos de este trabajo, es que, mediante las concentraciones de 10 elementos en forma de PST, en muestras colectadas durante 1990 en una zona de la ciudad de México y analizadas por la técnica PIXE, para así poder usar estadísticos similares a los mencionados, para identificar la posible fuente de emisión de contaminantes, considerando factores meteorológicos como la velocidad de los vientos, dirección de los vientos, temperatura y humedad.



5 Generalidades de la técnica PIXE

5.1.- Bases teóricas

5.1.1.- Antecedentes históricos

A partir del S. XIX, una serie de descubrimientos revolucionaron el campo de la física: radiactividad, electrón, teoría cuántica, teoría relativista, etc.

Hacia el año de 1895, W. C. Röntgen determinó una radiación invisible producida en los tubos de rayos catódicos, capaz de penetrar la materia y provocar fluorescencia en un material cercano al tubo, nombrando a dicha radiación rayos x. Posteriormente en 1910, se logró establecer la existencia de espectros característicos de un elemento, y en 1912 Moseley enunció una ley que relaciona la intensidad de la radiación característica con el número atómico del elemento.

Estas tres contribuciones científicas —principalmente— proporcionan una base para poder identificar a un elemento químico a partir de la emisión de sus rayos x característicos⁽⁴⁸⁾.

Es hasta 1920 cuando se inicia la aplicación de una técnica fundamentada en este principio, la técnica de fluorescencia de rayos x (XRF), la cual logra una comercialización total hacia el año de 1950. En 1970 Johansson y su grupo, desarrollan un método de análisis basado en la espectroscopía de rayos x, cuyas características son: alta resolución, gran sensibilidad y multielemental^(6,7), que dio origen a lo que ahora se conoce como Emisión de Rayos x Inducidos por Partícula (PIXE).

La técnica PIXE encuentra su mayor aplicación en la última década por sus características ya mencionadas, que le permiten ser aplicado a muchas áreas de

investigación científica, entre ellas las ciencias ambientales, cuyo vínculo se explicará a lo largo de este trabajo.

5.1.2 Estructura Atómica - Modelo Atómico de Bohr

El átomo se encuentra formado por:

Un núcleo que está compuesto por Z protones y $M-Z$ neutrones

Una nube, alrededor del núcleo, en la que se encuentran distribuidos Z electrones.

El valor Z es llamado número atómico, y M masa atómica. La nube electrónica que rodea al núcleo se divide en capas o niveles y estas a su vez en subcapas, excepto la primera. Esta descripción es la asumida por Niels Bohr en su modelo atómico, que se puede ver en la figura 1. El postuló que cada nivel posee un cierto valor de energía (niveles cuantificados) y de esta manera el átomo solo puede existir en un cierto número de estados cuánticos con una energía bien definida. La energía de un electrón dependerá principalmente del nivel en que se encuentre, y únicamente se verá transformada por "saltos" que éste efectúe de un nivel a otro^(37,48). Finalmente el movimiento del electrón se rige por los números cuánticos n , l , s , y j . Siendo n el número cuántico principal que define el nivel en que se encuentra el electrón, cuyos valores 1, 2, 3, 4 y 5 definen a las capas K, L, M, N y O respectivamente, el número l que determina la forma del orbital, llamado azimutal o angular y toma valores enteros de 0 a $(n-1)$, el número s "spin" que toma valores de $\pm 1/2$, y determina el giro del electrón sobre su propio eje, por último el momento angular total j , que es la suma vectorial de l y s . Lo anterior se resume en la tabla 1.

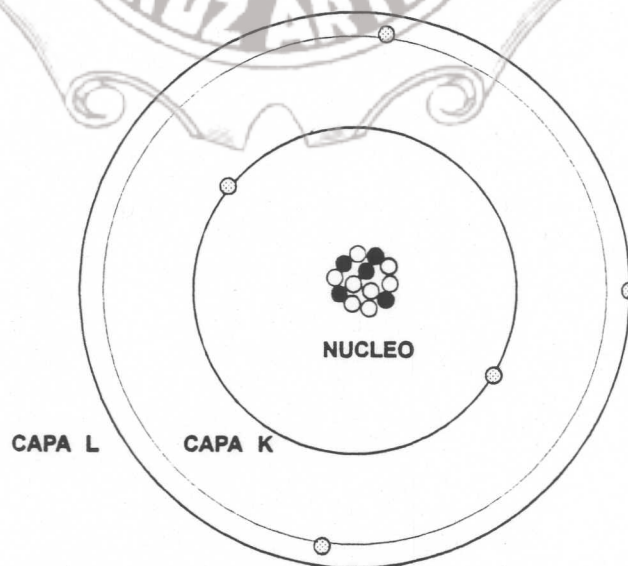


Figura 1.- Modelo atómico de Bohr.

TABLA 1
Descripción de los números cuánticos

Número cuántico	Símbolo	Concepto	Valores
Principal	n	Nivel principal de energía, que indica la capa	n = 1, 2, 3, 4, ... k, l, m, n, ...
Orbital angular	l	Determina la forma de la órbita	l = 1, 2, 3, ..., (n-1) s, p, d, ...
Spin	s	Indica el giro del electrón alrededor de su propio eje central	s = $\pm 1/2$
Total angular	j	Vector suma de l y s	j = $l \pm 1/2$

La radiación ocurre cuando un electrón salta de una órbita dada a otra de menor energía, la diferencia de energía E es radiada como un fotón de frecuencia ν , en base a la relación:

$$\mu = \frac{\Delta E}{h}$$

Donde:

h = Constante de Planck.

5.1.3 Fundamentos de la espectroscopía de rayos x

Los rayos x son un tipo de radiación electromagnética con intervalo de energía de 0.25 a 125 Kev; forman parte del espectro electromagnético al igual que las ondas de radio y de luz, todas estas radiaciones son originadas por el movimiento del campo electromagnético que rodea a una partícula cargada, en donde la oscilación de la partícula provoca diferentes velocidades en el movimiento de este campo, cada uno de estos tipos de radiaciones corresponden a diferentes valores de velocidad del campo electromagnético^(25,37).

Después de su descubrimiento, Röntgen resumió sus propiedades en los siguientes puntos:

- 1.- Los rayos x se producen cuando los rayos catódicos golpean una superficie sólida, tal como el ánodo del tubo de rayos catódicos.
- 2.- No son desviados por campos magnéticos, por lo tanto no poseen carga eléctrica.
- 3.- Al pasar por un gas aumentan la conductividad de éste.
- 4.- Los elementos ligeros son más permeables a ellos que los elementos pesados.

5.- Las emulsiones fotográficas son muy sensibles a ellos.

6.- No sufren refracción al pasar por la materia.

La primeras aplicaciones de los rayos x datan de 1896 (un mes después de su descubrimiento) en el área de la medicina^(37,51).

La producción de rayos x incluye: a) rayos x característicos y b) rayos x del continuo.

a).- **Rayos x característicos.** Estos tienen su origen en la transición de un electrón de un orbital a otro, y el proceso se realiza en 2 etapas, como se describe a continuación:

1.- Etapa de ionización o excitación; requiere de un agente excitador, el cual puede ser una partícula cargada (protón, electrón, ion) o un fotón; en el caso de un protón, éste llega hasta el electrón de la capa más interna y lo expulsa originando una vacancia, que inmediatamente será ocupada por otro electrón de un nivel superior, este proceso de producción y llenado de vacancias ocurre en aproximadamente 1×10^{-15} s^(26,56). La vacancia producida se logra por la interacción del protón con el electrón; el protón incidente deberá tener una energía mayor o igual a la energía de amarre del electrón, es decir a la energía que lo mantiene unido al núcleo.

2.- Etapa de emisión o desexcitación: Esta toma lugar cuando el átomo emite un fotón para recuperar su estado energético. La energía del fotón emitido es característica para cada elemento y su valor corresponde a la diferencia entre la energía de la capa superior y la energía de la capa en donde ocurre la vacancia. El fotón emitido corresponde a un fotón de rayos x.

Este proceso de excitación, vacancia originada y desexcitación del átomo, es presentado en las figuras 2, 3 y 4.

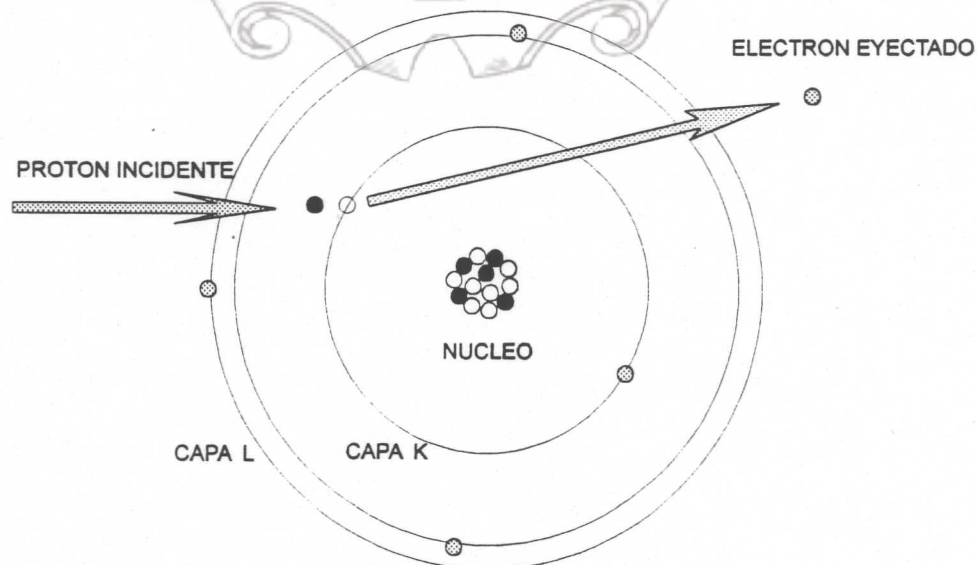


Figura 2.- Etapa de ionización del átomo.

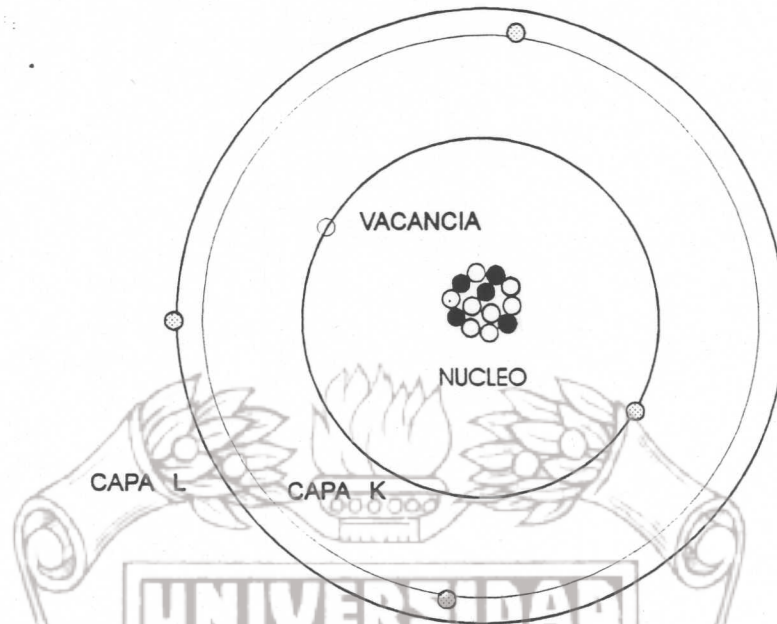


Figura 3.- Vacancia creada en el átomo.

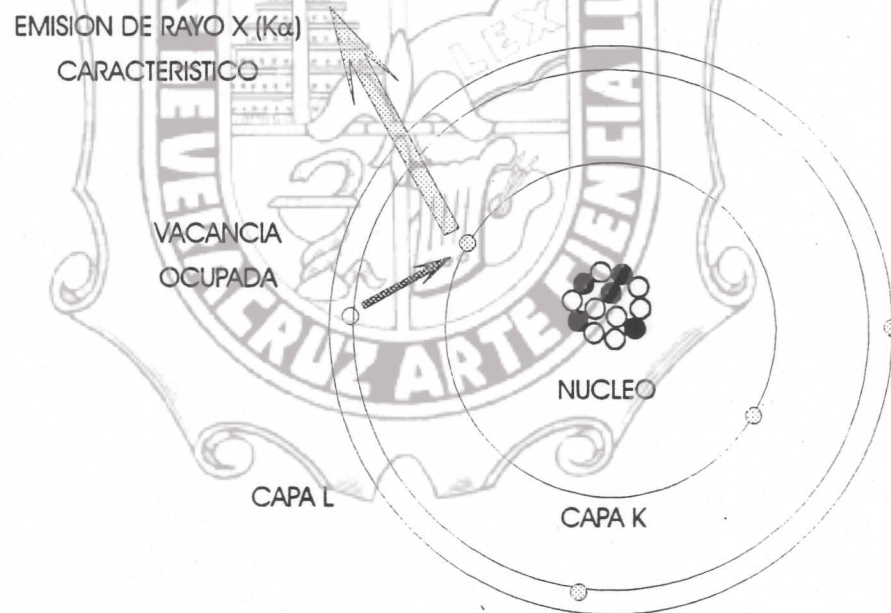


Figura 4.- Etapa de emisión del átomo.

Las transiciones originadas en estos procesos, pueden ser de un nivel a otro, si ocurren hacia la capa K; las líneas de rayos x producidas son llamadas series K, cuando ocurren hacia la capa L las líneas son llamadas series L, y así sucesivamente. Si la vacancia en la capa K es llenada por un electrón que proviene de la capa L, la radiación correspondiente recibe el nombre de $K\alpha$; si el electrón proviene de la capa M la radiación es llamada $K\beta$, ambas tienen una estructura fina, las posibles transiciones y el origen de estas series se pueden observar en la figura 5.

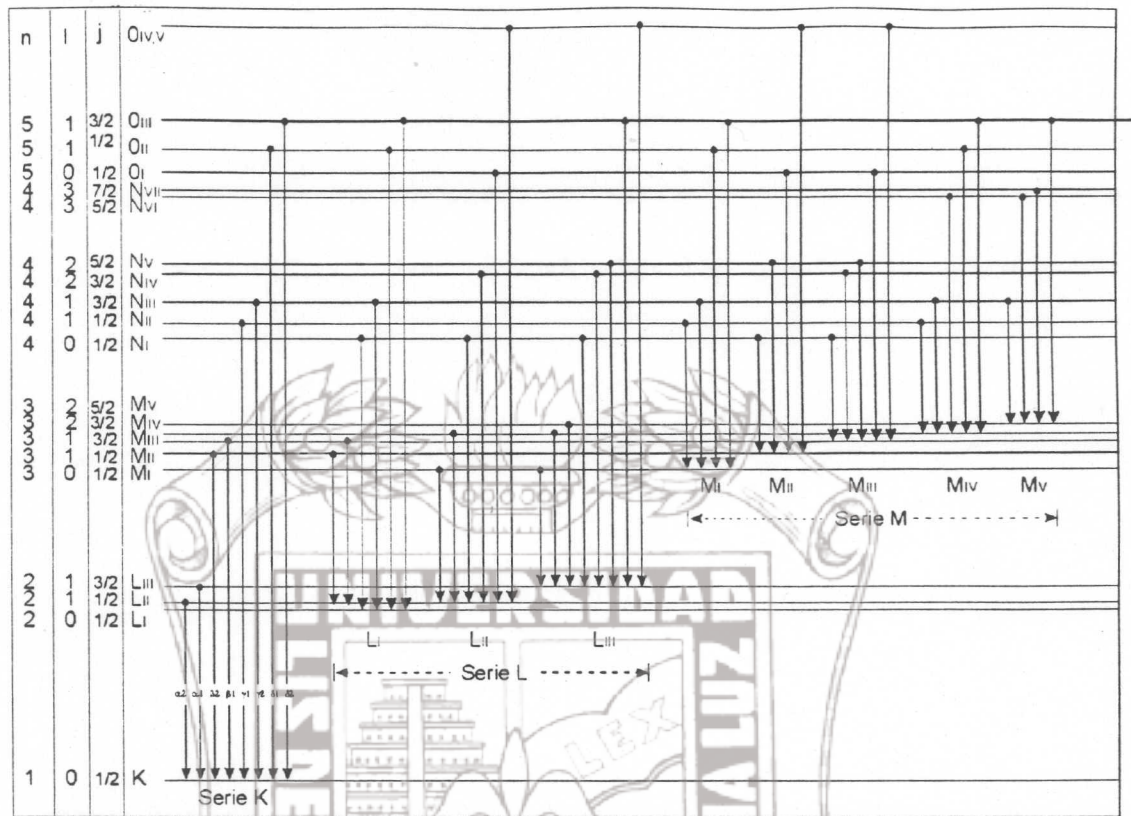


Figura 5.- Diagrama de series espectrales.

b).- **Rayos x del continuo.** Los rayos x del continuo o mejor conocidos como radiación continua o BREMSSTRAHLUNG, es la radiación electromagnética que se produce cuando una partícula cargada se acelera o desacelera. Una contribución importante a este bremsstrahlung, es aquella que se produce por los electrones secundarios, originados al crearse una vacancia en el átomo, los cuales sufren un cambio en su aceleración a su paso por la matriz, otra contribución no menos importante es aquella que se produce debida al proyectil (protón), el cual sufre una deflexión al pasar cerca del núcleo del átomo.^(24,53,56)

5.2.- Metodología PIXE

5.2.1.- Fundamento físico de la técnica y excitación atómica

La técnica PIXE se basa en hacer incidir un haz de protones sobre un blanco, donde se llevarán a cabo los procesos de ionización y emisión en sus átomos, tal como se detalló en punto 5.1.3. Y es el principio físico en el cual se basa la técnica.

Una vez lograda la etapa de ionización o excitación, en la siguiente etapa, o sea la de emisión o desexcitación se produce el rayo x característico, el cual es registrado por un detector de energía dispersiva, y es procesado por todo un sistema electrónico acoplado a éste, hasta obtener la señal correspondiente a cada elemento (pico) en un multicanal.

Un proceso atómico interno que reduce la producción de rayos x, se presenta cuando creada una vacancia en la capa K, al ser llenada, la energía liberada en forma de rayo x ioniza un electrón en la capa inmediata superior L, este electrón se conoce como electrón auger. El factor que mide el número de rayos x emitidos con respecto al número de vacancias primarias creadas se conoce como la razón de fluorescencia de rayos x, la figura 6 ilustra este proceso⁽⁵⁶⁾.



Figura 6.- Representación del efecto auger.

Para un espectro típico de PIXE, como el que se muestra en la figura 7, las líneas de energía de los elementos presentes en la muestra, se encuentran superpuestas en un fondo continuo (BREMSSTRAHLUNG), señalado por la línea continua, que se puede dividir en dos regiones: la región I, que es la más significativa, muestra el bremsstrahlung por electrones secundarios que se producen al interaccionar el proyectil con el átomo y crear una vacancia, esta radiación de fondo es obtenida al deflectarse los electrones debido al campo coulombiano que se establece con los electrones de otros átomos presentes, así como por las diferentes colisiones que sufren dentro de la matriz. La región II presenta el bremsstrahlung producido por el proyectil a su paso por la matriz. Ambas regiones se indican con la línea punteada.

La región I disminuye si el blanco se reduce en su espesor, logrando que los electrones secundarios salgan sin producir radiación. La región II se ve disminuida si la energía del proyectil aumenta.

Un fondo continuo alto constituye un factor que reduce la sensibilidad de la técnica, ya que dicho fondo puede enmascarar elementos en bajas concentraciones, y por otro lado pueden encontrarse resultados de concentraciones no representativas de los contenidos elementales, por calcular áreas reducidas de dicho fondo.

