

**IDENTIFICACION DE PRINCIPALES FUENTES CONTAMINANTES
DE PARTICULAS FINAS EN LA CIUDAD DE MEXICO: USO DE
RAYOS X INDUCIDOS POR BOMBARDEO DE PROTONES Y
METODOS ESTADISTICOS**

Tesis que presenta

M. en C. FRANCISCA ALDAPE UGALDE

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



Casa abierta al tiempo

**IDENTIFICACIÓN DE PRINCIPALES FUENTES CONTAMINANTES
DE PARTÍCULAS FINAS EN LA CIUDAD DE MÉXICO:
USO DE RAYOS X INDUCIDOS POR BOMBARDEO
DE PROTONES Y MÉTODOS ESTADÍSTICOS**

Tesis que presenta

M. en C. FRANCISCA ALDAPE UGALDE

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

Asesor: DR. SALVADOR A. CRUZ JIMÉNEZ

NOVIEMBRE DE 2006

La aplicación de la física en la solución de problemas complejos como la contaminación de la atmósfera es innegable. Es notable que el conocimiento de los procesos físicos involucrados en las interacciones atómicas y nucleares que se desarrollan con aceleradores de partículas hayan servido de base para lograr el desarrollo de métodos o técnicas analíticas cada vez más sensitivos, capaces de medir concentraciones muy pequeñas, del orden de nanogramos o picogramos, como por ejemplo la técnica de espectroscopía de rayos X por partícula cargada (PIXE: Particle Induced X-Ray Emission).

Por otro lado, los aerosoles atmosféricos juegan un papel muy importante en un sinnúmero de procesos básicos que gobiernan la física y la química de la atmósfera, por lo que en los últimos años se ha incrementado el interés por el registro sistemático de las distribuciones locales y la variación temporal de la cantidad total, composición elemental, distribución de tamaño e imagen microscópica de los aerosoles. Los efectos sobre estos procesos básicos pueden ser en parte detectados a través de los parámetros mencionados. La proposición e identificación de los orígenes o fuentes principales de donde proceden los contaminantes dispersos en el aire requiere de grandes conjuntos de datos aerométricos, como las concentraciones elementales, medidas sistemáticamente.

La masa depositada en los filtros de polvo atmosférico es tan pequeña, y aún más pequeña la masa elemental, que los métodos de análisis tradicionales no son capaces de medirla. La técnica PIXE, por su alta sensibilidad, se ajusta al esquema de estas investigaciones y por ello es ampliamente apreciada.

El análisis genera extensas bases de datos que requieren también de tratamientos matemáticos complejos. Las matemáticas aplicadas como la estadística, y en particular el Análisis de Factores por Componentes Principales, han sido ampliamente usadas por muchos investigadores en los últimos años como una herramienta aplicada a datos empíricos.

El interés de la autora por coadyuvar en la solución de problemas que afectan a la sociedad la inclinó a conjugar las disciplinas previamente mencionadas para investigar sobre las principales fuentes de los contaminantes dispersos en la parte suroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México, objetivo que ha sido logrado en este trabajo.

**A Javier Flores Maldonado, crítico exigente de este trabajo,
por las enriquecedoras discusiones científicas y de redacción,
por su apoyo, paciencia, comprensión y cariño.**

A mis hijos:

Javier

Zazil

Ixchel

**A mi madre: una de la Ciudad
Tanita de 92 años,
por haber retrasado hasta este
momento su viaje definitivo.**

RESUMEN

El análisis de muestras de contaminación atmosférica debida a partículas flotando en el aire es un problema único por la cantidad extraordinariamente pequeña de materia colectada en los filtros, la que además contiene un gran número de elementos químicos dentro de un amplio intervalo de números atómicos, cuyas concentraciones son en general diferentes. El esquema de análisis requerido para este tipo de investigaciones es tal que debe medir muchos de los elementos de interés, debe tener una buena sensibilidad para proveer resultados confiables para aquellos elementos presentes en bajas concentraciones, aún en la presencia de grandes cantidades de otros, y debe ser rápido con el fin de analizar un gran volumen de muestras en tiempos razonablemente cortos. Las técnicas de origen atómico y nuclear ofrecen las mejores posibilidades para el análisis de este tipo de muestras, y en particular la técnica de análisis por emisión de rayos X inducidos por partícula (PIXE) satisface este esquema.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados de la aplicación de la técnica PIXE basada en la interacción de iones con la materia, la que aporta información relevante sobre el contenido elemental de las muestras de polvo atmosférico, para utilizarla en la identificación del origen de los contaminantes. El análisis de muestras de contaminación atmosférica a través de esta técnica genera extensas bases de datos de las cuales es posible obtener información muy útil; sin embargo, su tratamiento es complejo debido a la cantidad de resultados generados y a la alta intercorrelación entre las variables. El análisis estadístico de los datos es una alternativa que ayuda a superar las dificultades técnicas que ofrece el problema. El tratamiento de las bases de datos mediante análisis de factores por componentes principales y puntajes absolutos permite lograr el objetivo de este trabajo. Con esto es posible ofrecer propuestas alternativas para controlar las emisiones y disminuir sus efectos.

En el desarrollo del trabajo se consideró importante realizar una revisión de los aspectos más relevantes de los procesos físicos que tienen lugar en PIXE, como son la producción de vacancias electrónicas y la subsecuente emisión de rayos-X característicos, así como las teorías propuestas que explican los mecanismos asociados a dichos procesos. Asimismo se explica el proceso de radiación de fondo continuo y su impacto en la determinación de la sensibilidad de esta técnica, el límite de detección del análisis y el concepto de límite mínimo de detección. También se describe la instrumentación para realizar el análisis por la técnica PIXE, la cual incluye el

acelerador de partículas, la línea de transporte de haz incluyendo los elementos de enfoque y colimación, la cámara de irradiación, el sistema de detección de rayos-X y la electrónica asociada. Todos estos elementos juegan un papel muy importante en la ejecución de los experimentos y en la determinación de los resultados, mismos que dependen en gran medida del buen funcionamiento de los instrumentos en uso. A continuación se explican los aspectos fundamentales del tratamiento estadístico de los datos, donde se describe la metodología del análisis estadístico aplicado. El trabajo concluye con la presentación de los resultados sobre la identificación de las fuentes principales que dan origen a los contaminantes en tres sitios localizados en el suroeste del área metropolitana de la Ciudad de México. Al final se incluye una sección de conclusiones en la que se presenta una discusión general y se dan recomendaciones. Los cálculos ejecutados en este trabajo fueron realizados siguiendo el método desarrollado por Thurston y Spengler, haciendo uso de un programa comercial de computadora para análisis estadístico.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	3
Capítulo 1. PRINCIPIO FISICO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS	10
1.1 Producción de vacancias y emisión de rayos-X característicos	10
1.2 Probabilidad de ionización del átomo por impacto de protón y emisión de rayos-X característicos	12
1.3 Procesos de Producción de rayos-X y teorías	13
1.3.1 Aproximación de Onda Plana de Born (Plane Wave Born Approximation: PWBA)	15
1.3.2 Aproximación de encuentro binario o de dos cuerpos (Binary Encounter Approximation: BEA)	16
1.3.3 Aproximación semi-clásica (Semiclassical Approximation: SCA)	17
1.4 Radiación de Fondo Continuo o Bremsstrahlung	18
1.5 Límite de detección	22
1.5.1 Límite mínimo de detección	23
1.5.2 Condiciones experimentales óptimas para la aplicación de la técnica PIXE	23
Capítulo 2. INSTRUMENTACIÓN	28
2.1 Instrumentación para el análisis PIXE en el ININ	28
2.1.1 Instalación del sistema de transporte de haz o línea PIXE en el ININ	29
2.1.2 Configuración del sistema de transporte de haz o línea PIXE	30
2.2 Cámara de irradiación PIXE	33
2.3 Acelerador	35
2.4 Sistema de detección de fotones de rayos-X	35
2.4.1 Equipo electrónico asociado al detector	36
2.4.2 Resolución del detector	37
2.4.3 Eficiencia del detector	38
2.5 Calibración del sistema PIXE	41
2.6 Cálculo de la concentración	45

2.7	Límite mínimo de detección	46
2.8	Tamaño y uniformidad del haz	47
Capítulo 3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS		49
3.1	Metodología	52
3.1.1	Colección de muestras	52
3.1.2	Análisis de muestras usando PIXE	54
3.2	Métodos estadísticos	56
3.2.1	Análisis de factores	57
3.2.2	Análisis por Componentes Principales	58
3.2.3	Identificación de fuentes	63
3.2.4	Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento	64
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		70
4.1	Estadística descriptiva de la matriz de datos	70
4.2	Matriz de correlación	72
4.3	Análisis por Componentes Principales	73
4.4	Rotación de variabilidad máxima de la matriz de componentes principales e identificación de fuentes	75
4.4.1	Identificación de fuentes a partir de los resultados experimentales	76
4.5	Análisis de los Puntajes Absolutos de las Componentes Principales (PACP) y determinación de las contribuciones de las fuentes a las concentraciones de cada elemento	78
4.6	Discusión general	86
CONCLUSIONES		89
RECOMENDACIONES		90
BIBLIOGRAFÍA		91
ANEXOS		99

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es uno de los fenómenos más importantes que se han observado en el medio ambiente a nivel mundial y se considera como una amenaza seria para la humanidad. Afecta directamente a la población y en general a todos los seres vivos. A medida que los países impulsan vigorosamente su industrialización para hacer crecer su economía, la contaminación aumenta. Por otro lado, aunado al incremento en la población se genera un incremento en la contaminación. Estas son las dos causas principales del continuo aumento de la contaminación en todo el mundo.

La introducción a la atmósfera de cualquier sustancia que no sea alguna de las sustancias o compuestos que normalmente la constituyen se considera contaminación atmosférica. Existen dos componentes principales que contribuyen a ésta: la natural y la antropogénica. La primera proviene de fuentes naturales como erupciones volcánicas y otras emanaciones de la tierra, como polvos del suelo, pólenes y materia orgánica en general. Con mayor o menor abundancia a lo largo del tiempo, la componente natural siempre ha estado presente en la atmósfera y su presencia se considera dañina solo si sus concentraciones son muy altas. La segunda, introducida por el ser humano, se produce fundamentalmente por la quema de combustibles fósiles en vehículos automotores y en centrales generadoras de electricidad, quema de materiales combustibles para uso doméstico, incineradores, emisiones de procesos industriales, quema de basura al aire libre, polvos provenientes de procesos agrícolas, trabajos de construcción, actividades de minería, etc. La contaminación atmosférica de origen antropogénico, al ir incrementándose día con día en todo el mundo, se ha convertido en un problema serio de salud pública, por lo que en la medida de lo posible debe ser controlada. Este tipo de contaminación también se ha convertido en un tema importante de investigación que ha llamado la atención de investigadores de diversas disciplinas en todo el mundo. Los contaminantes atmosféricos son muy variados en sus formas físicas y químicas. Pueden ser gases o partículas (sólidas o líquidas) y están sujetos a interacciones entre sí que los transforman continuamente. Entre los contaminantes atmosféricos se pueden mencionar el dióxido de azufre, compuestos de azufre como sulfatos, óxidos de nitrógeno, dióxido y monóxido de carbono, ozono, compuestos derivados de procesos industriales, partículas de diversos tamaños muchas de ellas conteniendo metales pesados, compuestos orgánicos volátiles, pólenes, materia orgánica fragmentada

dispersada en partícula fina, etc. Todos estos contaminantes, cuando rebasan determinadas concentraciones, se consideran un riesgo para la salud de la población.

Históricamente se han registrado algunos eventos de contaminación atmosférica que por su magnitud y efectos nocivos se consideran trascendentes, ya que permitieron atraer la atención de la sociedad hacia un problema al que no se le había dado la debida importancia. El suceso más palpable de los efectos nocivos de la contaminación atmosférica sobre la salud ocurrió con el famoso incidente de la niebla de Londres en 1952. Se estima que hubo alrededor de 4000 muertes derivadas de ese incidente, que dejó categóricamente documentada una relación directa entre la contaminación atmosférica debida a partículas y la tasa de mortalidad. Durante esa década (los cincuentas) se registraron otros eventos semejantes de contaminación atmosférica tanto en Estados Unidos como en México, los cuales también cobraron vidas. Estos hechos inquietaron y preocuparon a la sociedad en general y principalmente a la comunidad científica. La necesidad de cuantificar y conocer la composición física y química de los contaminantes atmosféricos, entre ellos la materia particulada aerotransportada (MPA), se hizo evidente.

Así, la comunidad científica internacional dio inicio al proceso de investigación de la contaminación atmosférica de manera más amplia y sistemática, y los científicos de diferentes especialidades han aportado sus contribuciones según sus capacidades. El fenómeno de la contaminación atmosférica es bastante complejo debido a la gran cantidad de parámetros que en él intervienen, por lo que la cantidad de información requerida para comprenderlo es también muy abundante. Se debe tomar en cuenta que el fenómeno es diferente de lugar a lugar y que no conserva las mismas condiciones a través del tiempo. En su estudio, ha sido necesario conocer sus diferentes componentes, así como valorar los efectos que cada uno de ellos provoca en la salud de la población. Durante el proceso de investigación que se ha desarrollado sobre la contaminación atmosférica, el estudio de los gases contaminantes avanzó rápidamente, ya que de alguna manera planteó un problema de más fácil solución que el estudio de las partículas. Esto se hizo evidente en un plazo breve, ya que las mediciones de gases con fines de investigación se hicieron rutinarios poco tiempo después de la ocurrencia de los episodios de alta contaminación ya mencionados. Sin embargo, este no fue el caso de las partículas, debido a que el problema técnico que presenta tanto su colección como su análisis es bastante más complejo. Los científicos tuvieron que comenzar a incursionar en áreas hasta entonces no exploradas, como el diseño de aparatos para simular las condiciones de operación del aparato respiratorio, los que a la