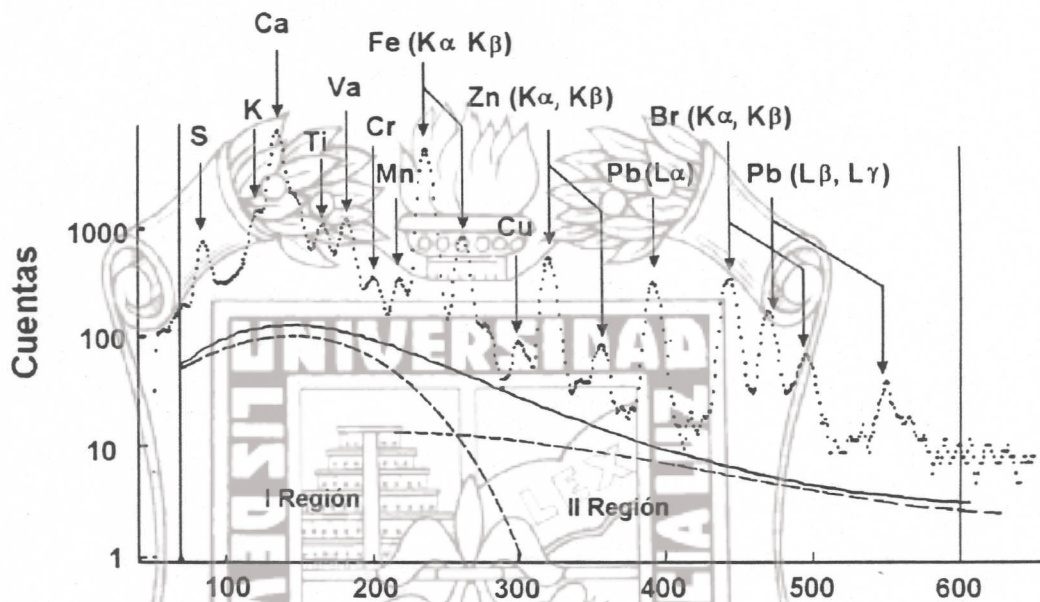


Figura 7.- Espectro característico obtenido por PIXE.

5.2.2.- Alcances y aplicaciones en diversas áreas

De lo anterior se concluye que la técnica de espectroscopía de rayos x por partícula cargada, es una técnica excelente de análisis elemental, cuyas características pueden resumirse como a continuación se enumeran.

- 1.- No destructiva.
- 2.- El material a analizar se puede presentar en sus tres estados físicos.
- 3.- Analítica multielemental.
- 4.- Puede detectar trazas de elementos.
- 5.- Requiere poca cantidad de muestra.

6.- El análisis es simple por la relativa simplicidad del espectro de rayos x.⁽¹¹⁾

En la aplicación de esta técnica para realizar investigaciones en contaminación atmosférica se procede como se indica a continuación:

- 1.- Colección de muestras.
- 2.- Bombardeo o Irradiación de las mismas.
- 3.- Análisis de resultados.

La técnica PIXE por sí misma ha sido instalada en instituciones tales como: Universidad de Lund de Suecia, Universidad de California de los E.U.A., Universidad Estatal de Florida, Universidad de Guelph de Canadá, Universidad de Waseda de Japón, Instituto de Física Nuclear de Moscú, etc. En nuestro país se realiza en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), para contribuir a estudios referentes a la calidad del aire, desde 1986 hasta la fecha.

Esta técnica tiene la capacidad de analizar 23 elementos químicos presentes en forma particulada en aerosoles atmosféricos, en el orden de trazas, del Al al Pb simultáneamente^(2,3,30,31,32).

En cuanto a la detección de rayos x, el detector que requiere PIXE, es insensible a los rayos x de energía inferior a 1 KeV, energías que corresponden a elementos muy ligeros, con Z menores al número atómico del Na, por lo que éstos, no son susceptibles de ser analizados; sin embargo la sensibilidad del detector usado es suficiente para detectar rayos x de energía en el intervalo de 1.487 a 23.174 KeV. En tales condiciones, se detectan rayos x de las líneas K para los elementos del Al al Cd, pero a partir del Cd las líneas K son poco intensas, y de gran energía, por lo que se empiezan a detectar las líneas L como por ejemplo las del Pb.

En este trabajo el límite mínimo de detección alcanzado fue del orden de 5ng. para algunos elementos en un conjunto de 11.

Como un ejemplo de la alta sensibilidad de esta técnica, cabe mencionar que en estudios de composición de agua marina se han logrado detectar de 10 a 15 elementos con límites mínimos de 0.1 a 1.0 ng. para una muestra de 1 litro, aproximadamente concentraciones de 1ppb.

La técnica también se ha aplicado para la demostración de la autenticidad de documentos antiguos y piezas arqueológicas, composición de pigmentos en lienzos, y en el área de medicina se han determinado por PIXE concentraciones de elementos en sangre⁽³¹⁾. Estos son algunos ejemplos de las aplicaciones de la técnica, la cual figura por su alta sensibilidad y su característica de no ser destructiva, principalmente.

5.3 Instrumentación y equipo

5.3.1 Colectores de partículas

Para garantizar la calidad de la caracterización de la materia particulada aerotransportada, se requiere contar con un procedimiento adecuado, tanto de análisis como de colección de muestras (muestreo). Para la colección de partículas suspendidas en el aire, existen colectores que clasifican a estas partículas por sus tamaños o que capturan todos los tamaños de partículas.

Los colectores de tipo SFU (Unidad de Filtros Apilados), permiten la colección de partículas, empleando dos filtros, uno de nuclepore y otro de teflón, que capturan a éstas en tamaños desde $2.5\mu\text{m}$ hasta $10\mu\text{m}$ (PM10) y menores de $2.5\mu\text{m}$. (PM2.5), respectivamente. Otros como los impactores de cascada, se constituyen de una serie de varias etapas, que separa a la materia particulada en diferentes tamaños de acuerdo con el diseño aerodinámico del equipo.

Un colector muy empleado en el monitoreo de partícula suspendida total, es el de altos volúmenes; que colecciona las partículas sobre filtros por succión durante un período de 24 horas^(9,12).

El colector empleado para el presente trabajo es aquel que colecciona partícula suspendida total, llamado también una unidad de filtro integral, el cual es un sistema abierto, con un arreglo muy sencillo que consta de un soporte, en donde se coloca la película nuclepore que retiene a las partículas, una bomba de succión y un medidor de flujo de aire; captura partículas suspendidas de cualquier tamaño.

5.3.2.- Acelerador

Un acelerador es una máquina que genera proyectiles, el tipo de proyectil generado puede ser un protón, deuterón, tritón, partícula alfa, electrones o un ión pesado. Los aceleradores se les puede clasificar en lineales y electrostáticos. Dentro del grupo de electrostáticos, se tiene al acelerador Van de Graaff, MOD.EN que se usó en estos estudios, para realizar la etapa de irradiación de muestras utilizando la técnica PIXE. Este es capaz de acelerar protones, deuterones y tritones a una energía de 12 MeV. Produce un haz de intensidad conocida que al interactuar con la muestra puede ser regulado desde una sala de control. Las partes principales del acelerador son: La fuente de iones, tanque acelerador, imán deflector e imán selector, entre cada una de ellas existen elementos de enfoque y de observación. Comúnmente, cuando se trata de proyectiles acelerados, se manejan los valores de la energía en unidades de electron-volts (eV), o sus múltiplos KeV, MeV, etc.^(8,14,17,28).

Por definición, el eV corresponde al cambio de energía cinética que sufre una partícula de carga en valor absoluto igual a la de un electrón, al pasar por una diferencia de potencial de 1 volt⁽⁹⁾.

5.3.3.- Descripción del sistema PIXE

Una vez que el haz de protones (2.5 MeV) ha sido generado en el acelerador, éste se transporta en vacío a lo largo de la línea para conducirlo hasta la muestra que está situada dentro de la cámara PIXE o de reacción, donde tendrá lugar la emisión de rayos x que serán registrados por el sistema de detección.

La cámara PIXE es a su vez una caja de Faraday, que se mantiene al vacío y en donde se introducen las muestras que serán irradiadas, y están colocadas en una barra vertical que permite el acceso de 10 de ellas. Cada una forma un ángulo de 45° con la trayectoria del haz. La carga eléctrica de los iones incidentes, puede ser colectada mediante un integrador-digitalizador de corriente intensiva^(23,29).

El haz de iones es transportado en vacío a una presión de aproximadamente 10^{-5} Torr, obtenida mediante bombas de difusión, en su camino hacia la cámara donde se encuentra la muestra. El haz es enfocado mediante unos cuadrupolos magnéticos para concentrar su intensidad sobre la muestra. Para lograr la uniformidad del haz, y garantizar una densidad uniforme de la corriente que está incidiendo en la muestra, se cuenta con una lámina dispersora. Con el objeto de integrar la corriente del haz y definir su forma se cuenta con rejillas en la línea antes y después del dispersor. Enseguida se cuenta con un sistema de colimadores colocados justo antes de la muestra, cuya función es definir la sección transversal con la que el haz llegará finalmente a ella. Debido a que la forma geométrica de los colimadores es cilíndrica, la forma de la sección transversal del haz proyectada sobre la muestra será la de una elipse con dimensiones aproximadas de 3mm de eje mayor por 2mm. de eje menor. Para detectar con buena definición a los elementos ligeros, como a los intermedios y pesados, se coloca un absorbedor entre la muestra y el detector. Este es una laminilla de alta pureza con un orificio en su centro, que intercepta a los rayos x producidos en la muestra y se le conoce como "funny filter". La función de este absorbedor es reducir el fondo en la región de baja energía, mediante la atenuación de los rayos x-K de los elementos ligeros, de forma que se pueda obtener un espectro bien definido en la intensidad de picos de baja, intermedia y alta energía^(22,53).

5.3.4.- Detector

Un elemento importante en la espectroscopía de los rayos x es el sistema de detección, esto es, el detector que tiene la función de convertir la radiación que recibe en un pulso electrónico que posteriormente será procesado por otros sistemas hasta entregar la señal para ser analizada. El detector con el que se cuenta para desarrollar la técnica PIXE, es un detector de Si-Li de energía dispersiva para fotones de baja

energía, MOD. EG&G ORTEC, con una resolución de 177eV, a una energía de 5.9KeV medida empleando una fuente de ^{55}Fe , y está colocado a 90\$ con respecto a la trayectoria del haz^(19,20,40).

Una vez que se lleva a cabo la etapa de ionización con la subsecuente emisión de rayos x, éstos se dirigen hacia el detector atravesando una laminilla de berilio que se ubica a la entrada, esta laminilla o ventana permite el paso de rayos x característicos de elementos con números atómicos del 13 al 48 para las líneas K, y del 49 al 98 para las líneas L.

El detector se encuentra construido por un material semiconductor que presenta gran capacidad para absorber la radiación, al llegar ésta al material, se producen cargas libres (e-) con sus respectivas vacancias. Estas cargas libres están sujetas a un potencial eléctrico, cuyo efecto será producir una corriente eléctrica positiva o negativa que puede ser medida y tratada como un pulso de carga, cuya amplitud o intensidad es proporcional a la energía de la partícula incidente⁽⁵⁶⁾.

El detector opera a una temperatura de aproximadamente 80°K^(31,37), lo cual evita la producción de cargas por excitación térmica. La corriente producida constituye la señal que es procesada por el preamplificador y el amplificador antes de llegar al multicanal. Un factor muy importante en la detección es el porcentaje de tiempo muerto (%dt), el cual representa el tiempo que emplea el sistema en procesar totalmente un pulso, por lo que durante ese tiempo, el sistema no admitirá pulsos para procesar. Lo anterior se puede definir como la probabilidad que tiene un pulso de no ser procesado.

5.3.5.- Preamplificador, amplificador y multicanal

Un análisis de rayos x incluye el registro de la radiación en el sistema de detección durante el bombardeo de la muestra, y el procesamiento de datos en el analizador multicanal que permitirá identificar a cada pico con un elemento dado e integrar las cuentas de su área, parámetro a partir del cual se calculará la concentración del elemento.

La señal obtenida en el detector se procesa en el orden indicado y en diferentes aparatos^(18,56) como se explica a continuación:

Preamplificador.- La función principal del preamplificador es la de integrar el pulso de carga producido en el detector y convertirlo en una señal de voltaje, tal que este sea proporcional a la energía depositada en el detector. Otra función es la de mantener el ruido electrónico a un nivel muy bajo, de manera que no interfiera con la señal.

Amplificador.- El amplificador se puede considerar como un procesador de pulsos, éste se encarga de amplificar las señales provenientes del preamplificador y de

acondicionarlas para el registro y almacenamiento en un analizador multicanal. Tanto el amplificador, como el preamplificador deben mantener la linealidad de la amplitud del pulso con la energía depositada en el detector.

Multicanal.- Para la técnica PIXE, se usa un analizador multicanal. Este es un instrumento que registra el número de señales o pulsos que ocurren, de acuerdo a la altura o intensidad de ellos. Estos pulsos se representan en una gráfica, donde en el eje horizontal se indica la altura del pulso, y en el eje vertical el número de pulsos de esa altura.

Para este multicanal nuclear las señales de entrada usualmente provienen de un detector y la altura del pulso es proporcional a la energía.



6

Atmósfera y contaminantes**6.1.- Descripción y composición normal de la atmósfera**

La atmósfera es una capa gaseosa que rodea la tierra, cuya estructura varía considerablemente según la distancia que separa a sus diversas capas de la superficie terrestre, ver figura 8. Su densidad y presión disminuye a medida que aumenta la elevación.

Para su estudio se divide en las siguientes zonas⁽²¹⁾:

Tropósfera

Estratósfera

Ionósfera

Exósfera

Tropósfera.- Es la zona en contacto con el suelo, su altura se extiende hasta los 10 Km con respecto al nivel del mar. En ella se desarrolla la vida y casi todos los principales meteoros como las nubes, la lluvia, la nieve, los vientos, etc. El aire es la mezcla de gases que se encuentra en esta zona, su temperatura desciende con la elevación.

Estratósfera.- El paso de la tropósfera a la estratósfera no se produce gradualmente, sino con brusquedad, ambas partes se encuentran separadas por una superficie; a la cual se le llama tropopausa y llega a medir hasta 10 Km. La estratósfera llega a medir desde 10 hasta 60 Km.

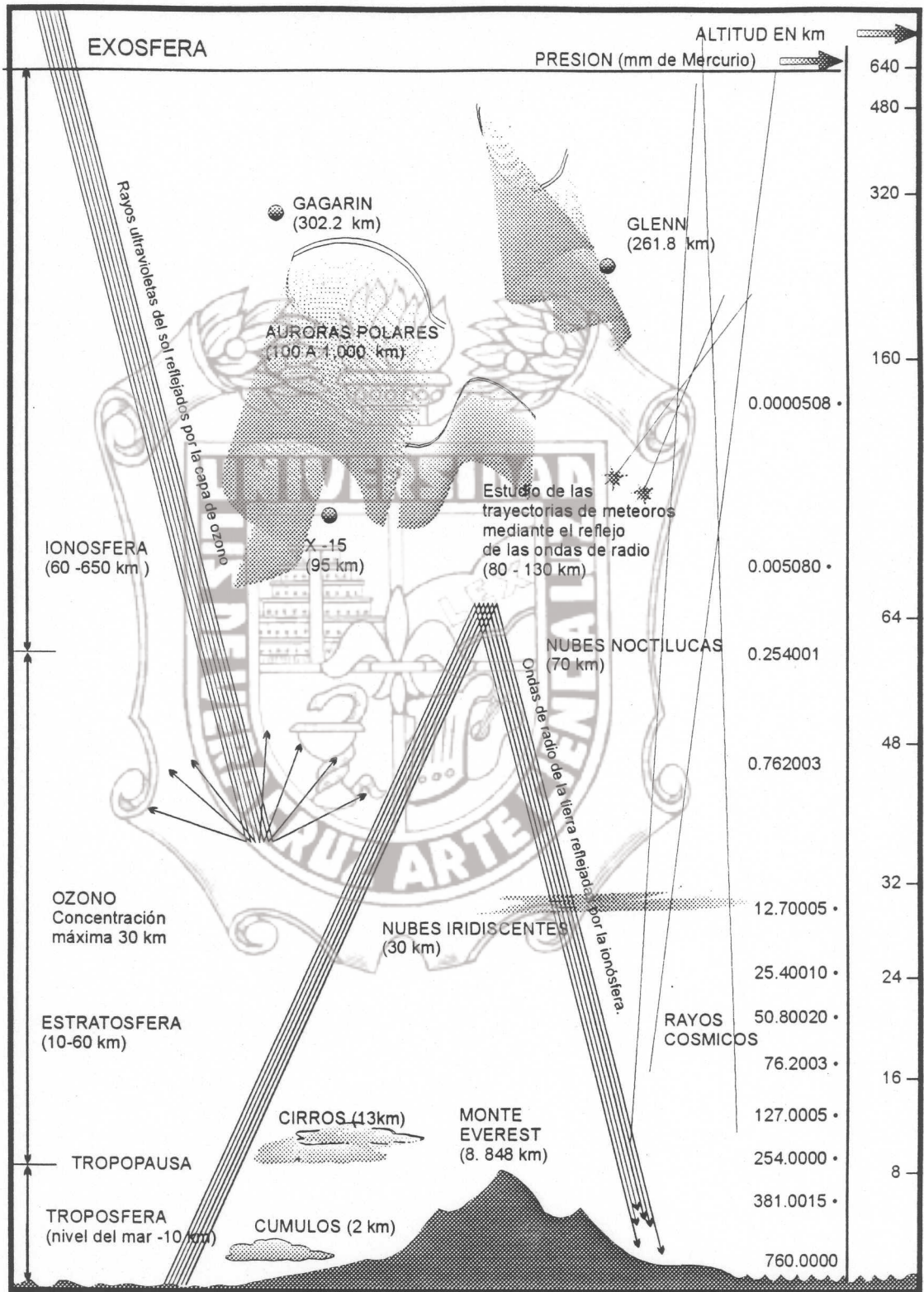


Figura 8.- Atmósfera y capas que la integran.

Ionósfera.- Esta zona se extiende desde los 60 hasta 650 Km aproximadamente; a estas alturas su composición fisicoquímica se altera debido a la radiación solar que incide sobre los gases provocando su ionización. Hasta los 250 Km su composición es muy rica en óxido nítrico y nitrógeno molecular.

Exósfera.- Es la capa exterior de la atmósfera, y algunas veces es considerada como la capa superior de la ionósfera. Se extiende por arriba de ésta, es decir desde 650 Km, hasta varios miles de kilómetros de la superficie terrestre, confundándose con el espacio interestelar.

La capa de ozono natural se encuentra inmersa en todas las capas, pero se concentra principalmente a unos 30 Km de altura, por lo tanto se puede considerar como una subcapa dentro de la estratósfera, llegando a medir hasta 10 Km.

Debido a las características de las capas que componen la atmósfera, mencionadas con anterioridad, la tropósfera es la más conveniente para plantear, investigar y estudiar el tema de los contaminantes atmosféricos, los cuales únicamente pueden ser determinados teniendo como referencia la composición normal del aire (no contaminado), que fue establecida inicialmente por Henry Cavendish en 1780, y que posteriormente en el siglo XIX Rayleigh y Ramsay también contribuyeron, de tal manera que se pudo llegar a la composición actual. Las composiciones en base seca y en base húmeda se presentan en las tablas 2 y 3 respectivamente^(34,44,55).

TABLA 2
Composición normal del aire, base seca

Componente	ppm	$\mu\text{g m}^{-3}$
Nitrógeno	780900.00	8.95×10^8
Oxígeno	209400.00	2.74×10^8
Agua	--	--
Argón	9300.00	1.52×10^7
Dióxido de Carbono	315.00	5.67×10^5
Neón	18.00	1.49×10^4
Helio	5.20	8.50×10^2
Metano	1.00-1.20	$6.56-7.87 \times 10^2$
Kriptón	1.00	3.43×10^3
Oxido nitroso	0.50	9.00×10^2
Hidrógeno	0.50	4.13×10^1
Xenón	0.08	4.29×10^2
Vapores orgánicos	0.02	--

TABLA 3
Composición normal del aire, base húmeda

Componente	ppm	$\mu\text{g m}^{-3}$
Nitrógeno	756500.00	8.67×10^8
Oxígeno	202900.00	2.65×10^8
Agua	31200.00	2.30×10^7
Argón	9000.00	1.47×10^7
Dióxido de Carbono	305.00	5.49×10^5
Neón	17.40	1.44×10^4
Helio	5.00	8.25×10^2
Metano	0.97-1.16	$6.35-7.63 \times 10^2$
Kriptón	0.97	3.32×10^3
Oxido nitroso	0.49	8.73×10^2
Hidrógeno	0.49	4.00×10^1
Xenón	0.08	4.17×10^2
Vapores orgánicos	0.02	--

6.2.- Contaminantes atmosféricos

Recibe el nombre de contaminante atmosférico, cualquier sustancia química que se encuentre en concentraciones fuera de los niveles normales y con un tiempo de residencia en la atmósfera que ocasione un daño o deterioro en la salud de cualquier organismo vivo.

Para poder definir a un contaminante se toma en cuenta la composición normal de la atmósfera ya sea en base seca o en base húmeda, tal como ya se ha descrito.

A los contaminantes atmosféricos se les puede clasificar de muchas formas. En base a su naturaleza se les clasifica en primarios y secundarios siendo los primarios, aquellos que se encuentran en forma original en que fueron emitidos por sus fuentes, los secundarios son aquellos que se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas entre los contaminantes primarios y las especies químicas normalmente encontradas en la atmósfera. La tabla 4 presenta esta clasificación⁽³⁴⁾.

TABLA 4
Clasificación de contaminantes en función de sus especies primarias y secundarias

Clase	Contaminantes primarios	Contaminantes secundarios
Compuestos del azufre	SO ₂ , H ₂ S	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , MSO ₄
Compuestos orgánicos	compuestos del C ₁ -C ₅	Cetonas, aldehidos, ácidos
Compuestos del nitrógeno	NO, NH ₃	NO ₂ , MNO ₃
Oxidos de carbono	CO, CO ₂	
Halógenos	HCl, HF	

En general se clasifica a los contaminantes en base a su especie química en los siguientes grupos:

- 1.- Materia particulada o partículas
- 2.- Compuestos del azufre
- 3.- Compuestos orgánicos
- 4.- Compuestos nitrogenados
- 5.- Monóxido de carbono
- 6.- Compuestos halogenados
- 7.- Compuestos radiactivos

De estos tipos de contaminantes, aquella a la que se refiere esta investigación, es la "materia particulada" o "partículas", por lo que la información se amplía para esta especie.

6.3.- Contaminación por partículas suspendidas

Generalidades

En el área de las ciencias ambientales, el término "materia particulada" o "partículas", se refiere a cualquier material sólido o líquido, disperso en un medio gaseoso, en este caso aire; con un tamaño mayor que una simple molécula (0.0002 m) pero menor que 0.5mm. Para evaluar la calidad del aire, las partículas de interés son aquellas que se logran mantener en suspensión en la atmósfera con un tiempo de vida relativamente

largo, llamado tiempo de residencia. El tiempo de residencia depende principalmente de su tamaño,^(7,11,12,34) siendo:

a).- Para partículas menores de $0.1\mu\text{m}$, tiempos de residencia muy largos, ya que logran permanecer en suspensión principalmente por sus fuerzas intermoleculares grandes, que las mantienen interaccionando y flotando en el aire.

b).- Las partículas con diámetros entre 0.1 y $20\mu\text{m}$ tienen una capacidad de sedimentación pequeña comparada con la del viento que las arrastra, por lo tanto su tiempo de permanencia también es considerable.

c).- Para las partículas con un diámetro mayor de $20\mu\text{m}$, su tiempo de permanencia es de unos cuantos segundos, ya que por su tamaño se depositan rápidamente por gravedad.

Propiedades:

Las propiedades físicas^(12,35) que se considera que influyen en el movimiento, efectos en la salud y tiempo de residencia de las partículas, se describen a continuación:

a).- Superficie: Para una partícula esférica, la superficie varía directamente con el cuadrado de su diámetro. Las partículas pequeñas pueden participar en reacciones como adsorción química, o como catalizadores con gases reactivos generando compuestos que pueden ser retenidos por la atmósfera.

b).- Forma: La forma de la partícula afecta el movimiento aerodinámico, su área superficial y sus probabilidades de deposición. La forma puede ser muy diversa, irregular, esférica, cúbica, en forma de laminilla, elipsoidal, etc. pero la esférica es la que más ha sido utilizada para su estudio.

c).- Densidad: La densidad influye en la velocidad de la partícula afectada por fuerzas gravitacionales, la velocidad se incrementa en razón directa de la raíz cuadrada de la densidad.

d).- Diámetro Aerodinámico: Es determinado por el tamaño de la partícula, su densidad y un factor de forma. El diámetro aerodinámico influye en las propiedades de movimiento y en las propiedades ópticas.

e).- Propiedades de Movimiento: Las partículas con tamaños menores de $0.1\mu\text{m}$ sufren movimiento al azar o movimiento Browniano, originado por colisiones entre moléculas individuales. Las mayores de $1\mu\text{m}$ sus movimientos son relativos con respecto al movimiento del aire que las acarrea. Las partículas de más de $20\mu\text{m}$ tienen movimientos regidos por la gravedad.

f).- Propiedades Ópticas: Las más significativas son para las partículas menores de $2.5\mu\text{m}$, las cuales son responsables de la reducción de visibilidad. Para las menores de $0.1\mu\text{m}$ por su tamaño son lo suficientemente pequeñas para seguir las leyes de la dispersión de la luz al igual que las moléculas, este efecto es conocido como dispersión de Rayleigh y es un factor importante en la reducción de la visibilidad.

Terminología

Es importante dejar definidos algunos términos relacionados al área de la contaminación atmosférica^(12,34,42,45), en base a la materia particulada.

Aerosol.- Una dispersión de partículas microscópicas sólidas o líquidas en un medio gaseoso.

Materia particulada.- Cualquier material, en estado sólido o líquido que se encuentre disperso en el aire atmosférico

Partícula.- Masa discreta de materia sólida o líquida.

Tipos de aerosoles más comunes:

Polvo.- Es un aerosol formado por subdivisión mecánica de un material, en partículas finas, con la misma composición. Estas partículas son sólidas con diámetros mayores de $1\mu\text{m}$. Se generan por operaciones como triturado, molido, excavado y dinamitado.

Humo.- Es un aerosol de partículas sólidas muy pequeñas menores de $0.1\mu\text{m}$. Se forman generalmente por condensación de vapores generados a elevadas temperaturas por procesos como combustión o sublimación. Su composición puede ser idéntica al material procesado o pueden estar compuestas por un producto de oxidación.

Bruma.- Es un aerosol de partículas líquidas en intervalos de 2 hasta 50 μm . Se produce por procesos mecánicos, ya sea por atomización, nebulización, burbujeo y dispersión, o por condensación.

Niebla.- Es un aerosol, formado por partículas líquidas de tamaños mayores de $1\mu\text{m}$, se forma por condensación a humedades relativamente altas.

Smog.- Es un término comúnmente empleado para nombrar a un aerosol formado por humo y niebla.

Núcleo de Aitken o de Condensación.- Partículas atmosféricas muy pequeñas, generalmente menores de $0.1\mu\text{m}$ formadas por procesos de combustión y por reacciones químicas de gases

Clasificación

La clasificación de las partículas de interés que se mantienen suspendidas en el aire es en base a su tamaño, se consideran 3 grupos, partículas suspendidas totales (PST), partículas gruesas (PM₁₀) y partículas finas (PM_{2.5}).

PST (Partícula suspendida total).- Es el indicador que se ha utilizado en México para caracterizar a las partículas en la atmósfera, comprende a todos los tamaños que se encuentren en el aire. Las mayores de 10µm no logran penetrar más allá de la nariz, por lo que se quedan atrapadas en los filtros nasales, sin poder afectar al resto del sistema respiratorio.

PM₁₀.- Subconjunto de la partícula suspendida total (PST) que comprende a aquellas partículas con tamaños entre 2.5µm y 10µm. Debido al intervalo de tamaño que presentan son capaces de provocar efectos en la salud. También se les conoce como partícula gruesa.

PM_{2.5}.- Es la clase de partículas con diámetros menores de 2.5µm y que no se emiten directamente al aire, sino que se forman en la atmósfera como producto de las reacciones químicas, se le considera como un contaminante secundario. Estas partículas se clasifican en base a los procesos de reducción de visibilidad que pueden generar, constituyen el grupo de partículas que ocasionan graves efectos en la salud, ya que pueden penetrar por el sistema respiratorio y depositarse en órganos vitales del ser humano. También se le conoce como partícula fina.

La distribución de las partículas en por ciento en base a su tamaño es similar para casi todas las atmósferas contaminadas, la tabla 5 presenta esta distribución.

Intervalo de diámetro (µm)	Diámetro promedio (µm)	% en volumen
10 - 30	20.00	27
5 - 10	7.50	53
3 - 5	4.00	12
1 - 3	2.00	5
0.5 - 1	0.75	2
0 - 0.5	0.25	1

Otra clasificación de las partículas es igualmente parecida a aquella dada para los contaminantes en general, por lo tanto se tienen también a las primarias y las secundarias. Las primarias son aquellas que se emiten directamente de los procesos generados en la tierra. Las secundarias son aquellas que se forman por procesos químicos en la atmósfera, y tienen por lo general tamaños menores de $2.5\mu\text{m}$ ^(11,12,13).

Origen

El origen de las partículas suspendidas totales, se atribuye a los procesos de combustión, calentamiento, producción y manejo de materiales pulverizados⁽⁴⁷⁾.

En el caso de la zona metropolitana de la ciudad de México, la información del origen de las partículas suspendidas totales se proporciona de acuerdo al volumen de emisión. Se enlistan enseguida en orden decreciente de emisión los siguientes vectores más importantes:

- Suelos
- Industria de transformación
- Transporte
- Servicios (quema de residuos, combustión residencial, etc.)

Los tipos de fuentes de emisión para las partículas suspendidas totales, en base a su clasificación de primarias y secundarias son:

Para las partículas primarias, las fuentes son de tipo antropogénico y natural, se destacan entre las fuentes naturales, las emisiones volcánicas y la erosión del suelo contribuyendo con aproximadamente un 90%, la suspensión de polvos provenientes de áreas pavimentadas y sin pavimentar es también otra fuente de origen natural. Dentro de las fuentes antropogénicas se encuentra la industria, el transporte y los servicios, siendo los tipos de fuentes industriales: industria química y petroquímica, generación de energía eléctrica, metalurgia, productos alimenticios, industria del vestido, minerales metálicos y no metálicos y madera y sus derivados. Estos tipos de industrias se caracterizan por tener para sus procesos; equipo de calderas, molinos, incineradores, reactores de oxidación, pulverizadores para minerales y hornos de calcinación, acero, cubilote, coque y ferroaleación. La contribución del transporte, comprende a todos los tipos de vehículos de transporte terrestre, principalmente aquellos que emplean diesel o gasolina plomada como combustible. Y dentro de los servicios, se considera a la combustión residencial, comercial e institucional. La figura 9 muestra gráficamente las distribuciones "X" de estos contribuyentes.

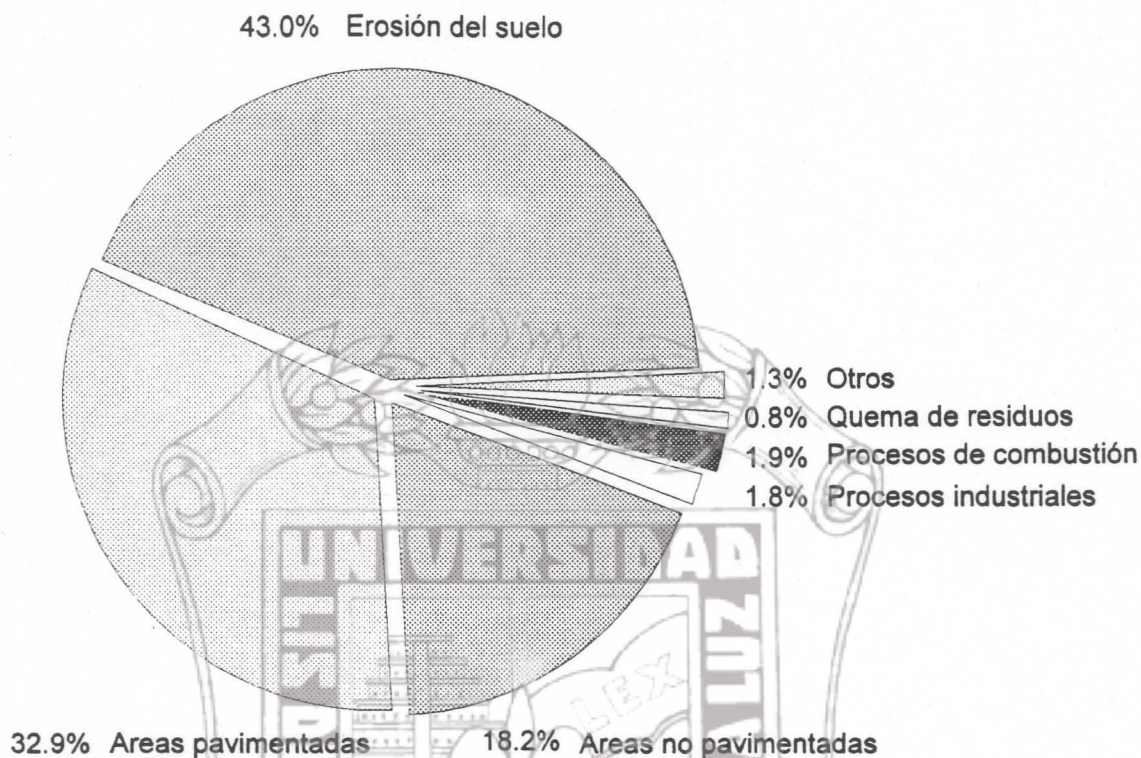


Figura 9.- Distribuciones porcentuales de fuentes de emisión de PST.

Para las partículas secundarias su origen es por reacciones físicas y químicas en la atmósfera, donde la mayoría de los reactantes son emitidos al aire como contaminantes gaseosos^(11,12,13,44).

Composición

Las partículas finas (menores de $2.5\mu\text{m}$) se componen principalmente de sulfatos, nitratos, material carbonáceo, amonio, plomo y otros metales pesados. El material carbonáceo contiene carbón elemental (grafito y hollín) y compuestos orgánicos, que pueden ser hidrocarburos emitidos por combustión más compuestos orgánicos secundarios formados por reacciones fotoquímicas. Estos compuestos orgánicos secundarios se forman por procesos de oxidación de las partículas orgánicas primarias, involucrando en estos procesos al ozono y a los óxidos de nitrógeno. Estos óxidos de nitrógeno por reacciones independientes dan lugar a la formación de ácido nítrico, que a su vez genera partículas de nitrato en los modos finos y gruesos.

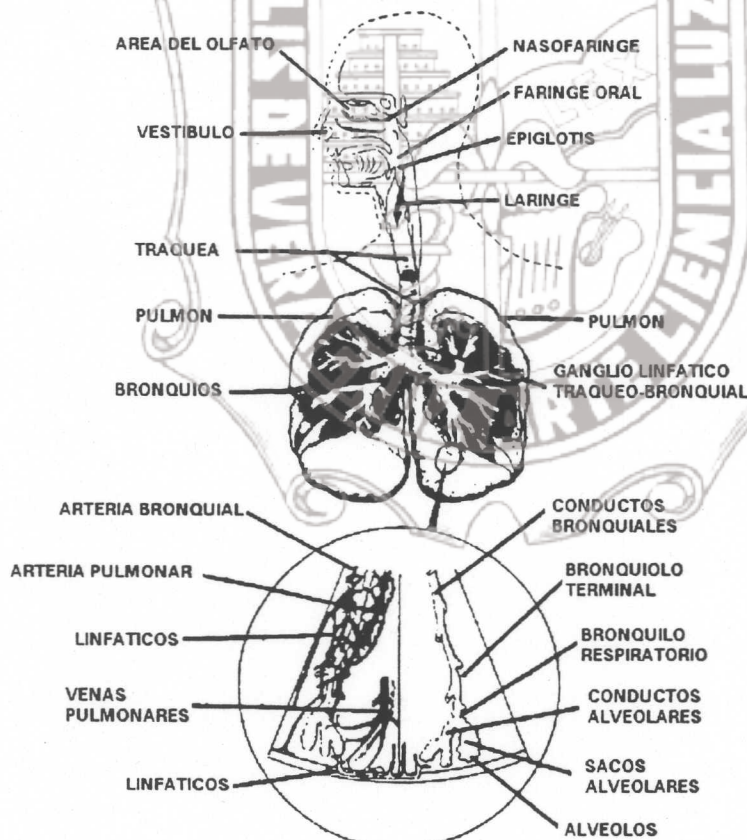
Las partículas gruesas (mayores de $2.5\mu\text{m}$) consisten principalmente de óxidos de: silicio, aluminio, calcio, magnesio y hierro, así como carbonato de sodio y otras sales; y de material orgánico como polen y esporas^(7,12).

Alteraciones causadas

Efectos en el ser humano:

Visibilidad.- La reducción en la visibilidad es provocada por la dispersión y absorción de la luz originada por las partículas finas principalmente de 0.1 a 2 μm ., compuestas por sulfatos y carbón elemental, y otras especies como nitratos y compuestos orgánicos, para comprender mejor este efecto es conveniente definir el término visibilidad atmosférica, el cual se atribuye a la distancia más lejana a la cual un objeto negro puede verse contra el horizonte del cielo, durante el día^(11,13).

Sistema respiratorio.- Las partículas finas causan reducción en las funciones pulmonares, pudiendo provocar el cáncer de pulmón y muerte prematura (tal es el caso del asbesto), además contribuyen a aumentar las enfermedades respiratorias.



Las partículas de aproximadamente 0.5 μm . pueden depositarse en los bronquios, bronquiolos, sacos y conductos alveolares, y las menores de 0.5 μm . pueden depositarse en conductos más pequeños, bronquiolos respiratorios y alveolos^(1,12,45,50), un esquema del tracto respiratorio humano, como se presenta en la figura 10, permite identificar las zonas que se pueden afectar.

Figura 10.- Esquema del tracto respiratorio humano.

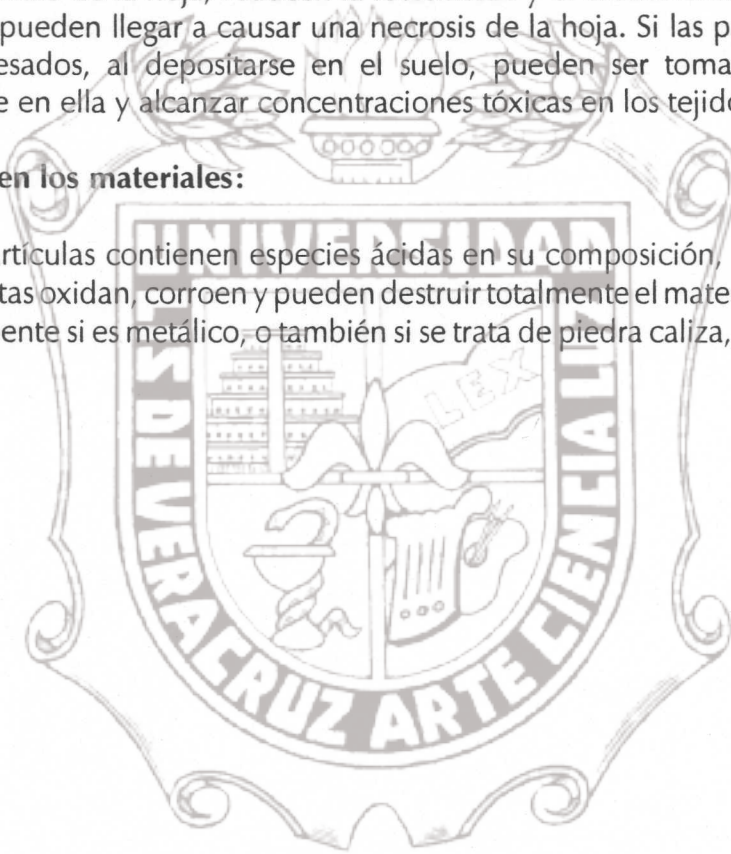
Efectos en otros ecosistemas:

La solubilidad que presenten los componentes de las partículas es un factor determinante en el daño que pueden ocasionar a algunos ecosistemas, ya que esta característica les da movilidad a través de medios acuáticos y terrestres.