vez permitieron la toma de muestras de diversos contaminantes como las partículas de polvo atmosférico. Algunos de estos aparatos se diseñaron de tal manera que pudieran succionar aire contaminado a través de membranas o filtros de cierta porosidad, a fin de que el polvo atmosférico quedara depositado en ellos. Así, estas membranas o filtros conteniendo el polvo atmosférico comenzaron a ser usadas en todo tipo de análisis como el gravimétrico, químico, etc. Además, en los diseños se consideraron razones de flujos muy parecidas a las observadas en el ser humano, esto con el objeto de reproducir lo más fielmente posible la función respiratoria. También se comenzó a tomar en cuenta el tamaño de las partículas, ya que éste manifiesta diferentes efectos en la salud. Se ha demostrado que su efecto depende fuertemente tanto de su composición química como de su tamaño. En cuanto concierne a las técnicas de análisis químico, la mayoría de los métodos tradicionales no ofrecieron soluciones satisfactorias debido a la escasa cantidad de material particulado que podía ser colectado. Esta cantidad de polvo atmosférico difícilmente se acercaba a unos cuantos cientos de microgramos. Esta cantidad de masa no era suficiente para poder analizarla con las técnicas tradicionales de análisis como la espectroscopía de emisión óptica y absorción atómica. El análisis de muestras de contaminación atmosférica debida a partículas flotando en el aire es un problema único, ya que la cantidad de materia colectada en los filtros es extraordinariamente pequeña y contiene además, un gran número de elementos químicos dentro de un amplio intervalo de números atómicos, cuyas concentraciones son en general diferentes. Así, el esquema de análisis requerido para este tipo de investigaciones es tal que debe medir muchos de los elementos de interés, debe tener una buena sensibilidad para proveer resultados confiables para aquellos elementos presentes en bajas concentraciones aún en la presencia de grandes cantidades de otros, y debe ser rápido con el fin de analizar un gran volumen de muestras en tiempos razonablemente cortos. Las técnicas de origen atómico y nuclear ofrecieron las mejores posibilidades para el análisis de este tipo de muestras y en particular la técnica de análisis por emisión de rayos X inducidos por partícula (PIXE), llenó plenamente este esquema. Una vez que esta técnica de análisis alcanzó un desarrollo razonable, empezó a ser utilizada cotidianamente por muchos investigadores en todo el mundo, aportando información única que confirmó su importancia en poco tiempo. PIXE es considerada actualmente una de las técnicas analíticas importantes para el estudio de los contaminantes atmosféricos, en especial de materia particulada aerotransportada (MPA), ya que satisface el esquema de análisis requerido que no ofrecen otras técnicas. Debe tomarse en cuenta que no hay

una sola técnica capaz de proporcionar toda la información que se requiere para el estudio y tratamiento de la contaminación atmosférica, por lo que es absolutamente necesario el uso de diversas técnicas las cuales son evidentemente complementarias. Es claro que para poder resolver un problema se requiere un conocimiento mínimo del mismo. En cuanto a la MPA en la atmósfera, ésta componente procede de diversas fuentes, las cuales aportan distintas contribuciones. El control de este contaminante y su posible reducción o eliminación dependen en gran medida del conocimiento de sus orígenes o fuentes. Para abordar el problema de la determinación de las fuentes de la contaminación atmosférica se han identificado nuevas metodologías que consisten en combinar la información que se obtiene del análisis de muestras colectadas estratégicamente y el uso de técnicas de análisis estadístico. En los primeros intentos por aplicar estas nuevas metodologías, los pioneros de estas investigaciones sólo pudieron utilizar los datos disponibles del uso de las técnicas de análisis empleadas en ese momento, las cuales estaban limitadas a la oferta de un número limitado de técnicas de análisis como absorción atómica, cromatografía de gases y otras disponibles en el momento, además de las técnicas tradicionales de análisis químico en laboratorio, muchas de las cuales resultaban inapropiadas para el tipo de contaminantes que usualmente se encuentran en la atmósfera. El uso de técnicas de origen nuclear como PIXE permiten actualmente contar con información más completa y confiable que ha venido a incrementar el potencial del método propuesto.

Una vez que PIXE fue propuesta como técnica de análisis elemental en el año 1970 [1], su desarrollo, consolidación y aceptación por la comunidad científica se logró en aproximadamente diez años, durante la década de los setentas. En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), los primeros intentos para instalar la técnica para el análisis de aerosoles atmosféricos, se hicieron durante 1986. En 1987 se instaló la primera línea PIXE acoplada al acelerador tandem Van de Graaff de 6 MV, en la que se instaló una cámara PIXE dotada de los mínimos requerimientos técnicos, con la que se obtuvieron, con equipo improvisado, los primeros espectros PIXE que proporcionaron información cualitativa. Estos primeros resultados no fueron reportados en la literatura. A partir de ese año también se empezaron a coleccionar algunas muestras de MPA utilizando un muestreador integral sencillo construido localmente, con el fin de observar los primeros espectros de polvo atmosférico de la ciudad de México. Ese mismo año se obtuvieron los primeros resultados cualitativos. En 1988 se realizó la primera campaña de colección de muestras de MPA utilizando el mismo colector integral, aplicando ahora una

estrategia de colección planificada. En 1990 la línea fue reconstruida y ubicada en su sitio definitivo. Durante ese mismo año las muestras colectadas entre 1988 y 1990 fueron analizadas utilizando el sistema PIXE del Laboratorio Nuclear Crocker de la Universidad de California, Davis (CNL-UCD), resultados que fueron publicados en la literatura [2,3], en tanto la línea de transporte de haz y el sistema PIXE se estaban desarrollando en el ININ. En 1991 se realizó la primera calibración del sistema y se obtuvieron las primeras mediciones cuantitativas en el ININ. Este sistema fue validado realizando mediciones sobre el mismo conjunto de muestras que habían sido analizadas previamente en el CNL-UCD, obteniéndose resultados altamente satisfactorios [4] donde las diferencias entre mediciones fueron sólo de una fracción de la desviación estándar. De 1991 a 1998 se produjeron y publicaron resultados [5-10] sobre los análisis de muestras de MPA colectadas no solo en el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM), sino también en otros estados de la República Mexicana. Los resultados obtenidos en este periodo aportaron información valiosa a los gobiernos de varios estados como el Distrito Federal, Hidalgo, Nuevo León y Estado de México, algunos de los cuales, entre ellos el del Estado de Hidalgo, utilizaron los resultados obtenidos en cuanto a las concentraciones de contenido elemental de la MPA se refiere, como un soporte en sus tomas de decisiones y valoración de la calidad del aire, principalmente con relación a sitios altamente deteriorados donde se recomendó la remediación de éstos. Asimismo, diversas dependencias gubernamentales como la Dirección General de Salud Ambiental de la Secretaría de Salud, el Instituto Nacional de Ecología, el Instituto Mexicano del Petróleo, etc., han utilizado esta información. Durante los años 1999 y 2000 se instaló un nuevo acelerador tandem de 2 MV para ser dedicado a estudios ambientales con énfasis en el estudio de MPA. Simultáneamente se diseñó y construyó una nueva línea PIXE y se instaló un nuevo sistema PIXE, el cual ha sido calibrado y validado. A partir del año 2001, este sistema se usa cotidianamente para realizar estudios de MPA, los cuales proporcionan información que sirve a los gobiernos locales del Distrito Federal y al Estado de México, así como para soportar el trabajo de investigación que permite profundizar en el conocimiento de este fenómeno. En el año 2001 se exploraron seis sitios en dos áreas de la ciudad, uno en el noroeste y otro en el suroeste. En el año 2002 se participó en un estudio de exploración en el AMCM que sirvió para la ubicación, con bases científicas, de las estaciones de la nueva red de monitoreo de partículas menores a 2.5 micrómetros ($PM_{2.5}$) que actualmente opera la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal (SMA-GDF). En el estudio se valoraron