Como ejemplo, se puede mencionar que las partículas gruesas depositadas en la superficie de las hojas, reducen el intercambio gaseoso, incrementan la temperatura en la superficie de la hoja, reducen la fotosíntesis y el crecimiento, producen ácidos clorosos y pueden llegar a causar una necrosis de la hoja. Si las partículas contienen metales pesados, al depositarse en el suelo, pueden ser tomadas por la planta, acumularse en ella y alcanzar concentraciones tóxicas en los tejidos de la misma.

Efectos en los materiales:

Si las partículas contienen especies ácidas en su composición, tal como nitratos y sulfatos, éstas oxidan, corroen y pueden destruir totalmente el material de construcción principalmente si es metálico, o también si se trata de piedra caliza, mármol u otros⁽¹²⁾.



7 Desarrollo experimental

7.1 Colección de muestras

Las muestras fueron colectadas un día a la semana en horarios de 7-11 y 11-15 horas durante todo el año de 1990. El sitio de monitoreo se ubicó al noroeste de la Ciudad de México, en la delegación Alvaro Obregón, que representa el 3.07% del área total del Distrito Federal. Su ubicación geográfica se describe con detalle en la figura 11.

La deposición del material colectado es prácticamente uniforme debido a que en el diseño del colector se tomaron en cuenta parámetros relacionados con la aerodinámica del flujo de aire.

Debido a la forma en que se colectan estas muestras, no requieren de ningún tratamiento físico y químico, por lo que se reduce el riesgo de contaminarlas al manipularlas. Esto presenta una ventaja ya que pueden trasladarse directamente del colector a la cámara de irradiación.

El flujo volumétrico de aire succionado para cada muestra fue de 17 l min^{-1} , el colector empleado fue uno de tipo integral, que captura partículas en tamaños de 50m hasta unas cuantas décimas de micrómetro. El análisis por lo tanto reporta concentraciones de partícula suspendida total (PST). Las partículas se depositaron en membranas de policarbonato nucleopore de 1.77 cm^2 de área, tamaño de poro de $0.4 \mu\text{m}$ y 1 mg cm^{-2} de densidad⁽⁴¹⁾.



Figura 11.- Mapa del D. F. que señala la zona de monitoreo.

7.2.- Irradiación de muestras

Las muestras se irradiaron con un haz de protones de 2.5 MeV, con una intensidad de corriente de 5 a 6 nA. El tiempo de irradiación por muestra depende de la cantidad de material acumulado durante la colección por lo que este tiempo es variable.

Una muestra colectada en condiciones atmosféricas favorables, esto es, un día con viento, caluroso y poca actividad humana, acumulará poco material en un período de colección de 12 horas, el cual tendrá que ser irradiado al menos durante 20 a 30 minutos y algunas veces hasta 40 minutos.

Una muestra colectada en pésimas condiciones atmosféricas, es decir, en un día extremadamente frío, sin viento y mucha actividad humana contendrá mucho material en un período de colección de 12 horas y su irradiación no tomará más de 10 a 15 minutos. Para este estudio en particular, el tiempo de irradiación promedio fue de aproximadamente 15 minutos.

7.3 Obtención de datos

Para generar los datos de concentraciones de los elementos presentes en la muestra, se requiere previamente de la construcción de curvas de calibración del sistema, y del manejo de programas de análisis creados para la espectroscopía de rayos x, esta información se detalla a continuación.

7.3.1.- Construcción de curvas de calibración

Curva de calibración de energía y canal:

La identificación de los elementos presentes en una muestra, se lleva a cabo con la ayuda de una curva de energía contra canal construida previamente. En la construcción de esta curva se pueden utilizar fuentes radiactivas calibradas o estándares de elementos espectroscópicamente puros. En este estudio se utilizaron 11 estándares, número suficiente para obtener dicha curva bien definida. Estos fueron irradiados con un tiempo adecuado para obtener un espectro estadísticamente aceptable. En cada uno de los espectros obtenidos de los estándares se localiza el canal que corresponde al centroide del pico y éste se traslada al eje de las abscisas donde se graficarán los datos correspondientes al canal. En el eje de las ordenadas, se graficarán las energías correspondientes a cada estándar las cuales se obtienen de las tablas de energía característica de rayos x que se encuentran en la literatura. La gráfica resultante es una línea recta cuya ecuación es de la forma $y = mx + b$, donde la pendiente m representa la relación entre energía y canal. La curva de energía contra canal, es de orden cero, por lo tanto se obtiene una línea, que se presenta en la figura 12.

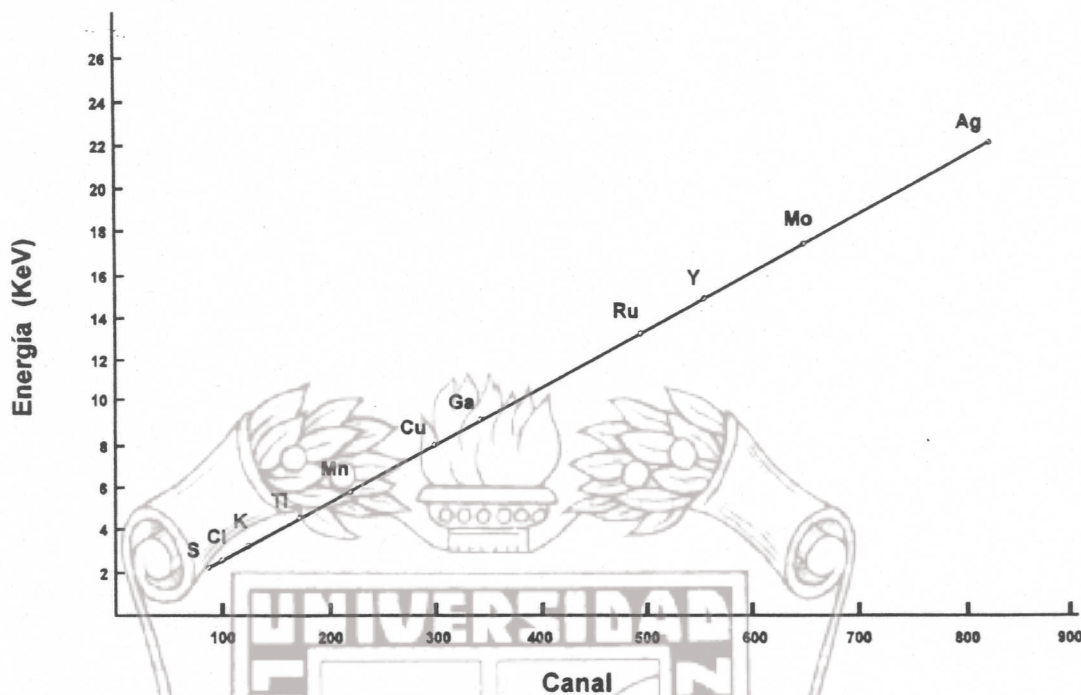


Figura 12.- Curva de calibración de energía y canal.

Esta curva permite, conocido el canal de ubicación de un elemento, predecir su energía o viceversa. Esta se construye usando un grupo seleccionado de elementos estándares de manera que se distribuyan cubriendo la región de interés en Z. En general la muestra no está limitada a contener necesariamente los mismos elementos usados en la construcción de la curva, por lo tanto aquellos que no coincidan se identifican mediante el método de interpolación.

Curva de Sensitividad:

La cuantificación de los elementos presentes en una muestra se lleva a cabo mediante el uso de una curva de calibración o curva de sensibilidad del sistema, que relaciona el área neta de cada línea de rayos x con la cantidad de elemento presente en la muestra. La construcción de dicha curva se realiza irradiando muestras espectroscópicamente puras de concentración conocida (estándares de calibración), para un número cuidadosamente seleccionado de elementos dentro de la región de interés. El elemento o elementos estándares se encuentran contenidos en sustratos de Z baja (C, O, H) como nuclepore o mylar.

La curva se obtiene graficando en la ordenada la producción de rayos x del estándar (Y) por unidad de carga (μC) y por unidad de densidad areal ($\mu\text{g cm}^{-2}$), y graficando en la abscisa el número atómico (Z) del elemento correspondiente. En estudios atmosféricos los elementos que se seleccionan para construir la curva son aquellos cuyo número atómico Z esté comprendido entre 16 y 82. El valor que se aprecia en la ordenada de la curva de calibración de la figura 13 está relacionado como ya se ha

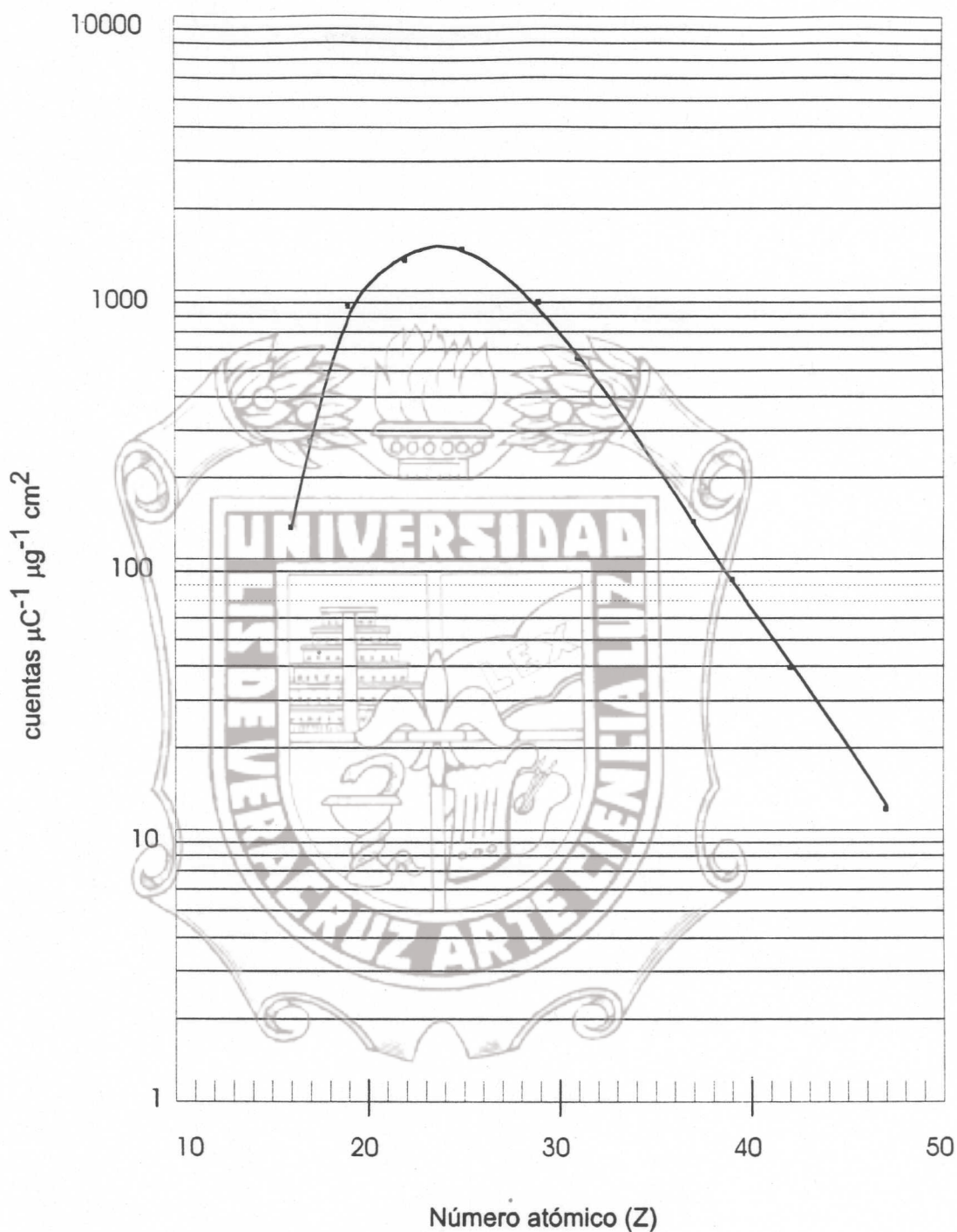


Figura 13.- Curva de sensibilidad del sistema.

dicho con la concentración elemental de la muestra, por lo que la evaluación de dicha concentración es directa en el caso de que el elemento desconocido coincida con el estándar, pero como en general la muestra no está limitada a contener únicamente los elementos estándares, aquellos que contenga y no coincidan se identificarán mediante el método de interpolación. Esto se explica en el punto 7.3.3.⁽⁴⁾

Curva del límite mínimo de detección:

Desde un punto de vista estadístico, para que la radiación característica de un elemento sea detectable, el número de cuentas en un intervalo acotado de energía característica, cuentas en el pico, debe ser más grande que el número de cuentas presentes en el área debidas al fondo generado en los procesos que toman lugar durante la interacción del ion con la muestra.

Al igual que cualquier otra técnica analítica, en PIXE es necesario determinar este límite mínimo de detección (LMD), el cual se define como la cantidad mínima de un elemento que puede ser detectada en una muestra. La definición que establece la IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry)^(51,53), para el límite de detección de cualquier técnica analítica, queda expresado como:

$$N_x \geq 3\sqrt{N_b}$$

Donde:

N_x = Número mínimo de cuentas necesarios para detectar un elemento.

N_b = Número de cuentas o intensidad del fondo.

El término $\sqrt{N_b}$ determina la desviación estándar del número de cuentas del fondo "background", y el 3 es un factor recomendado por la IUPAC para un nivel de significancia del 99.86%, para medidas estadísticas con distribución normal.

Bajo estas condiciones, en la práctica se calcula el LMD como a continuación se describe:

a).- Se irradia el estándar del elemento de interés con una carga dada en un cierto período de tiempo.

b).- Bajo las mismas condiciones experimentales, se irradia un sustrato similar a aquel en que se depositó el estándar.

c).- En el espectro obtenido en a), se determina una región de energía definida por el FWHM (Full Width at Half Maximum) de la línea de rayos x del elemento de interés. En esta región se integra el número de cuentas.

d).- En el espectro del sustrato, obtenido en b), se elige la misma región de interés y se integra el número de cuentas que corresponden al fondo, N_b . Estas permiten calcular el valor N_x a través de la relación matemática expresada anteriormente.

e).- El número de cuentas N_{std} obtenidas para la línea en cuestión es proporcional a la densidad areal del estándar, dada por el fabricante. Por otro lado el número de cuentas N_x corresponde a una densidad areal desconocida.

f).- La densidad areal desconocida se determina mediante una relación de proporcionalidad establecida entre los datos indicados en el inciso e) y sus unidades corresponden a ng cm^{-2} .

En estudios atmosféricos es conveniente expresar este límite en ng m^{-3} . Por lo que se requiere considerar el área del filtro en cm^2 así como el volumen en m^3 de aire colectado a través de este filtro. La figura 14 presenta la gráfica del límite mínimo de detección en ng m^{-3} obtenida para este estudio.

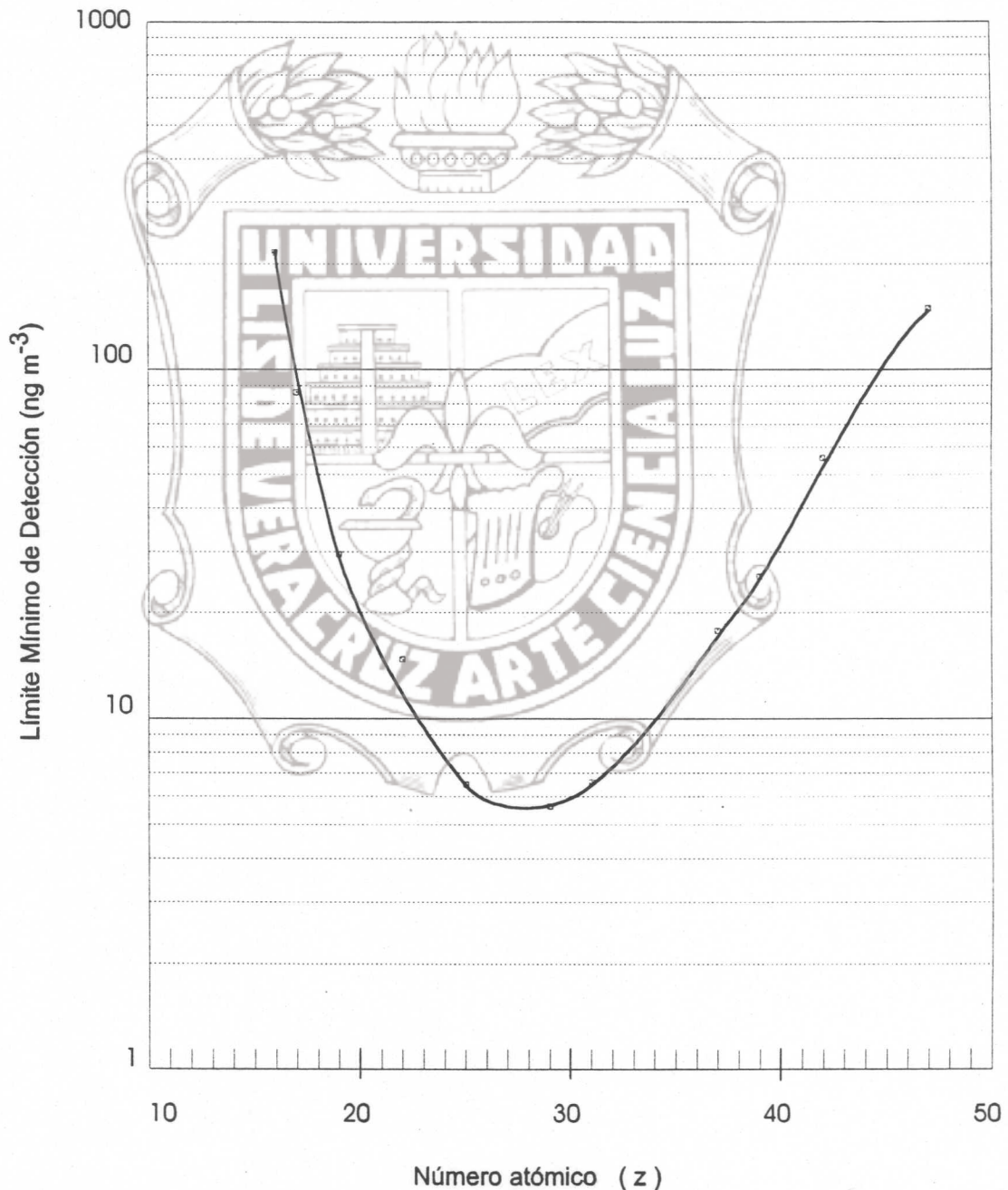


Figura 14.- Curva del Límite Mínimo de Detección (LMD).