40 sitios en cuatro zonas del área conurbada, subdivididas en una cuadrícula de 2 por 2 km, con objeto de identificar los lugares más representativos a partir de los niveles locales de contaminación y ubicar en ellos muestreadores de partículas $PM_{2.5}$.

Los estudios de MPA en el AMCM usando la técnica PIXE se iniciaron formalmente en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares en cuanto la técnica fue instalada y validada. Los resultados obtenidos han aportando un beneficio directo a la sociedad. En el presente estudio se ha establecido una metodología para la identificación de fuentes de contaminantes atmosféricos basada en los resultados de las concentraciones elementales determinadas por la técnica PIXE en combinación con las técnicas de análisis estadístico denominadas Análisis de Factores por Componentes Principales y Puntajes Absolutos por Componentes Principales (PACP). Con esto es posible identificar las fuentes más importantes que producen a la MPA y además determinar la aportación de cada una de éstas a la concentración de cada uno de los elementos encontrados en las muestras. Los resultados de este estudio son parte de la información que los gobiernos requieren para incrementar el conocimiento acerca de las fuentes que producen la contaminación atmosférica, normar criterios y establecer programas de control de emisiones que ayuden a disminuir los niveles de contaminantes para lograr una mejor calidad de aire.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados de la aplicación de la técnica PIXE basada en la interacción de iones con la materia, la que aporta información relevante sobre el contenido elemental de muestras de polvo atmosférico, para utilizarla en la identificación del origen de los contaminantes. El análisis de muestras de contaminación atmosférica a través de esta técnica genera extensas bases de datos de las cuales es posible obtener información muy útil; sin embargo, su tratamiento es complejo debido a la cantidad de resultados generados y a la alta intercorrelación entre las variables. El análisis estadístico de los datos es una alternativa que ayuda a superar las dificultades técnicas que ofrece el problema. El tratamiento de las bases de datos mediante análisis de factores por componentes principales y puntajes absolutos permite lograr el objetivo de este trabajo. Con esto es posible ofrecer propuestas alternativas para controlar las emisiones y disminuir sus efectos. Se consideró importante realizar en el Capítulo 1 una revisión de los aspectos más relevantes de los procesos físicos que tienen lugar en PIXE, como son la producción de vacancias electrónicas y la subsecuente emisión de rayos-X característicos, así como las teorías propuestas que explican los mecanismos asociados a dichos procesos. Asimismo se explica el proceso de radiación de fondo continuo y su impacto en la

determinación de la sensibilidad de esta técnica, el límite de detección del análisis y el concepto de límite mínimo de detección. En la Capítulo 2 se describe la instrumentación para realizar el análisis por la técnica PIXE, la cual incluye el acelerador, la línea de transporte de haz incluyendo los elementos de enfoque y colimación, la cámara de irradiación, el sistema de detección de rayos-X y la electrónica asociada, debido a que juegan un papel muy importante en la ejecución de los experimentos y en la determinación de los resultados, los que dependen en gran medida del buen funcionamiento de los instrumentos en uso. Los aspectos fundamentales del tratamiento estadístico de los datos se presentan en el Capítulo 3, donde se describen las fases en que se desarrolló el análisis estadístico. Los resultados obtenidos al aplicar la metodología del análisis estadístico para identificar las fuentes principales que dan origen a los contaminantes y su discusión se reportan en el Capítulo 4. Se incluye una sección de conclusiones en la que se dan sugerencias y recomendaciones.

ayuda a superar los diferentes problemas que ofrece el problema. El tratamiento de las bases de datos mediante el análisis de factores por componentes principales y puntajes absolutos permite lograr el objetivo de este trabajo. Con esta es posible ofrecer propuestas alternativas para mejorar las emisiones y disminuir sus efectos. Se considera importante realizar en el Capítulo 1 un análisis de los aspectos más relevantes de los procesos físicos que tienen lugar en PIXE, como son la producción de vacancias electrónicas y la subsecuente emisión de rayos-X características, así como las teorías propuestas que explican los mecanismos asociados a dichos procesos. También se explica el proceso de radiación de fondo continuo y su impacto en la

Capítulo 1. PRINCIPIO FISICO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS

En la práctica, cuando un ión positivo energético (por ejemplo un protón) incide sobre una muestra (blanco) de algún material, existe una probabilidad relativamente alta (típicamente con una sección transversal de cientos de barns) de excitar a uno o más electrones de los niveles más internos del átomo de la muestra con el que interaccionó. La desexcitación subsecuente, conduce a una emisión de energía, principalmente en la forma de radiación X característica o, en átomos ligeros, a una emisión de electrones Auger. Esta radiación es característica del átomo que se ha excitado. El registro y la determinación de la energía de esos rayos-X son la base del análisis PIXE. En este capítulo, se revisan los aspectos más importantes de los procesos físicos que tienen lugar en PIXE, como son la producción de vacancias electrónicas y la subsecuente emisión de rayos-X característicos, así como las teorías propuestas que explican los mecanismos asociados a dichos procesos. Finalmente, también se explica brevemente el proceso de radiación de fondo continuo y su impacto en la determinación de la sensibilidad del análisis PIXE, el límite de detección y el concepto de límite mínimo de detección.

1.1 Producción de vacancias y emisión de rayos-X característicos

De acuerdo a la teoría cuántica de la estructura atómica de Bohr, el átomo solamente puede existir en un cierto número de estados cuánticos (niveles o capas) con una energía bien definida y con un número máximo de $2n^2$ electrones por cada capa [11]. Estos únicamente podrán cambiar de estado mediante transiciones entre niveles discretos de energía, con una consecuente absorción o emisión de radiación electromagnética. La literatura científica, así como diversos textos, describen detalladamente la configuración electrónica y los niveles de energía de los átomos. Véase por ejemplo la referencia [11].