7.3.2.- Programas de análisis

Para la evaluación de un espectro de rayos x, se consideran dos aspectos principales, ellos son las líneas características o de energía y el fondo. Existen programas de análisis que consisten en definir una función analítica que describan lo mejor posible la forma del fondo (polinomio de grado n), de tal manera que se realice un ajuste en el espectro total para obtener las líneas espectrales.

El análisis de una línea o pico se desarrolla en tres etapas:

- El fondo se elimina del espectro original, para obtener un espectro transformado.
- Se identifican cada una de las líneas.
- Se determina el área neta de los picos que corresponden a cada elemento identificado.

Para el análisis del contenido elemental de las muestras estudiadas en este trabajo se utilizaron dos programas de cómputo, el MAESTRO II y AXIL. El primero es un programa que combinado con un multicanal permite la colección de un espectro mientras otro se analiza, además cuenta con la propiedad de poder presentar simultáneamente a dos espectros, permitiendo compararlos, por otro lado expande,

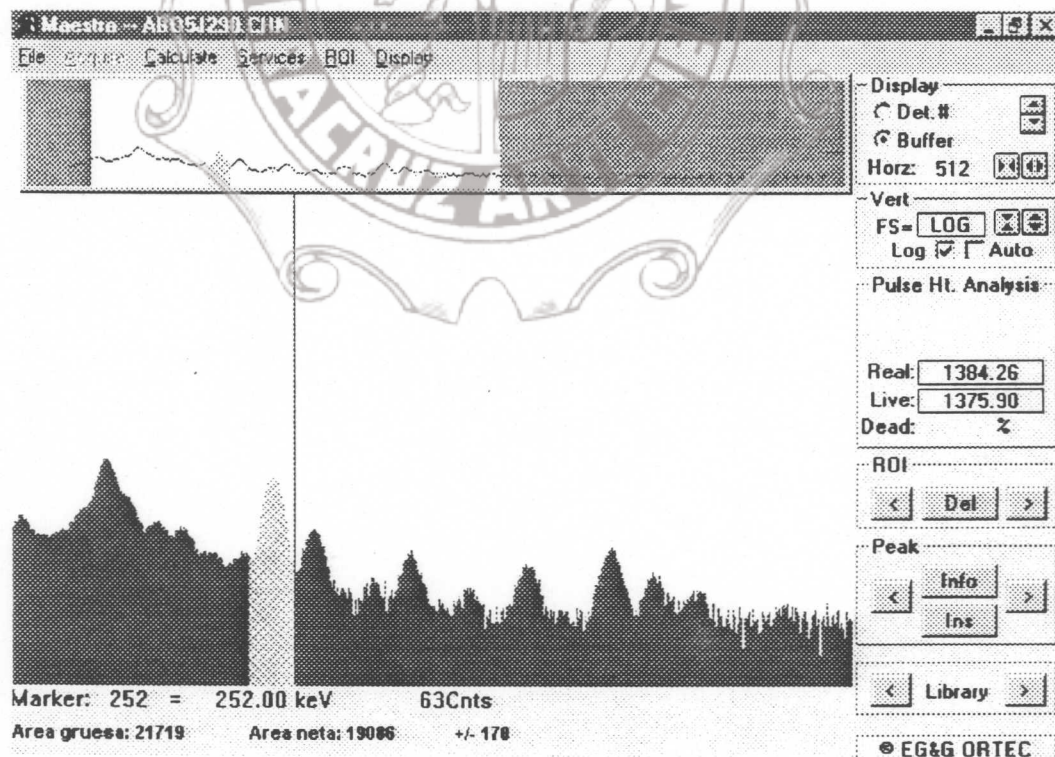


Figura 15.- Espectro ajustado con MAESTRO II.

contrae y desplaza hacia arriba, hacia abajo, hacia la derecha o hacia la izquierda un espectro dado e integra el área bajo la curva de una línea determinada.

La desventaja de este programa es que no realiza una deconvolución para aquellas líneas que se traslapan. Sin embargo, al integrar el área bajo la curva de un pico, dentro de un intervalo dado de canales, proporciona el tiempo muerto del detector, el FWHM, el centroide del pico, el tiempo vivo y el tiempo real, el área neta y el área gruesa. La figura 15 presenta un espectro ajustado con MAESTRO II donde se puede observar el reporte con los datos mencionados anteriormente.

La rutina para obtener el área de una línea característica seleccionada con el programa MAESTRO II consiste en definir la región de interés y elegir esta opción. Si se desea cualquiera de las otras propiedades mencionadas, se elige en el menú de opciones la requerida⁽¹⁸⁾.

El programa AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting: AXIL), ajusta el espectro empleando un método iterativo de mínimos cuadrados no lineal, además tiene la ventaja de deconvolucionar las líneas características que se traslapan⁽⁵²⁾. Las etapas principales en el uso del programa son:

- a).- Proporcionar los datos que se van a considerar en el análisis, tal como las condiciones experimentales y los valores de parámetros de calibración.
- b).- Definir una región de interés del espectro completo, dentro de éste indicar las líneas de los elementos que se deseen considerar al realizar el ajuste y el grado del polinomio de la curva que describe el fondo.
- c).- Elegir el número de iteraciones.
- d).- Los resultados serán correctos si los parámetros estadísticos están dentro de los intervalos que marca el programa.

Para analizar un conjunto de muestras se siguen las etapas anteriores, el primer espectro servirá como modelo para el ajuste de espectros subsecuentes que presenten características semejantes tales como el tamaño de partícula, condiciones experimentales de irradiación (carga) y condiciones de colección de muestra por ejemplo período, lugar y estación del año.

Un espectro analizado con AXIL, se presenta en la figura 16, y su reporte respectivo en la figura 17. La información que se reporta en él, es la línea del

Spectrum AB05J290.SPE Iteration 7: ChiSquare = 1.1; Dif = -1.44%

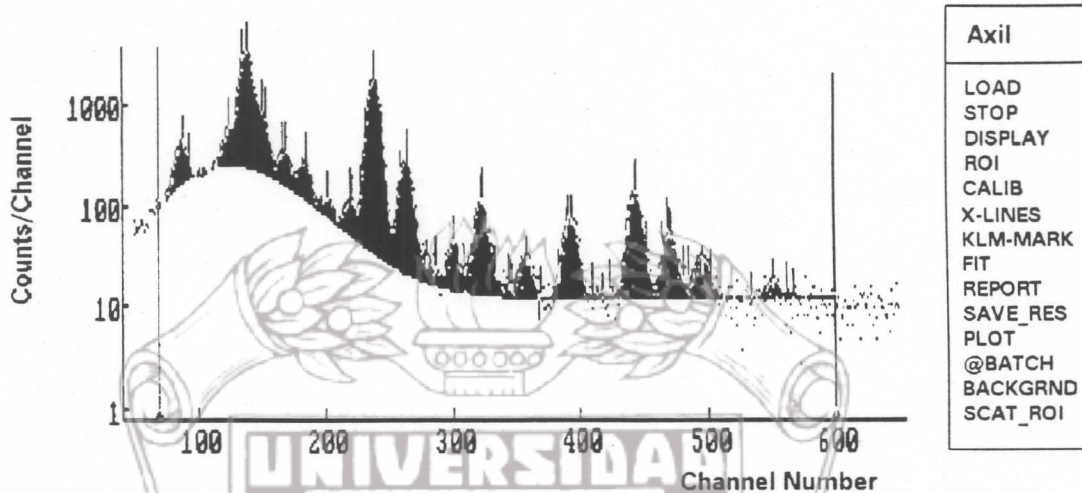


Figura 16.- Espectro analizado con AXIL.

```

AXIL IBM-PC V3.00      05-21-1996 13:03:46
Spectrum: AB05J290.SPE      1375s
Fitting Region: channels 70 - 600;  ChiSqr = 1.1
Line  Ener. (KeV)  Peak area  st.dev.  Chi sq
S -Ka  2.307  2802.  87.  1.05
K -Ka  3.313  3724.  119.  1.36
Ca-Ka  3.691  36691.  240.  1.31
Sc-Ka  4.089  1182.  231.  1.19
Ti-Ka  4.509  2065.  104.  1.50
V -Ka  4.950  1496.  87.  1.48
Cr-Ka  5.412  149.  60.  .55
Mn-Ka  5.895  739.  139.  .57
Fe-Ka  6.399  20620.  154.  1.78
Co-Ka  6.925  134.  63.  1.13
Ni-Ka  7.472  166.  27.  1.28
Cu-Ka  8.041  348.  28.  2.20
Zn-Ka  8.631  1263.  42.  .82
Ga-Ka  9.243  5.  20.  .86
Ge-Ka  9.875  1.  18.  .90
As-Ka  10.532  -81.  133.  .79
Se-Ka  11.208  -4.  18.  .53
Br-Ka  11.908  1611.  46.  .61
Pb-La  10.542  951.  135.  .79
    
```

Figura 17.- Reporte del análisis con AXIL.

elemento; la energía de esa línea, el área bajo el pico y parámetros estadísticos como la desviación estándar y la prueba chisq.

7.3.3.- Evaluación de espectros

La base para cuantificar los elementos en una muestra, es que exista una relación entre el área neta de las líneas K o L de los rayos x característicos de un elemento en el espectro y la cantidad de elemento presente en la muestra. Para la irradiación con protones de energía comprendida de 1-4 MeV y una muestra suficientemente delgada (efectos de matriz despreciable) la relación está dada por⁽⁵³⁾:

$$Y(Z) = \frac{N_0 \sigma_z^x(E) \varepsilon N C_z \rho t}{A_z \sin \theta}$$

Donde:

$Y(Z)$ = Número de cuentas o eventos registrados en la línea de rayos x del elemento a analizar.

N_0 = Número de Avogadro.

$\sigma_z^x(E)$ = Sección transversal de producción de rayos x, en función de la energía incidente.

ε = Eficiencia absoluta del detector, que incluye el valor del ángulo sólido para la línea de rayos x de interés.

N = Número de protones incidentes en la muestra.

C_z = Factor de concentración del elemento de interés en la muestra.

ρ = Densidad del espécimen en la muestra.

t = Espesor de la muestra.

A_z = Masa atómica del elemento de interés.

θ = Angulo formado entre la trayectoria del haz y la superficie de la muestra.

Considerando, que el término ρt de la ecuación anterior equivale a la densidad areal de la muestra, y el cual se encuentra afectado por un factor de concentración del elemento de interés C_z , el término $C_z \rho t$ es equivalente a la densidad areal del elemento de interés ρ_z , por otro lado N es la carga incidente Q , por lo que esta ecuación se puede reescribir como:

$$Y(Z) = \frac{N_0 \sigma_z^x(E) \varepsilon \rho_z Q}{A_z \sin \theta}$$

Agrupando en el primer miembro de la ecuación a la ρ_z y a la Q , se tiene:

$$\frac{Y(Z)}{\rho_z Q} = \frac{N_0 \sigma_z^x(E) \varepsilon}{A_z \sin \theta}$$

De esta expresión podemos observar que el miembro de la derecha es constante para un mismo elemento bajo las mismas condiciones experimentales.

En base a la ecuación general anterior se generan dos ecuaciones, tanto para el estándar como para la muestra, estas son:

$$\frac{Y_{std}(Z)}{\rho_{std} Q} = K$$

y

$$\frac{Y_m Z}{\rho_m Q} = K$$

Igualando las ecuaciones anteriores y considerando que Q puede eliminarse en la relación debido a que tanto el estándar como la muestra pueden irradiarse bajo las mismas condiciones experimentales, o en caso contrario normalizar a un solo valor de carga, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Y_m(Z)}{\rho_m Q} = \frac{Y_{std}(Z)}{\rho_{std} Q}$$

Despejando de esta ecuación ρ_m , densidad areal del elemento desconocido, tenemos:

$$\rho_m = \frac{\rho_{std} Y_m(Z)}{Y_{std}(Z)}$$

Ya que ρ_m es la concentración del elemento en una cierta área irradiada para una muestra uniforme, ésta se transforma en una concentración volumétrica (ng m^{-3}) mediante un factor que toma en cuenta el área total de la muestra (A) y el volumen de aire muestreado (V), como se indica a continuación.

$$[X] = \frac{\rho_m A}{V}$$

Este procedimiento se le da a cada espectro, para cada uno de los elementos que contiene. El análisis generó las concentraciones para un total de 102 muestras, con diez elementos en cada una. Las muestras se clasificaron en dos grupos, el grupo I que comprende las colectadas de 7 a 11 horas y que se reportan en la tabla 6 y el grupo II que comprende las colectadas de 11 a 15 horas y que se reportan en la tabla 7.

TABLA 6
Concentraciones de elementos dadas en ng m^{-3} , grupo I de muestras (m)

(m)	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
EN04	1786	424	1383	93	57	44	1297	23	122	433
EN11	2196	106	1794	51	108	0	958	12	332	233
EN18	1409	441	1748	71	82	0	1055	22	113	600
EN25	598	266	1228	52	23	0	631	11	150	213
FB01	740	112	610	44	36	38	299	12	82	267
FB08	1591	312	1376	45	107	21	663	19	276	493
FB15	888	224	1006	45	0	0	698	12	45	537
FB22	237	0	22	17	10	0	137	7	19	149
MZ08	2690	450	2390	145	63	30	1330	94	568	689
MZ15	809	95	471	37	17	4	242	11	129	188
MZ22	2168	128	815	65	44	11	378	8	42	417
MZ29	1708	502	2643	183	143	47	776	92	593	947
AB05	1535	352	2764	171	106	44	710	40	111	712
AB12	2136	199	2044	71	63	0	493	12	139	248
AB19	2407	222	1421	115	116	78	1190	29	250	424
AB26	4637	119	683	73	82	19	321	31	201	386
MY03	1541	302	1578	83	96	33	808	87	345	639
MY10	539	116	644	40	16	113	286	32	155	72
MY17	1727	461	3052	201	22	69	725	42	432	660
MY24	849	102	833	49	64	13	312	24	121	386
MY31	717	204	1830	89	48	17	500	18	251	332
JN07	1980	413	2046	74	95	41	671	23	147	124
JN14	1020	168	1363	44	66	26	412	24	263	243
JN21	1041	77	333	29	47	9	175	10	123	305
JN28	708	222	1263	60	29	25	571	21	241	263
JL05	596	57	327	25	21	8	172	13	130	158
JL12	1132	90	980	39	63	8	293	25	331	296
JL19	704	248	1890	94	41	36	758	22	264	438
JL26	2094	366	2735	117	153	28	1002	32	530	278
AG02	264	46	439	25	15	0	227	5	30	173
AG09	842	169	1170	59	54	18	424	19	213	256
AG16	1386	166	1279	46	71	11	482	42	198	197
AG23	752	90	790	40	50	12	297	11	79	109
AG30	1391	148	913	50	86	23	550	32	244	466
SP06	524	74	741	25	21	8	337	4	43	147
SP13	1350	77	590	41	26	11	290	25	222	269

TABLA 6 (continuación)
Concentraciones de elementos dadas en ng m^{-3} , grupo I de muestras (m)

(m)	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
SP20	937	75	742	55	54	8	468	27	123	454
SP27	764	127	971	104	33	20	483	13	126	266
OC04	1764	287	1770	63	61	37	712	14	304	384
OC11	1828	297	1994	108	159	17	956	43	200	800
OC18	1915	149	1208	27	44	25	355	12	416	576
OC25	577	128	1210	26	29	21	366	13	317	275
NO01	2179	226	1870	51	74	65	891	35	432	1018
NO08	516	103	757	40	43	16	392	8	52	412
NO15	1136	279	1816	63	77	50	683	18	291	606
NO22	1777	369	2190	119	95	26	1152	35	251	905
NO29	757	124	655	33	31	48	406	13	235	260
DIO6	868	162	925	68	67	15	628	22	108	905
DI13	593	223	788	45	33	13	492	12	68	472
DI20	755	387	2091	131	100	25	1270	27	155	755
DI27	568	237	1493	76	60	9	654	10	36	477

TABLA 7
Concentraciones de elementos dadas en ng m^{-3} , grupo II de muestras (m)

(m)	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
EN04	1185	128	637	32	18	16	253	15	62	156
EN11	2643	364	1764	76	58	19	973	29	193	196
EN18	1417	264	1588	57	27	10	693	20	135	286
EN25	524	293	1097	56	9	0	700	9	74	80
FB01	831	219	1095	44	22	8	496	24	176	179
FB08	1220	175	885	41	30	7	402	16	87	174
FB15	636	61	240	17	0	9	128	3	13	140
FB22	161	111	459	48	0	0	344	5	20	60
MZ08	1090	146	819	63	0	11	402	13	88	211
MZ15	1082	56	288	44	0	0	262	0	6	0
MZ2	282	201	1126	79	32	6	503	26	124	134
MZ29	1708	502	2643	183	143	47	776	92	593	104
AB05	990	165	1482	69	61	24	714	15	71	338
AB12	1203	138	387	30	19	0	103	8	17	140
AB19	959	209	743	48	26	14	319	14	91	206
AB26	969	105	541	48	29	15	317	22	116	96
MY03	2590	587	2327	183	82	39	1490	74	555	434

TABLE 7 (continuación)
Concentraciones de elementos dadas en ng m^{-3} , grupo II de muestras (m)

(m)	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
MY10	1090	260	1808	108	49	16	774	60	297	194
MY17	1153	168	1380	85	64	33	656	27	315	288
MY24	1240	138	851	59	39	13	365	33	240	204
MY31	415	186	1102	106	24	13	628	15	127	186
JN07	1098	239	525	14	29	13	115	63	269	190
JN14	1807	291	3097	112	64	39	766	22	273	242
JN21	1257	88	518	41	44	14	287	24	182	255
JN28	549	70	373	24	85	5	184	9	39	71
JL05	926	85	496	35	21	12	275	15	190	186
JL12	763	82	515	38	25	9	282	15	127	285
JL19	342	133	853	54	17	20	428	19	138	132
JL26	3216	358	2545	138	78	39	1090	71	616	392
AG02	187	66	510	29	10	7	195	3	26	103
AG09	1397	236	1943	100	33	24	629	19	589	347
AG16	930	107	823	46	38	14	389	16	183	124
AG23	752	59	495	45	21	8	283	91	125	123
AG30	2750	256	2305	82	103	39	880	64	506	534
SP06	477	111	910	87	13	7	392	22	123	138
SP13	976	66	310	19	35	6	214	11	86	293
SP20	83	16	86	7	3	0	48	0	6	43
SP27	252	68	503	50	7	7	249	18	123	107
OC04	1745	210	1512	83	0	17	671	16	241	196
OC11	1866	183	1283	63	64	16	602	41	299	316
OC18	520	79	520	32	9	10	301	12	106	164
OC25	517	18	1640	74	18	18	639	19	232	376
NO01	1775	131	1093	43	29	13	357	16	148	381
NO08	333	84	723	48	14	4	342	10	29	521
NO15	1505	241	1676	105	64	34	695	19	149	285
NO22	472	84	547	42	20	12	299	12	140	218
NO29	548	114	774	52	16	11	438	18	24	219
DI06	840	118	733	47	29	7	335	14	100	388
DI13	949	237	1750	72	37	28	753	26	178	239
DI20	1455	491	3740	208	86	29	1590	52	358	923
DI27	301	89	534	32	16	7	249	6	43	126

7.4.- Aplicación de técnicas estadísticas a concentraciones de PST y parámetros meteorológicos

7.4.1 Importancia de parámetros meteorológicos

El Valle de México, presenta características climáticas que agravan los problemas de contaminación atmosférica^(10,11,13), entre ellos:

1.- Está situado a una altura de 2240 m, por lo que el contenido de oxígeno del aire es 23% menor que sobre el nivel del mar, lo cual provoca que los procesos de combustión sean incompletos y produzcan una mayor cantidad de contaminantes.

2.- Se encuentra rodeado por montañas, que representan una barrera física natural para la circulación del viento, permitiendo el aumento de concentración de contaminantes.