Para ionizar o excitar un átomo se requiere de energía para vencer el amarre del electrón. Esta energía se obtiene a expensas de la energía cinética del ión incidente (considérese protón en este estudio). La ionización de un átomo se debe esencialmente a la interacción eléctrica entre el protón y el electrón que da como resultado la creación de vacancias [12]. La representación gráfica de estos procesos se encuentra en la literatura [13,14].

El proceso físico se realiza en dos etapas: i) la *ionización o excitación* y ii) la *desexcitación*:

- i) El protón al interactuar con los átomos de la muestra produce en ellos *ionización o excitación*.
- ii) El átomo sufre una *desexcitación* emitiendo un fotón de energía característica del elemento al que corresponde.

Cuando se crea una vacancia en cualquiera de las capas atómicas, ésta tiende a ser llenada inmediatamente por algún electrón de una capa superior, provocando la desexcitación del átomo, como se muestra en la Figura 1-1. La energía del fotón es característica del elemento y de la capa o subcapa del átomo en la cual se haya originado. Cada elemento tiene sus energías características de transición, por tanto la detección de un rayo-X de una energía dada indica la presencia en la muestra del elemento correspondiente. En la literatura existen diagramas completos de niveles atómicos de energía así como de transiciones permitidas y tablas completas de energías características [15,16], bordes de absorción [17,18] apropiados para cada capa electrónica en cada átomo, y coeficientes de atenuación [19-21]. La región de energía para rayos-X más apropiada para PIXE va de 1 a 40 keV, y cubre todos los elementos con número atómico mayor que el del sodio.

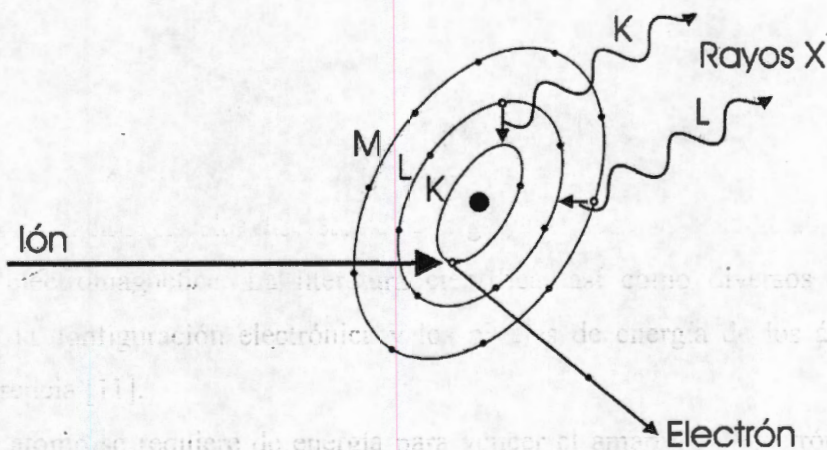


Figura 1-1. Esquema de la producción de rayos-X característicos por un ión incidente.

1.2 Probabilidad de ionización del átomo por impacto de protón y emisión de rayos-X característicos

La observación de la radiación característica mediante el bombardeo con partículas α parece haber sido primeramente hecha por Rutherford en 1911. A partir de 1912, Chadwick y otros investigadores [22-26] observaron e identificaron los rayos-X característicos de diversos elementos expuestos a partículas α provenientes de fuentes radiactivas. En 1913 Moseley encontró una relación entre la longitud de onda de las líneas de rayos-X y el número atómico. En sus experimentos, él observó que en el espectro de rayos-X del latón, las líneas del cobre eran más intensas que las líneas del zinc. Este hecho se ha considerado como el comienzo del análisis espectroquímico cualitativo y cuantitativo de rayos-X. Desde ese tiempo (1911-1913), ese tema fue re-examinado a intervalos. Por ejemplo, Bothe y Franz reportaron [22] una serie de medidas en las cuales varios elementos habían sido irradiados con partículas α que provenían de decaimientos radiactivos. Cork [23] llevó a cabo una serie de mediciones de radiación característica mediante el bombardeo de diversos materiales con deuterones cuya energía máxima era de 10 MeV. Observó que los rayos-X K se detectaban hasta el número atómico 38. Arriba de este valor los rayos-X K no se observaban, pero entre los números atómicos 52 y 78, se podían observar los rayos-X L. La razón de esto se debe a que, a medida que el número atómico de un elemento aumenta, los electrones de la capa K están cada vez más fuertemente ligados, lo que implica que en un momento dado, sea más fácil expulsar los electrones de la capa L.

Fue hasta la década de los años cincuentas, cuando la disponibilidad del uso de aceleradores de partículas, abrió la posibilidad de trabajo experimental para realizar mediciones más detalladas en un amplio intervalo de energías de partículas. Las investigaciones de Messelt [24] y de Khan y Potter [25] mostraron que la producción de rayos-X se incrementa rápidamente con la energía del protón. Se encontró también que hay una fuerte variación inversa con el número atómico, lo cual fue investigado sistemáticamente en ese tiempo. Merzbacher y Lewis [26] ilustran estos dos aspectos principales de la producción de rayos-X mediante el bombardeo de protones y proporcionan información detallada del trabajo experimental que llevaron a cabo hasta poco antes de publicar sus resultados, conjuntamente con una descripción del análisis teórico asociado.

Figura 1-1 Esquema de la producción de rayos-X característicos por un ión incidente.

1.3 Procesos de Producción de rayos-X y teorías

La ionización de la capa más interna está definida por la llamada *sección eficaz*. El estudio experimental de las secciones eficaces se ha realizado intensamente en las dos pasadas décadas por diversos grupos [27-29]. Esto ha sido hecho tanto para blanco delgado como para blanco grueso. Actualmente la producción de vacancias en las capas más internas de los átomos por medio de impacto iónico, y la consecuente emisión inmediata de fotones de rayos-X para iones ligeros, es bastante conocida. El proceso de producción de rayos-X característicos puede ser interpretado gráficamente mediante un diagrama muy simple como lo muestra la Figura 1-1. El impacto del ión sobre uno de los átomos de la muestra expulsa uno de los electrones de la capa K, el cual deja al átomo en un estado excitado con un exceso de energía. La vacancia en la capa K se desexcita inmediatamente después, en aproximadamente 10^{-16} segundos [16], mediante la emisión de un rayo-X característico, la emisión de un electrón Auger, o algún otro proceso de decaimiento. La energía de emisión de un fotón de rayos-X K depende del número atómico Z del átomo que se esté bombardeando, y corresponde al exceso de energía que tiene el electrón por provenir de una capa más externa. De la misma manera una vacancia creada en la capa L dará lugar a un fotón característico de rayos-X L. La Figura 1-2 presenta un espectro de varias líneas características de rayos-X provenientes de los diversos elementos contenidos en una muestra de polvo atmosférico colectada en la atmósfera de la ciudad de México.