3.- Al encontrarse ubicado en la región central del país, se protege por sistemas anticiclónicos como el Golfo de México y el Océano Pacífico, dándole éstos, una gran estabilidad atmosférica e inhibiendo el mezclado vertical del aire.

4.- Presenta frecuentemente inversiones térmicas que provocan el estancamiento de los contaminantes. Preferencialmente por las mañanas, la capa de aire de menor temperatura, contaminada y más densa se coloca abajo de una capa de aire caliente, que le impide ascender y liberar a los contaminantes.

5.- Recibe, debido a su latitud de 19°N, abundante radiación solar, lo que hace que su atmósfera sea altamente fotorreactiva, favoreciendo esta condición a la formación de contaminantes.

7.4.2 Datos meteorológicos

En este trabajo, los parámetros meteorológicos considerados fueron la temperatura de termómetro seco, humedad específica, velocidad resultante de los vientos promedio, y su correspondiente dirección. Estos parámetros se recopilaron del Servicio Meteorológico Nacional de Tacubaya, estación más cercana al sitio de monitoreo. Una hoja de registro común, de parámetro por hora, contiene información como: temperatura de termómetro seco y húmedo, tensión de vapor, punto de rocío, humedad relativa, presión absoluta, dirección de vientos y velocidad de vientos, en sus clasificaciones de dominante, máximo y promedio, entre otras. En el tratamiento estadístico de los datos se consideró la temperatura de "bulbo seco" ya que ésta representa la temperatura del aire, sin considerar su contenido de agua, es decir su humedad, otros parámetros meteorológicos considerados fue la presión y la humedad relativa, con los cuales se obtuvo la humedad específica, por último se consideró también la velocidad y dirección del viento.

Para obtener un solo valor numérico de cada uno de estos parámetros asociados con cada valor de concentración, se tomó en el caso de la temperatura y humedad específica un promedio. Para la dirección y velocidad de los vientos, se dividió el plano en 16 partes y éstos se trataron mediante un análisis vectorial, para determinar el vector resultante.

7.4.3 Métodos estadísticos empleados

La información colectada se dividió en dos grupos de datos independientes, el primero lo forman las concentraciones de los elementos con sus correspondientes parámetros meteorológicos de las muestras colectadas de 7 a 11 h y el segundo los correspondientes a las muestras colectadas de 11 a 15 h (tablas 6 y 7). Ambos conjuntos de muestras se analizaron mediante los siguientes procesos^(38,54):

- 1.- Análisis de factores de enriquecimiento
- 2.- Diagramas de dispersión
- 3.- Análisis de correlación
- 4.- Análisis de regresión
- 5.- Prueba de Kruskal Wallis

1.- El análisis de factores de enriquecimiento consiste en establecer en base a un elemento de referencia, cuya característica principal es que sea muy abundante en la naturaleza, la relación que existe entre las concentraciones de los elementos en el aerosol atmosférico, con respecto a la relación que existe entre las concentraciones de los elementos en la corteza terrestre (abundancia natural)⁽⁷⁾. El elemento de referencia en este trabajo fue el hierro, el cual es muy abundante en la corteza terrestre. Este tratamiento permite agrupar a los contaminantes en dos fuentes u origen, la natural y la antropogénica. De acuerdo a los valores numéricos que se grafican en escala logarítmica, los elementos se clasifican en varias categorías conforme a su enriquecimiento, las cuales son: ligera para aquellos que estén entre 1 y 10, moderada para los mayores de 10 pero menores de 500 y alta para los que rebasan a 500. El término enriquecido se considera como el grado en que un elemento es alterado de su concentración natural, y el grado de enriquecimiento corresponde a la contribución de tipo antropogénica.

2.- Los diagramas de dispersión nos permiten apreciar, en forma visual el comportamiento de los datos, relacionando las concentraciones de cada elemento en función de la dirección de los vientos (norte, sur, este y oeste).

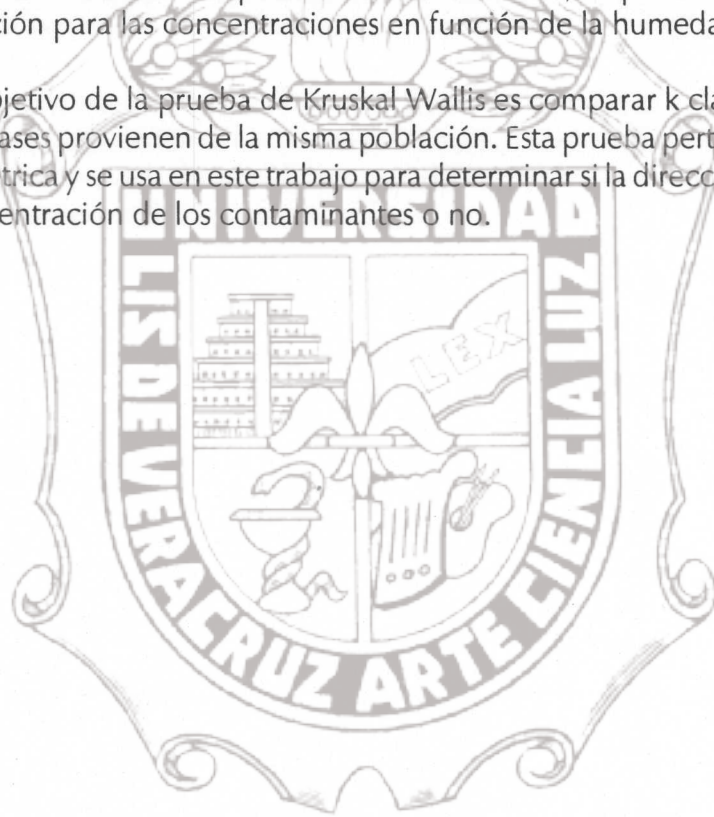
3.- El análisis de correlación consiste en estimar el grado de asociación o relación que existe entre las variables en estudio. Dicha asociación se estima mediante el

coeficiente de correlación, el cual toma valores entre -1 y 1. A medida que el coeficiente de correlación tiende a $|1|$, decimos que las variables se encuentran fuertemente asociadas. El signo de dicho coeficiente indica que los grupos de variables crecen (o decrecen) en la misma dirección.

En este trabajo se correlacionaron los datos muestrales de las concentraciones contra la humedad y temperatura.

4.- El objetivo del análisis de regresión es la predicción de una variable en función de una o más variables independientes. En este caso, se pueden encontrar modelos de predicción para las concentraciones en función de la humedad y temperatura.

5.- El objetivo de la prueba de Kruskal Wallis es comparar k clases para determinar si dichas clases provienen de la misma población. Esta prueba pertenece a la estadística no paramétrica y se usa en este trabajo para determinar si la dirección del viento influye en la concentración de los contaminantes o no.



8 Resultados

8.1 Tratamiento matemático

a).- El análisis de factores de enriquecimiento se realizó tanto para promedios mensuales como anuales, empleando como datos la concentración de cada elemento en el aerosol. La expresión para el factor de enriquecimiento (FE) es la siguiente:

$$FE = \frac{\left(\frac{[\bar{x}]_{\text{aerosol}}}{[Fe]_{\text{aerosol}}} \right)}{\left(\frac{[\bar{x}]_{\text{corteza}}}{[Fe]_{\text{corteza}}} \right)}$$

Donde:

FE = Factor de enriquecimiento adimensional

$[\bar{x}]$ = Concentración promedio del elemento X en el aerosol y en la corteza terrestre, expresado en ng m^{-3} y ppm respectivamente.

$[Fe]$ = Concentración promedio del hierro, en el aerosol y en la corteza terrestre, expresado en ng m^{-3} y ppm respectivamente.

Los resultados obtenidos para todos los elementos, se presentan en las tablas 8 y 9 y su comportamiento se presenta en la figura 18 para los valores promedios anuales del FE.

TABLA 8
Valores del factor de enriquecimiento mensual y anual para cada elemento en datos del grupo I

Mes	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Enero	146.1538	0.5985	2.1488	0.7955	23.3333	0.5000	1.0000	14.2857	69.2308	1266.6666
Febrero	184.6154	0.6950	2.3140	0.9091	30.0000	1.5000	1.0000	21.4286	69.2308	2666.6666
Marzo	260.5769	0.8301	3.1956	1.8182	46.6667	2.5000	1.0000	28.5714	100.0000	2166.6666
Abril	257.6923	0.8108	2.9890	1.4773	30.0000	2.0000	1.0000	28.5714	76.9231	1800.0000
Mayo	159.6154	0.6564	2.6309	1.5909	23.3333	1.5000	1.0000	35.7143	150.0000	1100.0000
Junio	334.6154	0.9846	4.6006	1.5909	53.3333	2.5000	1.0000	64.2857	215.3846	1866.6666
Julio	243.2692	0.6178	2.9201	1.4773	23.3333	2.0000	1.0000	42.8571	200.0000	2066.6666
Agosto	217.3077	0.4247	2.6446	1.5909	26.6667	1.5000	1.0000	28.5714	123.0769	2400.0000
Septiembre	218.2692	0.4247	2.6584	1.5909	26.6667	1.5000	1.0000	28.5714	126.9231	2400.0000
Octubre	245.1923	0.6950	3.5675	1.0227	40.0000	2.0000	1.0000	21.4286	200.0000	2833.3333
Noviembre	174.0385	0.5985	2.8512	1.0227	30.0000	3.0000	1.0000	21.4286	138.4615	3033.3333
Diciembre	87.5000	0.6371	2.3967	1.2500	30.0000	1.0000	1.0000	14.2857	46.1538	2866.6666
Valor anual	194.6800	0.6810	3.0680	1.3140	34.0000	2.0400	1.0000	29.2800	86.5300	2336.0000

TABLA 9
Valores del factor de enriquecimiento mensual y anual para cada elemento en datos del grupo II

Mes	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Enero	211.5385	0.7722	2.6722	0.9091	13.3333	1.0000	1.0000	21.4286	69.2308	900.0000
Febrero	200.0000	0.7915	2.6997	1.2500	13.3333	1.0000	1.0000	28.5714	84.6154	1333.3333
Marzo	205.7692	0.9073	3.4573	2.1591	30.0000	1.5000	1.0000	50.0000	161.5385	2200.0000
Abril	257.6923	0.8108	2.9890	1.4773	30.0000	2.0000	1.0000	28.5714	76.9231	1800.0000
Mayo	159.6154	0.6564	2.6309	1.5909	23.3333	1.5000	1.0000	35.7143	150.0000	1100.0000
Junio	334.6154	0.9846	4.6006	1.5909	53.3333	2.5000	1.0000	64.2857	215.3846	1866.6666
Julio	243.2692	0.6178	2.9201	1.4773	23.3333	2.0000	1.0000	42.8571	200.0000	2066.6666
Agosto	243.2692	0.5792	3.5262	1.4773	30.0000	2.0000	1.0000	57.1429	392.3077	1733.3333
Septiembre	190.3846	0.5598	2.7548	2.0455	20.0000	1.0000	1.0000	42.8571	142.3077	1566.6666
Octubre	201.9231	0.4247	3.0854	1.2500	13.3333	1.5000	1.0000	28.5714	153.8462	1600.0000
Noviembre	208.6538	0.5985	3.1129	1.5909	23.3333	1.5000	1.0000	28.5714	88.4615	2533.3333
Diciembre	116.3462	0.6178	3.1818	1.3636	20.0000	1.0000	1.0000	21.4286	88.4615	1900.0000
Valor anual	205.3500	0.6780	3.0840	1.4820	23.2110	1.5210	1.0000	35.6900	135.3500	1546.0600

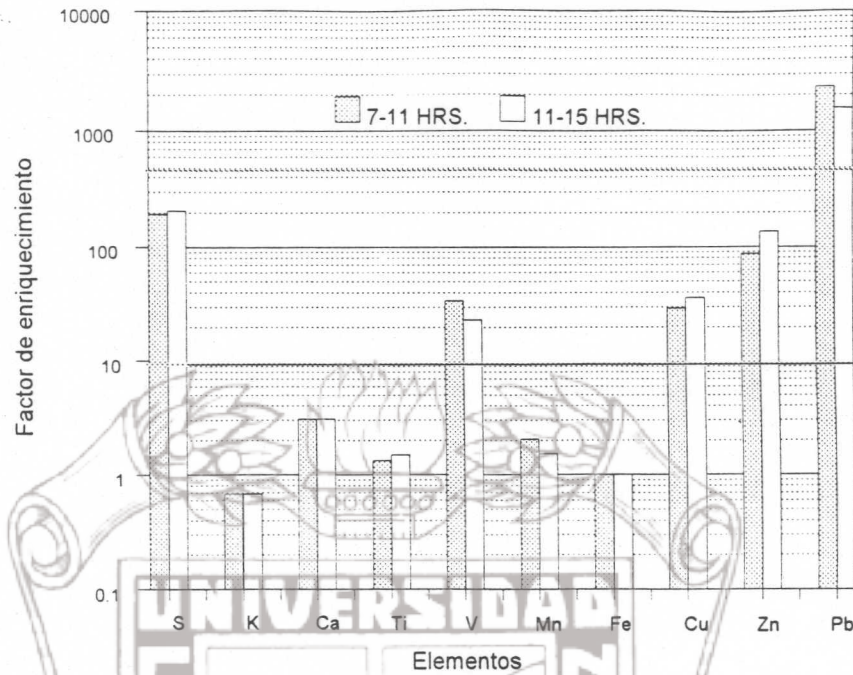


Figura 18.- Comportamiento del factor de enriquecimiento durante 1990.

Los diagramas de dispersión grafican las concentraciones obtenidas para cada elemento y cada dirección del viento, situando en el eje de las "x" el número de evento, y en de las "y" la concentración correspondiente. Las figuras 19 y 20, muestran como ejemplo al Pb y al S en su dirección norte para el grupo I de datos.

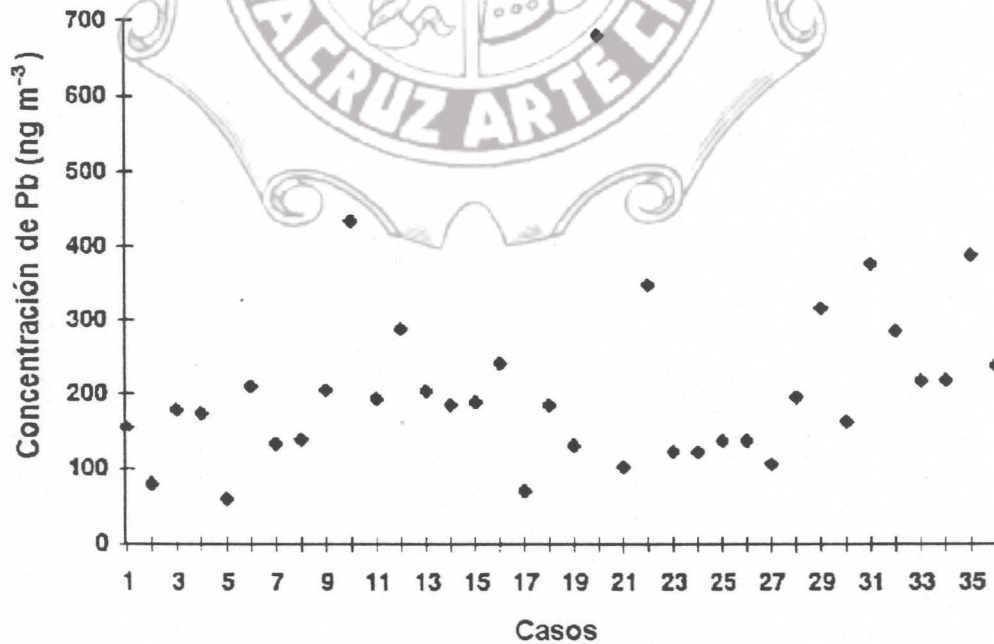


Figura 19.- Diagrama de dispersión para Pb en la dirección norte.

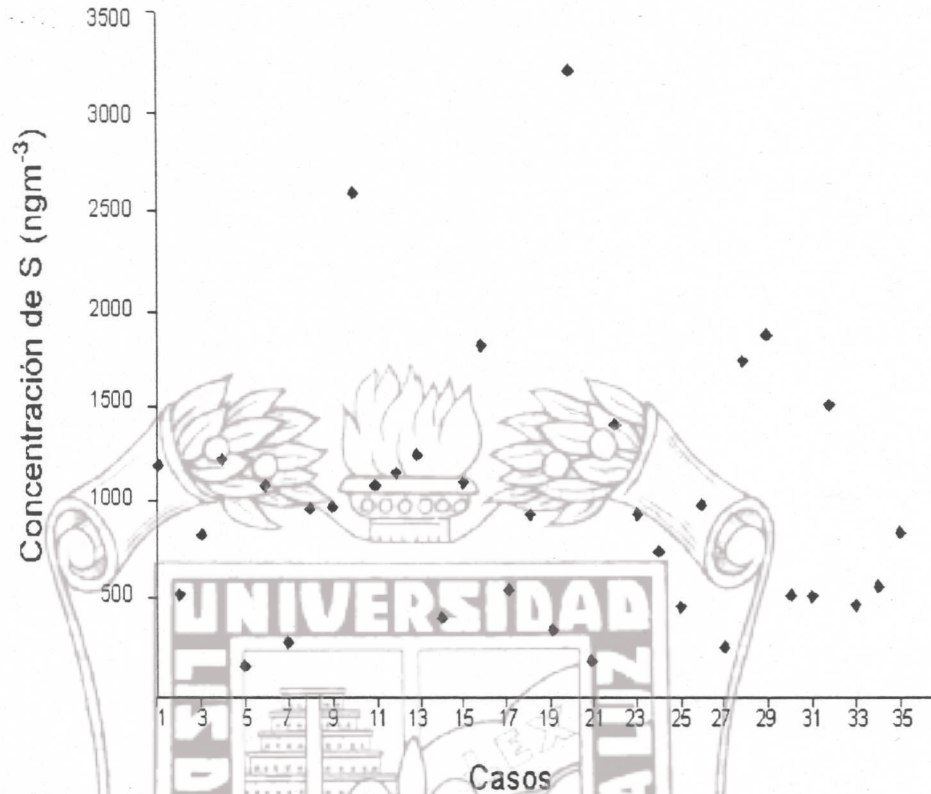


Figura 20.- Diagrama de dispersión para S en la dirección norte.