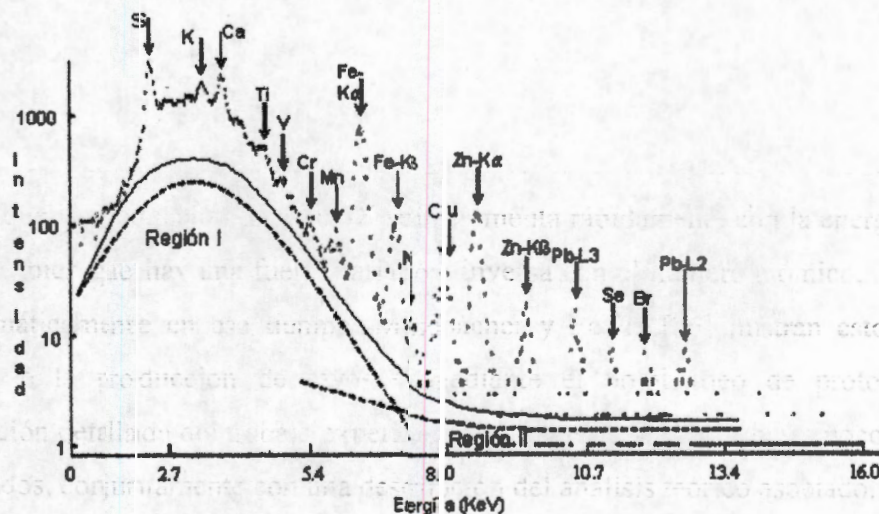


Figura 1-2 Espectro de varias líneas características de rayos-X provenientes de diversos elementos contenidos en una muestra de polvo atmosférico.

Desde que se observó la producción de rayos-X característicos generados mediante diversos agentes excitadores como electrones, protones, y otras partículas cargadas, así como rayos-X, se comenzaron a desarrollar modelos teóricos con el propósito de entender los mecanismos o procesos de ionización del átomo, a la vez de proponer el comportamiento general para la sección eficaz de ionización. Estos procesos han sido descritos, para iones ligeros, a través de varias teorías que ofrecen una explicación satisfactoria acerca de las secciones eficaces de producción de rayos-X, como la de García [30], la que se explica en párrafos posteriores. La Figura 1-3 muestra una representación típica de producción de vacancias K calculada teóricamente, en la cual se observa que el resultado teórico coincide razonablemente con los resultados encontrados experimentalmente para diversos elementos sujetos a análisis, mismos que fueron irradiados con protones de diferente energía.

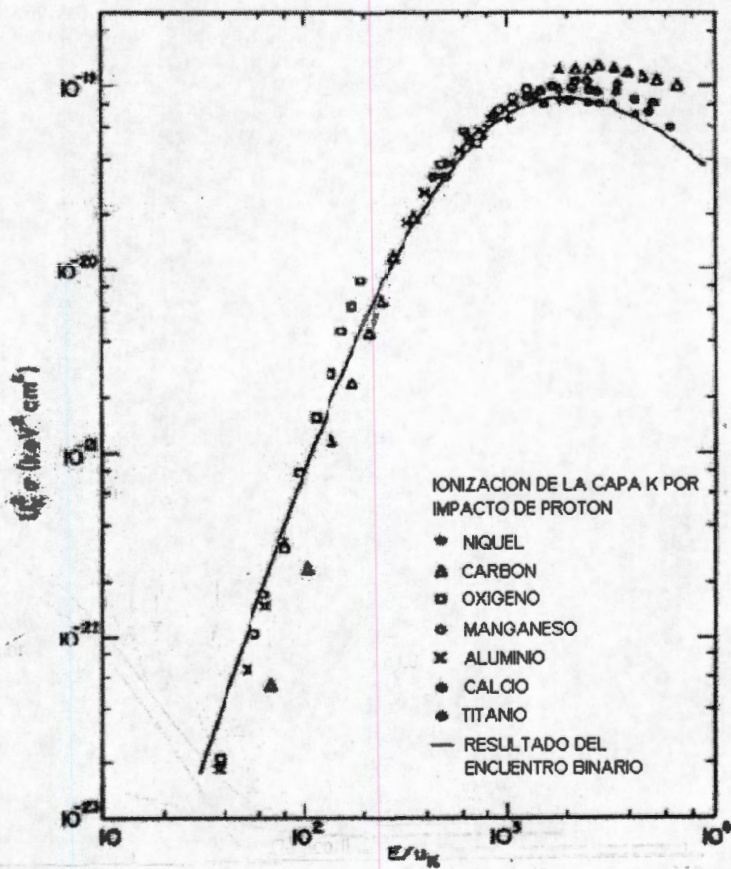


Figura 1-3 Producción de vacancias K para varios elementos que fueron bombardeados con protones de diferentes energías [30].

En general, un modelo no será válido si no explica adecuadamente el experimento. En el caso particular relacionado con los procesos de ionización de rayos-X, los modelos están enfocados a predecir el comportamiento de la probabilidad de ionización (sección eficaz de ionización) dentro del intervalo de elementos en el cual fueron hechas las mediciones experimentales. En este aspecto, el desarrollo de un modelo se hace a partir de ciertas suposiciones, como por ejemplo tipo de interacción, intervalo de energía, tipo de partícula, etc. Una vez desarrollado, éste tendrá que ser comparado con los datos experimentales, a fin de comprobar qué tanto se ajusta y explica el fenómeno que se desea interpretar.

Por lo que se refiere a la *interacción partícula-átomo*, son tres los modelos básicos que han sido ampliamente usados para predecir la ionización del átomo blanco mediante iones ligeros ($Z \leq 2$) y para calcular las secciones eficaces de vacancias en las capas más internas:

- 1) La Aproximación de Onda Plana de Born (Plane Wave Born Approximation: PWBA).
- 2) La Aproximación de Momento (impulso) de García, también conocida como Aproximación de Encuentro Binario o Encuentro de dos Cuerpos (Binary Encounter Approximation: BEA).
- 3) La Aproximación Semi-Clásica (Semiclassical Approximation: SCA).

A continuación se describen brevemente estos modelos.

1.3.1 Aproximación de Onda Plana de Born (Plane Wave Born Approximation: PWBA)

En la Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA) [26], las partículas del haz incidente así como las dispersadas se describen por ondas planas, siendo la interacción coulombiana entre la partícula incidente y un electrón de un átomo la responsable de una dispersión elástica que da lugar a la producción de vacancias de electrones. Así, los estados inicial y final del átomo, son descritos en términos de transiciones de un electrón, ligado inicialmente, a un estado no ligado descrito por una función de onda del continuo, con el resto de los electrones en su estado inicial. Este modelo, el cual aplica teoría de perturbaciones a una transición desde un estado inicial (onda plana del proyectil y un electrón atómico ligado) a un estado final (onda plana del proyectil y un electrón expulsado al continuo), fue modificado y enriquecido por Brandt [31] y Basbas [32]. Estos autores incorporaron una serie de modificaciones en el modelo para corregirlo. Por

ejemplo, Basbas modificó la PWBA para tomar en cuenta la deflexión del proyectil por el núcleo blanco. También incorporaron la polarización y los efectos de amarre en los estados atómicos estacionarios perturbados. De allí se derivó el tratamiento teórico conocido como ECPSSR (energy loss (E) during the collision, deflection and velocity change due to the nuclear Coulomb (C) field, perturbation of the atomic stationary states (PSS) by the projectile, and relativistic (R) effects) para secciones eficaces de ionización de las capas K y L. El tratamiento incluye los efectos derivados de la pérdida de energía (E) durante la colisión, la deflexión del proyectil debido al campo coulombiano (C) producido por el núcleo, la perturbación de los estados estacionarios atómicos (PSS), y correcciones y aproximaciones debido a efectos relativistas (R).

Este formalismo ha llegado a ser una de las teorías más exitosas para predecir el comportamiento de las secciones eficaces de ionización para las capas K y L por impacto de ión ligero en la mayoría de los blancos. La formulación ECPSSR es estrictamente válida únicamente en el límite donde la velocidad del protón incidente es mucho mayor que la velocidad orbital del electrón ligado. Por lo tanto, la teoría PWBA es una aproximación a alta energía la cual es estrictamente válida bajo la condición:

$$z_1 Z_2 e^2 / hv \ll 1$$

donde: z_1 - carga del proyectil
 Z_2 - carga del blanco
 v - velocidad relativa

1.3.2 Aproximación de encuentro binario o de dos cuerpos (Binary Encounter Approximation: BEA)

La aproximación de momento (impulso) de García [12,30] también conocida como Aproximación de Encuentro Binario (Binary Encounter Approximation: BEA), considera un intercambio de energía directo debido a la interacción dominante (coulombiana) entre la partícula cargada incidente y un electrón ligado considerado como libre. Este modelo fue modificado, por el mismo García y colaboradores, para introducir una aproximación debida a los efectos de repulsión nuclear sobre la partícula incidente. Ellos construyeron curvas de ionización basadas en

resultados experimentales de mediciones de secciones eficaces realizadas por diversos autores. En la Figura 1-3 se observa que la curva teórica para este modelo concuerda con los resultados encontrados experimentalmente.

Merzbacher y García [26,30] han revisado diversos trabajos que contienen modificaciones a las aproximaciones mencionadas, así como una gran variedad de resultados experimentales. Estas aproximaciones dan resultados muy semejantes. Una característica importante para el mecanismo de producción de vacancias es su propiedad de escalamiento. Esto es, dada la sección eficaz para la producción de vacancias de una determinada capa electrónica de un átomo por un ión de energía conocida, es posible determinar, para la misma capa de otro átomo, la sección eficaz para la producción de vacancias de electrones cuya energía de amarre es diferente, producida por un ión incidente de diferente energía.

1.3.3 Aproximación semi-clásica (Semiclassical Approximation: SCA)

En esta aproximación se enfatiza la dependencia del parámetro de impacto [33] y la importancia de la deflexión coulombiana del proyectil, la cual es de interés para bajas velocidades $(E_p/A_p) < 0.5 \text{ MeV}$, donde A_p es el número másico del proyectil de energía E_p y carga Z_p .

En resumen, estas teorías dan una explicación satisfactoria de las interacciones partícula-átomo que dan lugar a la generación de vacancias en las capas más internas de los átomos blanco y permiten calcular las secciones eficaces de producción de rayos-X por impacto de iones ligeros. Todas estas teorías suponen que la producción de una vacancia ocurre en la capa más interna como resultado de la interacción de la partícula cargada con el electrón ligado. La información acerca de los procesos de desexcitación que ocurren para llenar esta vacancia se encuentra en la literatura (por ejemplo [13]). En general, en primer lugar, son de interés las transiciones de la capa K, seguidas de las líneas L, las que también son utilizadas en el análisis para la detección de elementos pesados.

La desexcitación de los átomos en los que se ha creado una vacancia por impacto de un ión incidente ocurre mediante diversos procesos físicos que compiten entre sí. Además de la emisión de fotones de rayos-X ya mencionada, existen otros procesos que disminuyen la probabilidad de emitir rayos-X característicos, entre ellos el efecto Auger. La emisión de un electrón Auger inhibe por completo la emisión de un rayo-X característico. Este efecto es más intenso para

átomos ligeros, cuyo número atómico es menor, y puede llegar a ser más importante que la desexcitación por emisión de rayos-X para algunos elementos químicos. Los electrones Auger emergen con una energía igual a la diferencia entre la energía que debería ser liberada si un rayo-X característico fuera emitido y la energía de amarre que posee el electrón en la capa de la que proviene. Así, solo una fracción de los átomos ionizados emitirá rayos-X característicos. La cantidad de rayos-X característicos que pueden ser emitidos depende del llamado *factor de producción de fluorescencia* ω_k , que es la razón entre la *sección eficaz para emisión de rayos-X* σ_x y la *sección eficaz de ionización* σ_i . Esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sigma_x = \omega_k k \sigma_i$$

donde k es la intensidad relativa de la línea usada en el cálculo para la cual se desea conocer la sección eficaz de producción de rayos-X.

Es conveniente hacer notar que en la determinación del contenido elemental de una muestra, la sección eficaz de producción de rayos-X es la de mayor interés, más que la sección eficaz de ionización.

Las secciones eficaces de ionización y de producción de rayos-X para las capas K y L han sido compiladas en las dos últimas décadas por varios autores [27-29], asimismo, también los factores de fluorescencia han sido calculados y compilados por Bambynek y colaboradores [34].

1.4 Radiación de Fondo Continuo o Bremsstrahlung

Una vez que fueron establecidas las características de los procesos o mecanismos de producción de rayos X basados en las predicciones teóricas, explicadas brevemente en la sección anterior, lo siguiente es identificar y explicar la *radiación de fondo continuo* que compite con el proceso principal (radiación característica de fotones). Esto es de interés debido a que la sensibilidad del sistema, o sea la capacidad del mismo para medir pequeñas cantidades de un elemento (del orden de trazas), depende de este fondo. El fondo de radiación limita a su vez la detección de los elementos en el análisis, como se puede observar en la Figura 1-2, en la que se muestra un espectro de líneas características de fotones de rayos-X, resultado de la irradiación con protones de 2.5 MeV de una muestra de polvo atmosférico, sobrepuestas en un fondo continuo de

radiación electromagnética. Este fondo continuo de radiación fue estudiado inicialmente en forma teórica [35,36], determinándose que el principal responsable de este fondo era el bremsstrahlung de electrones secundarios (Secondary Electron Bremsstrahlung: SEB) originado en el proceso de interacción entre la partícula incidente (usualmente protón) y el material de la muestra y el soporte de la misma. En ese tiempo no fue posible estimar teóricamente el límite de detección ya que los mecanismos de producción para la radiación de fondo continuo todavía no se conocían completamente. Johansson y colaboradores [37] observaron experimentalmente el fondo continuo de fotones de rayos-X proveniente de una laminilla delgada de carbón irradiada con protones, concluyendo que el uso de laminillas delgadas como soportes para depositar la muestra reducía significativamente el fondo de bremsstrahlung en comparación a soportes gruesos. También observaron que la sensibilidad podía incrementarse aun más optimizando la energía del haz de protones, lo cual aportaba límites de detección mucho más bajos. En ese experimento fue posible obtener límites de detección del orden de 10^{-12} g. Los resultados mostraron que energías en el intervalo de 1 a 3 MeV eran recomendables para obtener concentraciones de ese orden, por lo que la mayoría de los analistas comenzaron a desarrollar sus trabajos dentro de este intervalo.