El análisis de correlación, la prueba de Kruskal Wallis y el análisis de regresión se efectuaron con SAS (Statistical Analysis System) y son explicados con el siguiente algoritmo que se presenta en un diagrama de flujo en la figura 21^(16,33,39):

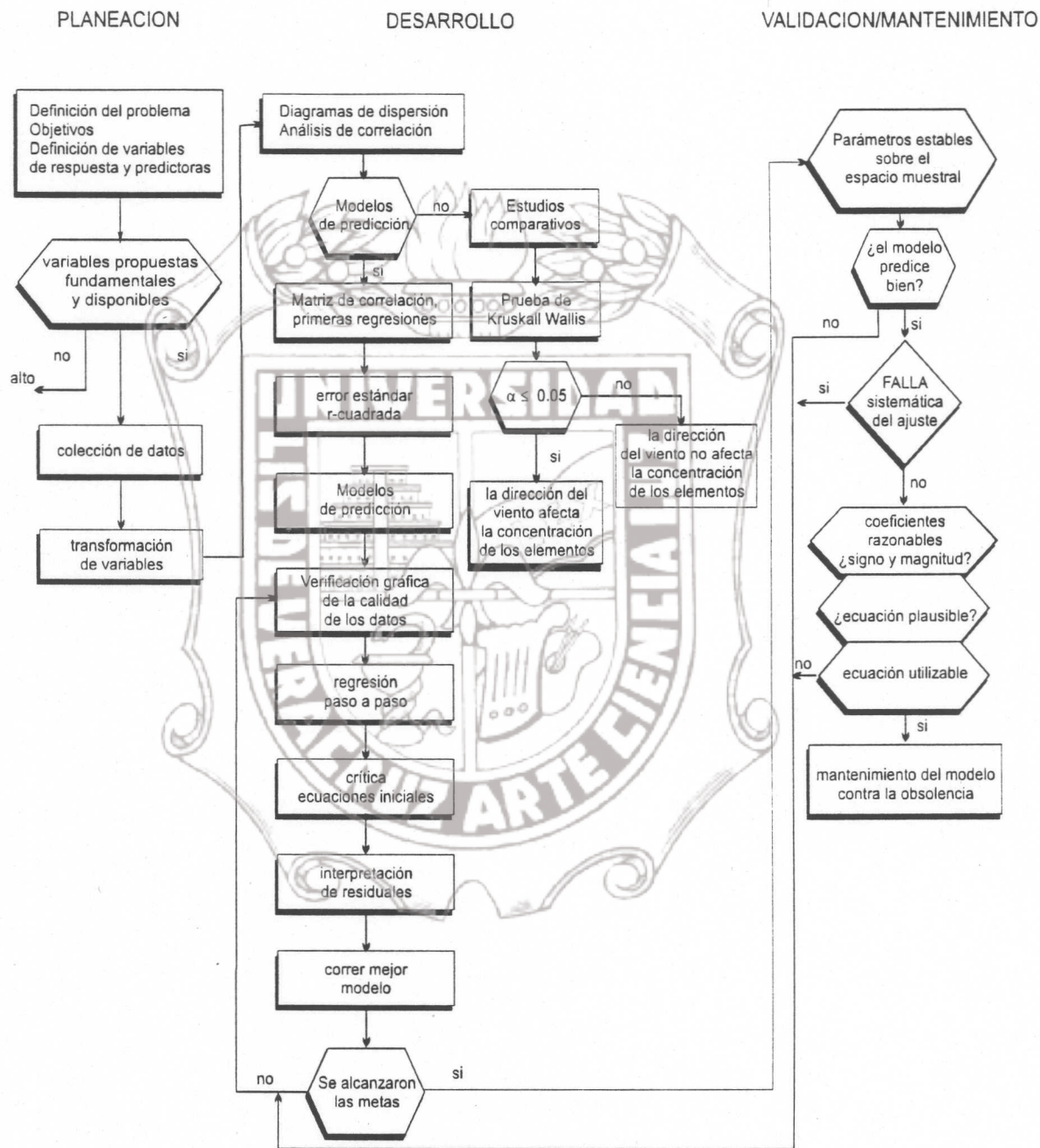


Figura 21.- Diagrama de flujo que presenta el algoritmo empleado en el análisis estadístico.

8.2.- Presentación

Para los grupos de datos I y II se presenta el comportamiento temporal de dos elementos (Pb y S) en función de los meses, lo cual se aprecia en las figuras 22 y 23. Este tipo de gráficas se obtuvieron para el resto de los elementos encontrados en las muestras.

La tabla 10, presenta la clasificación de los elementos en base a su origen, utilizando la técnica de factores de enriquecimiento y los anexos 1, 2 y 3 presentan los resultados obtenidos con técnicas estadísticas, para cada variable, siendo X1...X10 las representaciones del S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb, respectivamente, y Y1 y Y2 la humedad específica y la temperatura.

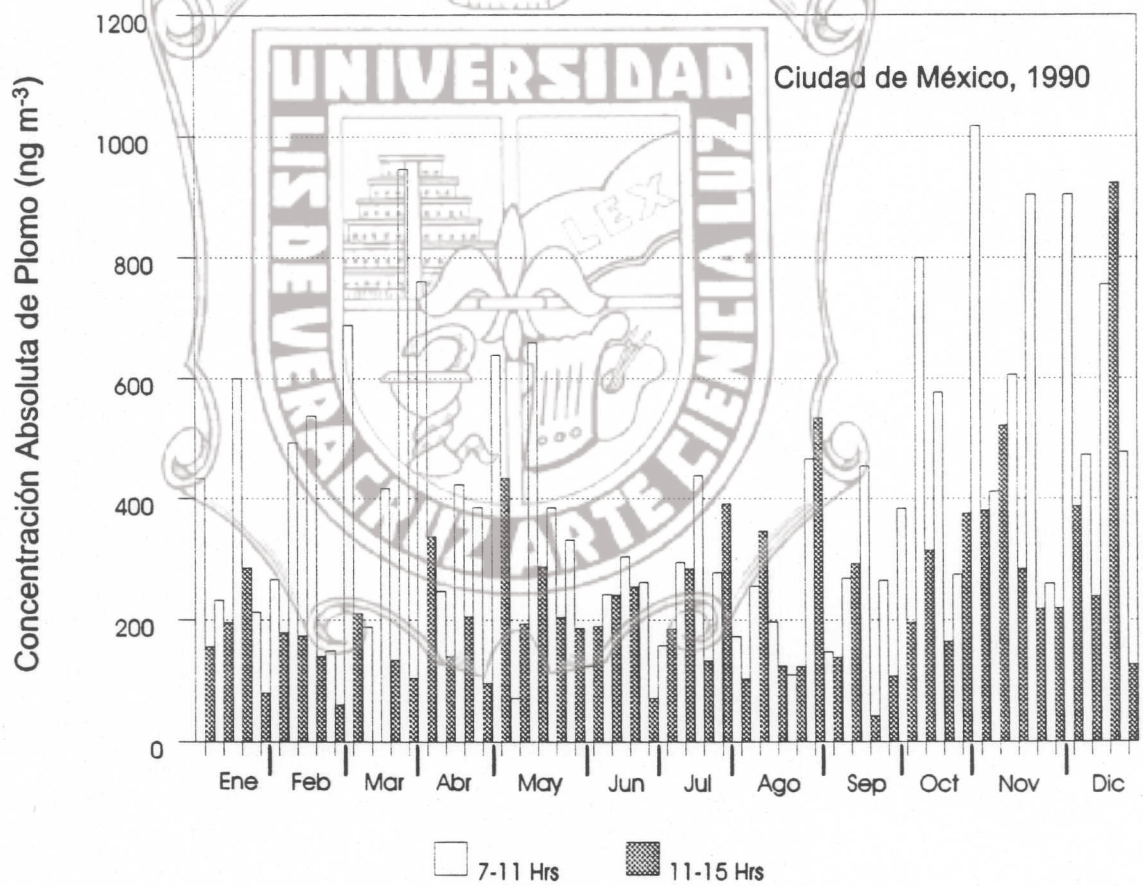


Figura 22.- Variación temporal de Pb.

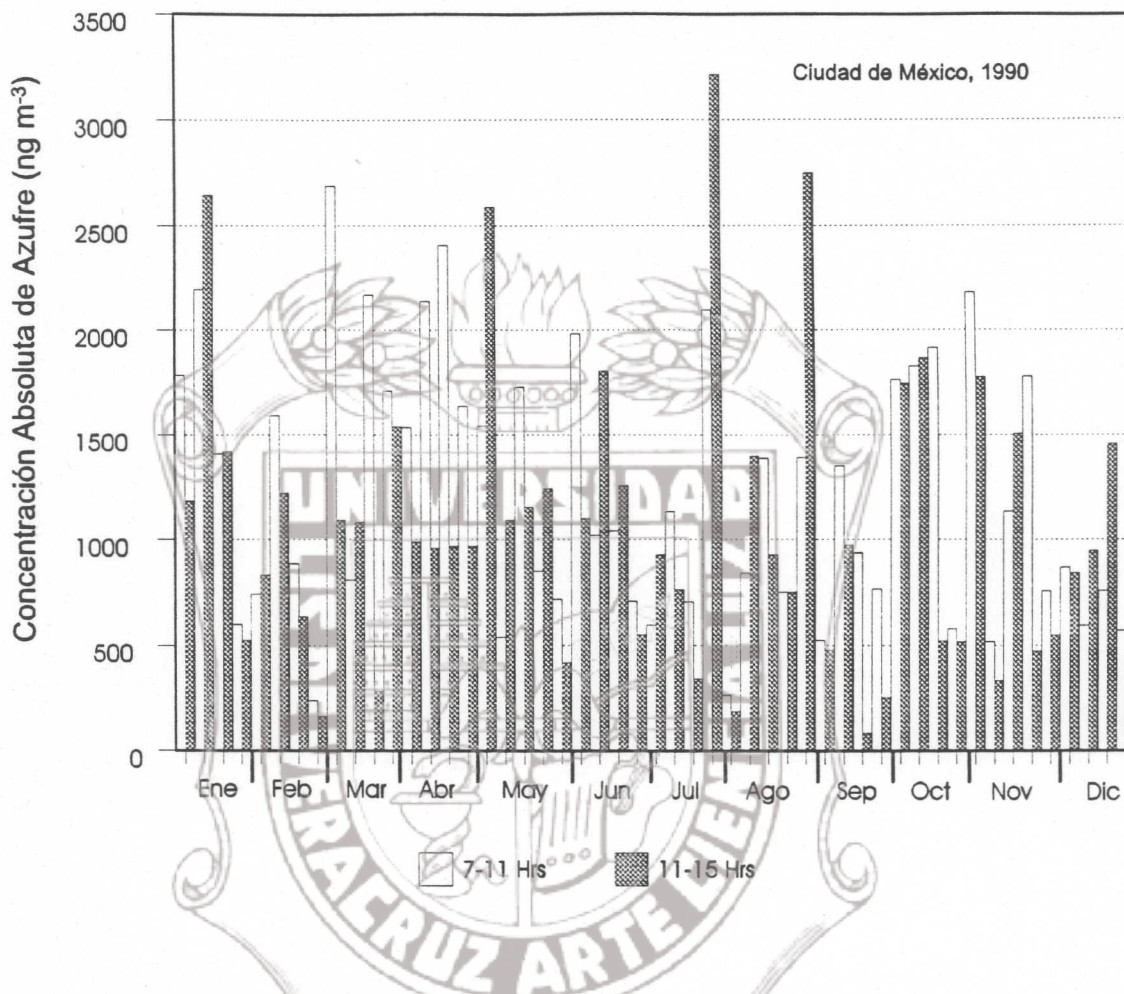


Figura 23.- Variación temporal de S.

TABLA 10
Clasificación de elementos en base a factores de enriquecimiento

Elementos	FE	Fuente	Grado de Enriquecimiento
K, Ca, Ti, Mn, Fe	≤ 10	Natural	Ligero
S, V, Cu, Zn	10 - 500	Antropogénica	Moderado
Pb	≥ 500	Antropogénica	Alto

FE= Factor de enriquecimiento

8.3.- *Discusión*

El análisis de las concentraciones de los elementos y su variación temporal, nos permite establecer que los contaminantes encontrados en las muestras no siguen un comportamiento sistemático o periódico, ya que presentan concentraciones máximas en diferentes épocas del año, sin embargo, se observa de los resultados que las temporadas de primavera y verano registran concentraciones máximas promedio por debajo de las de otoño e invierno. La contaminación por PST, se encuentra más alta en el período de 7 a 11 h que de 11 a 15 h para la variación temporal de todos los elementos analizados, este hecho se puede atribuir a que en las primeras horas del día, el tránsito vehicular es grande y las temperaturas a esas horas son bajas lo que combinado con los procesos de inversión térmica que limita la dispersión de contaminantes, favorecen el problema de contaminación.

Del análisis de regresión múltiple, se observó que el primer grupo de datos de concentraciones, no tiene ninguna relación lineal con el segundo grupo, para ningún elemento analizado, lo cual confirma la suposición de arriba.

El análisis de factores de enriquecimiento, permite apreciar que muchos de los elementos químicos analizados están enriquecidos en su concentración por actividades antropogénicas, lo cual los sitúa dentro del concepto de contaminantes. Del comportamiento mensual del FE se puede observar que el plomo y zinc, presentan factores altos a lo largo del año lo cual se confirma cuando se calcula el FE anual, el resto de los elementos, presentan el mismo comportamiento.

El análisis de correlación canónica presenta una mínima correlación entre las concentraciones con cada uno de los parámetros meteorológicos. Este resultado condujo a aplicar otros métodos estadísticos que permitieran explorar más el comportamiento de los datos, como diagramas de dispersión, análisis de varianzas y análisis de residuales antes de plantear el método estadístico multivariado que permitiera sugerir posibles fuentes de emisión. De los métodos que se mencionan, los diagramas de dispersión, permiten observar que la "nube" de puntos para cada uno de los elementos contaminantes no tiene una tendencia de ajuste lineal, lo que impide que puedan ser modelados bajo un método lineal. Por otro lado las direcciones de los vientos predominantes fueron del norte, por lo que direcciones como el sur, este y oeste, se presentan con una cantidad poco significativa estadísticamente de datos de concentraciones asociadas a estas variables. El análisis de varianza indica que todas las variables (concentraciones de elementos, humedad y temperatura) presentan medidas de desviación estándar similares, lo que conduce a la conclusión de que se requieren más puntos y mayor frecuencia de monitoreo, para aumentar la población y tener todo un proceso variable en los datos. El número insufi-

ciente de eventos no reflejaron el comportamiento y asociación real de las concentraciones con los parámetros meteorológicos; motivo por el cual se comportaron en la forma que se ha descrito. Finalmente, el único factor meteorológico que mostró buen comportamiento bajo un modelo de predicción lineal, fue la temperatura, para el caso del S y K.



Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana



9 Conclusiones y propuestas

Con base en los resultados obtenidos, se concluye que en la zona monitoreada de la delegación Alvaro Obregón de la ZMCM se encuentran diez elementos químicos en forma de PST, de los cuales el plomo es la especie química con índices de contaminación más altos, lo que se puede atribuir al consumo de gasolina plomada por automotores, considerando que en 1990 se iniciaba la introducción de medidas regulatorias como el uso de gasolina Magnasin y el "Hoy no circula", o bien a las actividades de la industria petroquímica y derivados de delegaciones aledañas a la considerada.

La presencia de otros contaminantes tales como el S, V, Cu y Zn se puede justificar por las actividades de industrias petroquímicas y derivados del petróleo, productoras de materiales para construcción y metalúrgicas, principalmente. En base a los datos que reporta el Instituto nacional de estadística geografía e informática (INEGI), las delegaciones Azcapotzalco y Miguel Hidalgo que se ubican al noreste, Benito Juárez que se ubica al oeste y la ciudad de Naucalpan ubicada al norte, se encuentra un número considerable de este tipo de industrias, al igual que la delegación monitoreada. Esta justificación se fortalece con el resultado obtenido en base a los factores de enriquecimiento que revelan que estos elementos tienen una contribución antropogénica, así como a la dirección predominante de los vientos que es la norte.

Por otro lado se concluye que la temperatura y el aumento en el tránsito vehicular y actividades humanas, son factores que se ven reflejados como una causa del aumento en la concentración de los contaminantes a las primeras horas del día. Finalmente los resultados estadísticos permiten concluir que el número de datos no es suficiente para poder asociar una posible fuente de emisión, ya que provienen de un solo lugar de colección y no se considera a otros lugares importantes que pueden presentar procesos que influyen en la trayectoria y conversión de contaminantes, por lo tanto se reco-

mienda ampliar el número de lugares de colección y la frecuencia durante el año con el objeto de contar con una mayor población de datos para realizar un análisis multivariado capaz de sugerir las fuentes, lo anterior se puede precisar construyendo mapas de vientos para poder determinar los sitios adecuados en base a su circulación, así como los horarios, lo que permite suponer que se pueden tomar puntos diferentes, con una colección simultánea, o bien con una diferencia en tiempo basada en la intensidad que vayan reportando los vientos.



Bibliografía

- 1.- ALBERT LILIA, 1992, *Manual de Toxicología Ambiental*, Limusa Noriega, 3a. ed.
- 2.- ALDAPE F., Flores M. J. and Díaz R.V., *Seasonal study at the composition of atmospheric aerosols in Mexico city*, International Journal of PIXE, Vol 1 No.4, 1991, pp. 355- 371.
- 3.- _____ Flores J., Díaz R.V. and Crumpton D., *Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric in Mexico city*, Nucl. Instr. & Meth., 1993, pp. 304-307.
- 4.- _____ Díaz R.V., Anguiano G. y Flores M. J., *Informe Técnico ACEL 9104*, ININ, Abril 1991.
- 5.- ALPERT D.J., Hopke P.K., *A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study*, Atmospheric Environment, 1981 pp. 675-687.
- 6.- ARTAXO P., Andrade F. and Maenhaut W., *Trace elemental and receptor modeling of aerosols in the antarctic peninsula*, Nucl. Instr. & Meth., 1990, pp. 383-387.
- 7.- BRIMBLECOMBE Peter, 1996, *Air Composition and Chemistry*, University Press. 2a. ed.
- 8.- BYGRAVE W., Treado P. & Lambert J., 1995, *Accelerator nuclear physics*, High Voltage Engineering Corporation.
- 9.- CAHILL T.A., Eldred R.A., Feeney P.J., 1982, *Particulate monitoring and data analysis for the national park service, U.S.A.* U.S.A. Governement.
- 10.- CENTRAL LABOUR INSTITUTE BOMBAY, *Central public health engineering, Research Institute Nagpur, Society for clean environment Bombay., 1977, Proceedings seminar on air pollution control techniques.*
- 11.- COMISION METROPOLITANA PARA LA PREVENCION Y CONTROL DE LA CONTAMINACION EN EL VALLE DE MEXICO, 1993, "*Partículas Suspendedas-Situación actual en la zona metropolitana del valle de México, D.F.*",
- 12.- _____ 1990, "*Situación actual de las partículas suspendidas en la zona metropolitana de la ciudad de México*".

- 13.- COMISION NACIONAL DE DERECHOS HUMANOS MEXICO, D.F., 1992, "La contaminación Atmosférica en México, sus causas y efectos en la salud".
- 14.- CONDON & Odishaw, 1967, *Handbook of physics*, Mc Graw Hill Book Co.
- 15.- COSTA M., Baldasano J. M., *Development of a source emission model for atmospheric pollutants in the Barcelona area*, Atmospheric Environment, 1995, pp. 309-318.
- 16.- DOWDY Shirley., Stanley W., 1985, *Statistics for research*.
- 17.- DWIGHT E. G., 1987, *American Institute of Phisycs Handbook*, Mc Graw Hill Book Co.
- 18.- EG&G ORTEC, 1995, *MAESTRO II Software operator's manual*.
- 19.- _____ 1981, *Solid states photon detector operator manual*.
- 20.- _____ 1986, *Radiation Detection, Measurement and Analysis. Nuclear Instruments and Systems*.
- 21.- ENCYCLOPAEDIA Britannica Publishers, INC., 1980, *Enciclopedia BARSÁ*, Vol.3, pp. 101-105.
- 22.- FLORES M.J., Aldape F. y Díaz R. V., *Informe Técnico ACEL 9106*, ININ., Noviembre (1991).
- 23.- _____ Aldape F., Díaz R.V., Crumpton D., *Set-up and improvements of the PIXE facility at ININ, México.*, Nucl. Instr. & Meth. 1993 pp.116-119.
- 24.- FOLKMANN F., 1975, *Analytical use of ion induced x-rays*, Journal of physics pp. 429-444.
- 25.- FREEMAN W.H. & Co., 1969, *Lasers and light*.
- 26.- HAROLD T., 1973, *Quantitative microanalysis by PIXE spectrometry*.
- 27.- HOPKE P.K., Gladney E.S., Gordon G.E., Zoller W.H. Jones A.G., 1976, *The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosols.*, Atmospheric environment., pp. 1015-1025.
- 28.- IFUNAM, 1993, *Curso regional sobre aplicaciones de los aceleradores de partículas*.
- 29.- INSTITUTE for Nuclear Research, 1987, *Internal beam PIXE chamber, Instruction manual*.
- 30.- JOHANSSON S. A. E., 1976, *Analytical application of particle induced x-ray emission*, Nucl. Instr. & Meth. Vol. 137, pp. 473-516.
- 31.- _____ 1984, *La microsonda nuclear PIXE*, Mundo Científico Vol.10, pp. 878-885
- 32.- _____ Campbell J.L., 1988, *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, Wiley Sons. Co.

- 33.- KENDALL Maurice G. and Condom A.S., 1966, *The advanced theory of statistics* 34.- Kenneth Warn and Warner Cecil F., 1981, *Air pollution its origin and control*, Harper & Row.
- 35.- LAPEDES Daniel N., 1974, *Encyclopedia of Environmental Science*.
- 36.- LIU X., Gao N., Hopke P.H., Colen D., Bailey B., Crisp P., 1995, *Evaluation of spatial patterns of fine particle sulfur and lead concentrations in New South Wales, Australia*, Atmospheric environment, pp. 9-24.
- 37.- Mc GERVEY J. D., 1971, *Introducción a la Física Moderna*.
- 38.- MENDENHALL SHEAFFER and Wackerly., 1985, *Estadística matemática con aplicaciones*, Iberoamericana.
- 39.- MORRISON DONALD F., 1976, *Multivariate statistical methods*.
- 40.- NUCL. INSTR. & METH., 1977, *Some aspects of detector and electronic for x-ray analysis*.
- 41.- NUCLEPORE CORPORATION, 1990, *Products for laboratory and process filtration*.
- 42.- PFAFFLIN J. R., Ziegler Edward N., 1992, *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering*, Gordon & Breach Science Publishers Vol.1.
- 43.- R.C HENRY & Hidy G.M., 1982, *Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components-II salt lake city, Utah and St. Louis Missouri*, Atmospheric environment, pp. 929-943.
- 44.- RUPPN WALTER H., 1956, *Air pollution handbook*, Mc Graw Hill Co. Inc.
- 45.- RYDING S. O., 1992, *Environmental Management Handbook*, IOS Press.
- 46.- STOHL A., 1996, *Trajectory statistics - a new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe*, pp. 579-587.
- 47.- STRAUB CONRAD P., 1989, *Practical Handbook of Environmental Control*, CRC Press.
- 48.- STROKE H. HENRY, 1995, *The advanced physical - The first hundred years*, AIP PRESS (American Institute of Physics).
- 49.- THURSTON G. D. and Spengler J.D., 1985, *A quantitative assesment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston.*, Atmospheric environment, pp. 9-25.
- 50.- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 1992, *Dictionary and Thesaurus of Environment Health and Safety, U.S.A.*
- 51.- V. VALKOVIC, 1973, *X- Ray Emission Spectroscopy*, Physics Contemp., Vol.14, pp. 415-438.

- 52.- VAN ESPEN P., Janssens K., Swentwrs I. & Canberra Packard Benelux., *AXIL X-Ray analysis, Software users manual.*
- 53.- VAN GRIEKEN, Markowicz R.E., 1993, *Handbook of x-ray spectrometry*, Vol. 14.
- 54.- WALPOLE R.E., Myers R. H., 1986, *Probabilidad y estadística para ingenieros.*, Iberoamericana.
- 55.- WERNER STRAUSS, 1978, *Air pollution control, measuring and monitoring air pollutants*, J. Wiley.
- 56.- WOLDSETH R., KEVEX Corporation, 1973, *X ray energy spectrometry.*





Anexos

Anexo 1. Análisis estadístico descriptivo de las variables en estudio clasificadas en las 4 direcciones del viento

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO					
dirección este, grupo I de datos.No. de observaciones = 6					
VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	27.6224	51.4101	39.2647	7.9078	20.1399
X2k	9.0553	22.4053	14.6023	5.5069	37.7128
X3Ca	22.6936	51.4101	35.2956	11.3694	32.2121
X4Ti	6.1644	13.5277	8.1533	2.7976	34.3122
X5v	5.0000	11.9582	6.9647	2.6439	37.9616
X6Mn	3.0000	6.8556	4.1206	1.4226	34.5257
X7Fe	16.7928	31.1929	23.0004	6.2267	27.0722
X8Cu	3.8729	9.5916	5.3701	2.1432	39.9113
X9Zn	11.2694	24.3515	14.4647	4.9521	34.2361
X10Pb	14.0000	30.7733	19.0091	6.0318	31.7314
Y1Humedad	0.0741	0.1113	0.0884	0.0147	16.6869
Y2Temperatura	3.4161	4.7244	4.3100	0.5212	12.0930

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
 dirección norte, grupo I de datos., No. de observaciones =36

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	12.6885	56.7097	29.8891	9.8865	33.0774
X2k	4.2426	22.2280	12.4974	3.8146	30.5236
X3Ca	17.6068	55.6506	31.3518	9.4842	30.2511
X4Ti	3.7416	13.5277	7.7196	2.1357	27.6669
X5v	0.0000	9.2151	5.0797	2.3486	46.2357
X6Mn	0.0000	6.2449	3.5106	1.5703	44.7319
X7Fe	10.1488	38.6005	21.1488	6.0357	28.5393
X8Cu	1.7320	9.5393	4.6739	1.8327	39.2120
X9Zn	4.1231	24.8193	12.4637	5.1535	41.3478
X10Pb	7.7459	26.0959	14.0860	3.7264	26.4547
Y1Humedad	0.0565	0.1072	0.0893	0.0125	14.0293
Y2Temperatura	3.6124	5.2316	4.6633	0.3120	6.6911

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
 dirección sur, grupo I de datos., No. de observaciones =5

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	9.1104	38.1444	22.7962	11.6474	51.0937
X2k	4.0000	22.1585	11.0009	6.7063	60.9614
X3Ca	9.2736	61.1555	28.7371	19.3318	67.2714
X4Ti	2.6457	14.4222	7.3162	4.3405	59.3281
X5v	1.7320	9.2736	4.8264	2.8073	58.1650
X6Mn	0.0000	5.3851	2.7807	2.0209	72.6742
X7Fe	6.9282	39.8748	19.7760	12.1504	61.4399
X8Cu	0.0000	7.2111	3.5026	2.6766	76.4165
X9Zn	2.4494	18.9208	8.8166	6.3900	72.4772
X10Pb	6.5574	30.3809	16.1573	10.0461	62.1770
Y1Humedad	0.0640	0.1000	0.0854	0.0179	20.9608
Y2Temperatura	4.4440	4.8579	4.7233	0.1716	3.6335

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
 dirección oeste, grupo I de datos., No. de observaciones =4

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	S.D.	C.V.
X1s	25.2190	52.4404	35.5043	11.7722	33.1571
X2K	7.4833	16.0000	11.0346	4.1207	37.3435
X3Ca	15.4919	48.0104	29.7424	16.0888	54.0940
X4Ti	4.1231	9.0553	7.0295	2.1862	31.1010
X5v	0.0000	10.1488	4.4897	5.2715	117.4117
X6Mn	0.0000	6.2449	3.5359	2.7072	76.5615
X7Fe	11.3137	29.6647	20.9714	8.6563	41.2769
X8Cu	0.0000	8.0000	3.4012	3.4508	101.4589
X9Zn	2.4494	38.8072	13.3221	17.1861	129.0044
X10Pb	0.0000	23.1084	13.3313	10.0183	75.1487
Y1Humedad	0.0754	0.1024	0.0854	0.0118	13.8796
Y2Temperatura	4.4966	5.0249	4.7628	0.2781	5.8400

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
 dirección este, grupo II de datos., No. de observaciones =6

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	763.0000	2643.0000	1593.8330	629.54200	39.4986
X2K	82.0000	502.0000	238.5000	170.01800	71.2865
X3Ca	515.0000	2643.0000	1353.5000	819.18400	60.5234
X4Ti	38.0000	183.0000	73.0000	55.70200	76.3051
X5v	25.0000	143.0000	54.3330	45.23500	83.2558
X6Mn	9.0000	47.0000	18.6660	14.32000	76.7150
X7Fe	282.0000	973.0000	561.3330	292.54900	52.1168
X8Cu	15.0000	92.0000	32.6660	29.52700	90.3899
X9Zn	127.0000	593.0000	229.6660	179.88800	78.3259
X10Pb	104.0000	381.0000	251.1660	93.73400	37.3196
Y1Humedad	0.0055	0.0124	0.0080	4.26100	34.3784
Y2Temperatura	11.6700	22.3200	18.8030	0.00275	22.6655

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
dirección norte, grupo II de datos., No. de observaciones =35

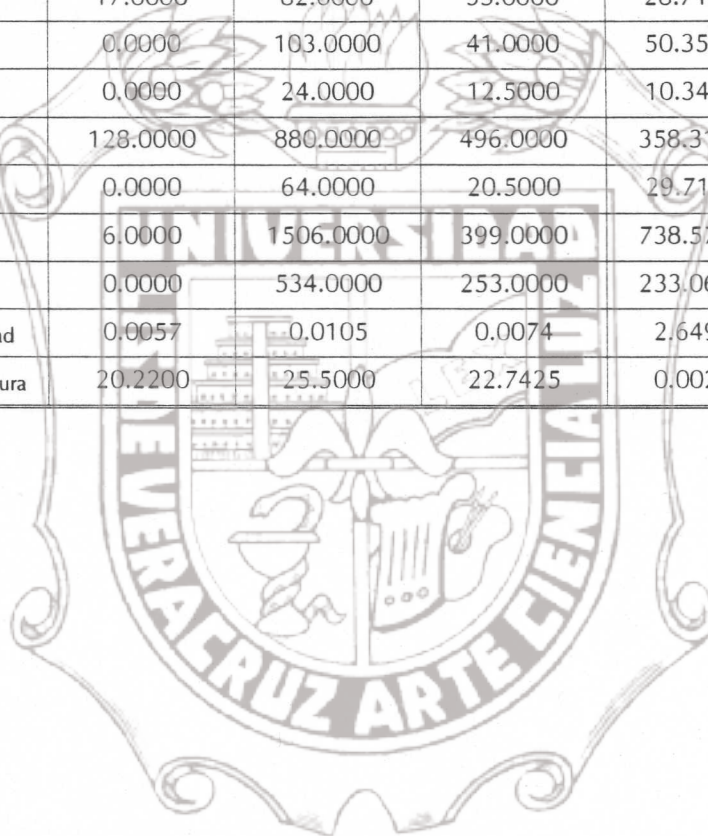
VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	161.0000	3216.0000	982.7710	663.09000	67.4714
X2k	18.0000	587.0000	171.5420	107.61190	62.7317
X3Ca	310.0000	3097.0000	1082.7710	671.27650	61.9961
X4Ti	14.0000	183.0000	64.9420	36.01792	55.4609
X5v	0.0000	85.0000	31.5420	23.62494	74.8979
X6Mn	0.0000	39.0000	14.3140	10.39732	72.6359
X7Fe	103.0000	1490.0000	489.2570	282.02910	57.6443
X8Cu	3.0000	91.0000	25.5140	21.13037	82.8177
X9Zn	17.0000	616.0000	184.5710	150.19070	81.3726
X10Pb	60.0000	434.0000	205.2570	96.21952	46.8775
Y1Humedad	0.0032	0.0115	0.0080	2.84360	26.3123
Y2Temperatura	13.0500	27.3700	21.8930	0.00215	12.9883

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
dirección sur, grupo II de datos, No. de observaciones =5

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	83.0000	1455.0000	628.2000	568.15240	90.4413
X2k	16.0000	491.0000	157.0000	189.79860	120.8908
X3Ca	86.0000	3740.0000	1124.8000	1480.68300	131.6397
X4Ti	7.0000	208.0000	68.6000	79.71073	116.1964
X5v	3.0000	86.0000	29.6000	32.85270	110.9889
X6Mn	0.0000	29.0000	11.0000	11.46734	104.2486
X7Fe	48.0000	1590.0000	509.2000	615.10870	120.799
X8Cu	0.0000	52.0000	18.0000	20.63977	114.6654
X9Zn	6.0000	358.0000	110.4000	144.39980	130.7969
X10Pb	43.0000	923.0000	341.8000	376.22290	110.0711
Y1Humedad	0.0032	0.0100	0.0058	1.59650	91.3598
Y2Temperatura	19.7500	23.6000	22.3340	0.00294	7.1485

ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE TENDENCIA CENTRAL Y DISPERSIÓN PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO
 dirección oeste, grupo II de datos, No. de observaciones =4

VARIABLE	MINIMO	MAXIMO	MEDIANA	SD	CV
X1s	636.0000	2750.0000	1364.5000	943.46510	69.1436
X2k	56.0000	256.0000	134.5000	95.31870	70.8689
X3Ca	240.0000	2305.0000	1078.7500	999.18080	92.6239
X4Ti	17.0000	82.0000	53.0000	28.71700	54.1830
X5v	0.0000	103.0000	41.0000	50.35200	122.8100
X6Mn	0.0000	24.0000	12.5000	10.34400	82.7526
X7Fe	128.0000	880.0000	496.0000	358.31090	72.2400
X8Cu	0.0000	64.0000	20.5000	29.71530	144.9528
X9Zn	6.0000	1506.0000	399.0000	738.57480	185.1065
X10Pb	0.0000	534.0000	253.0000	233.06940	92.1222
Y1Humedad	0.0057	0.0105	0.0074	2.64920	28.8358
Y2Temperatura	20.2200	25.5000	22.7425	0.00213	11.6489

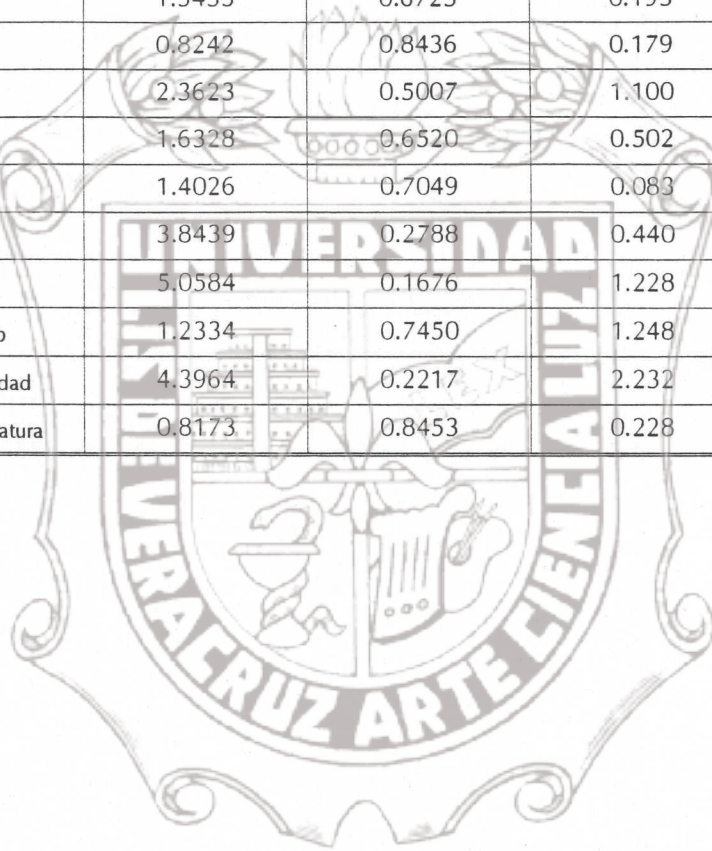


Anexo 2. Análisis para las concentraciones de los elementos encontrados empleando las pruebas de hipótesis de Wilcoxon y Kruskal Wallis

VALORES DE LOS ESTADÍSTICOS DE PRUEBA Y LA PROBABILIDAD DE ERROR TIPO I (FALSOS POSITIVOS) ASOCIADA. Grupo I				
VARIABLE	Wilcoxon		Kruskal Wallis	
	CHI SQR	Prob > CHISQ	Fc	Prob > F
X1s	7.5985	0.0551	2.900	0.0447
X2k	2.8315	0.4183	0.814	0.4926
X3Ca	1.5491	0.6710	0.355	0.7856
X4Ti	0.6832	0.8771	0.204	0.8932
X5v	2.5992	0.4700	0.999	0.4014
X6Mn	1.7240	0.6316	0.570	0.6379
X7Fe	1.4340	0.6976	0.205	0.8925
X8Cu	4.0373	0.2575	1.173	0.3299
X9Zn	5.0801	0.1660	0.696	0.5593
X10Pb	4.9345	0.1767	1.626	0.1959
Y1Humedad	0.6719	0.8798	0.207	0.8911
Y2Temperatura	4.2078	0.2399	2.348	0.0846

**VALORES DE LOS ESTADÍSTICOS DE PRUEBA Y LA PROBABILIDAD DE ERROR TIPO I
(FALSOS POSITIVOS) ASOCIADA.
Grupo II**

VARIABLE	Wilcoxon		Kruskal Wallis	
	CHI SQR	Prob > CHISQ	Fc	Prob > F
X1s	7.5959	0.0551	2.362	0.0836
X2k	2.7927	0.4247	0.709	0.5518
X3Ca	1.5435	0.6723	0.193	0.9009
X4Ti	0.8242	0.8436	0.179	0.9103
X5v	2.3623	0.5007	1.100	0.3590
X6Mn	1.6328	0.6520	0.502	0.6828
X7Fe	1.4026	0.7049	0.083	0.9692
X8Cu	3.8439	0.2788	0.440	0.7255
X9Zn	5.0584	0.1676	1.228	0.3102
X10Pb	1.2334	0.7450	1.248	0.3032
Y1Humedad	4.3964	0.2217	2.232	0.0971
Y2Temperatura	0.8173	0.8453	0.228	0.8764



Anexo 3. Modelos de predicción lineal temperatura contra concentración

Sea $X_1 \dots X_{10}$, las variables correspondientes a la concentración de los elementos, dependientes de Y_2 Temperatura, en la forma $X(1 \dots 10) = 1 (Y_2)$

PARÁMETROS Y ESTADÍSTICOS DE PREDICCIÓN AJUSTADOS						
Grupo I						
VD	β_1	ECM	R^2	R^2_{ADJ}	CV	Prob > T
X1s	47.5770	517027.730	0.6769	0.6735	68.2334	0.0001
X2K	7.8690	15809.160	0.6552	0.6484	72.1636	0.0001
X3Ca	50.1540	656646.800	0.6502	0.6432	73.0240	0.0001
X4Ti	2.9480	1840.600	0.6962	0.6901	66.3436	0.0001
X5v	1.5436	945.906	0.5500	0.5410	89.1213	0.0001
X6Mn	0.6818	141.869	0.6139	0.6062	78.9928	0.0001
X7Fe	22.5790	105519.090	0.7010	0.6950	65.5457	0.0001
X8Cu	1.1273	529.417	0.5380	0.5288	92.2530	0.0001
X9Zn	8.9062	58696.770	0.3960	0.3839	122.9690	0.0001
X10Pb	11.0720	40553.677	0.5946	0.5865	80.8680	0.0001

**PARÁMETROS Y ESTADÍSTICOS DE PREDICCIÓN AJUSTADOS
Grupo II**

VD	β_1	ECM	R^2	R^2_{ADJ}	CV	Prob > T
S	47.3820	526457.650	0.6749	0.6683	69.0247	0.0001
K	7.8945	16113.683	0.6532	0.6461	72.4707	0.0001
Ca	50.4620	667251.500	0.6501	0.6430	72.9895	0.0001
Ti	2.9709	1863.010	0.6976	0.6914	66.0787	0.0001
V	1.5544	961.756	0.5502	0.5410	89.0130	0.0001
Mn	0.6494	121.973	0.6274	0.6198	76.9092	0.0001
Fe	22.7460	106850.390	0.7022	0.6961	65.3184	0.0001
Cu	1.1382	519.841	0.5482	0.5390	90.4045	0.0001
Zn	9.0038	50613.985	0.3984	0.3861	122.2510	0.0001
Pb	10.4522		0.6893	0.6830	67.8366	0.0001

VD= Variable independiente

= Error cuadrado medio

 R^2_{ADJ} = R^2 ajustada

V= Coeficiente de variación