Al observar el fondo continuo de radiación que se obtiene en otras técnicas convencionales de análisis como la excitación de rayos-X mediante el bombardeo con electrones o mediante la radiación electromagnética emitida por tubos de rayos-X o fuentes radiactivas, se encuentra experimentalmente que en la técnica PIXE, la intensidad de este fondo es considerablemente más bajo que el encontrado en las técnicas mencionadas.

Desde que se realizaron las primeras investigaciones sobre el fondo continuo de radiación, hasta la fecha, se han estudiado diversos procesos que contribuyen en mayor o menor grado a conformar dicho fondo. La producción del fondo continuo tiene su origen en las interacciones ión-átomo que ocurren durante la irradiación de las muestras. Estas interacciones producen fotones que contribuyen al fondo continuo debido a electrones, al proyectil y a reacciones nucleares inducidas por los iones incidentes. Existen otros factores que también contribuyen al fondo y configuran el resto de éste, aunque su contribución es mucho menor. Tal es el caso de la radiación natural y los efectos que producen los equipos electrónicos que se usan en el experimento. Sin embargo, estas contribuciones deben tomarse en cuenta, ya que bajo ciertas condiciones pueden ser importantes.

Un resumen de las investigaciones realizadas acerca del fondo continuo de radiación se presenta en el trabajo de K. Ishii y S. Morita [38]. En este trabajo se discuten las diversas contribuciones que dan lugar al fondo en PIXE cuando se usan haces de protones o partículas alfa como iones incidentes. Como se ha mencionado, estas radiaciones compiten con el proceso principal, limitando así su sensibilidad. Una descripción breve de estos procesos se da a continuación.

- *Fondo de electrones secundarios* (Secondary Electron Bremsstrahlung: SEB). Esta constituye la *principal contribución al fondo* y es debida a los electrones expulsados de los átomos por los iones incidentes, los cuales al interactuar con los átomos del material, pierden energía que es emitida como radiación electromagnética, generando así el bremsstrahlung de electrones secundarios. Esta contribución es alta en la región de energías bajas del espectro de rayos X (Región I, en la Figura 1-2) ya que la energía máxima T_m transferible a un electrón libre de masa m_e por una partícula con masa M_p y energía E_p es $T_m = 4 E_p m_e / M_p$, la cual para protones de 2 MeV da una energía máxima del electrón $T_m(\text{max})$ de aproximadamente 4.3 keV. Para $E_p = 10$ MeV, $T_m(\text{max})$ es aproximadamente 21.7 keV. En este intervalo de energía está comprendida casi toda la región de interés en el análisis PIXE de rayos X. Debido a que el valor de energía máxima $T_m(\text{max})$ define el máximo de radiación para este proceso de producción de fondo continuo, a medida que la energía de bombardeo disminuye, este máximo se desplaza hacia la región de baja energía del espectro, quedando libre de este fondo la región de alta energía, que es en donde se presentan los elementos de interés (metales pesados) para la salud humana. De aquí se puede concluir que la energía óptima para realizar PIXE, que da lugar a la mejor sensibilidad en la región de interés, se encuentra entre 2 y 3 MeV. El proceso SEB fue primeramente explicado debido a que es el que aporta la mayor contribución al fondo.

- *Fondo de electrones libres o en reposo* (Quasifree-Electron Bremsstrahlung: QFEB). En este proceso, se considera que la velocidad del proyectil es muy grande en comparación con la velocidad de los electrones orbitales, de manera que estos se pueden considerar como libres o en reposo. Ocurre cuando un electrón de un átomo blanco es dispersado por el campo coulombiano del proyectil. Su energía terminal es $T_r = T_p/4$, por lo que está confinado a la región de más baja energía. Esta contribución es más relevante para átomos ligeros (región de baja energía) y para energías altas del ión incidente, lo que da una razón adicional para no usar iones de muy alta energía en el análisis PIXE.

- *Fondo debido a los átomos que capturan electrones del continuo* (Atomic Bremsstrahlung: AB). En este proceso, los átomos que son ionizados por expulsión hasta el continuo de los electrones de sus capas más internas, pueden en un momento dado ser desexcitados mediante la captura de electrones del mismo continuo, dando lugar a la emisión de rayos-X del continuo que contribuyen al fondo en la región de energías mayores a $T_m(\max)$. Este fondo, llamado Bremsstrahlung Atómico (Atomic Bremsstrahlung: AB), explica la mayor contribución al fondo que se encuentra experimentalmente en esta región, la cual no puede ser explicada al considerar solamente el fondo de electrones secundarios.

Es importante hacer notar que las contribuciones al fondo continuo de radiación QFEB, SEB, y AB no son isotrópicas en sus distribuciones angulares [39].

- *Fondo de reacciones nucleares inducidas por los iones incidentes*. Cuando la energía de los iones incidentes se incrementa hasta tener valores suficientemente altos para vencer la barrera coulombiana de los núcleos de los átomos de la muestra, su interacción puede dar lugar a estados nucleares excitados. Durante su desexcitación, los núcleos emiten rayos γ los cuales interactúan con los electrones de la muestra mediante dispersión Compton, produciendo radiación que contribuye al fondo continuo. Existen otros mecanismos a través de los cuales también se producen contribuciones a este fondo. Tal es el caso de los iones retrodispersados por los núcleos de los átomos blanco los que pueden producir varios efectos, incluyendo la posibilidad de penetrar en el detector. También los iones incidentes que sufren deflexiones al interactuar con los átomos del material pueden ser eventualmente detenidos en la muestra aportando así una contribución adicional. Este fondo aparece en la región de alta energía de los espectros de rayos-X (Región II, en la Figura 1-2), y se incrementa al incrementar la energía de los iones incidentes, lo que da una razón adicional para no realizar el análisis con iones de muy alta energía.

- *Fondo producido por la electrónica asociada al experimento*. Esta contribución depende en parte de la calidad de la instrumentación electrónica en uso, por lo que puede ser parcialmente controlada. Sin embargo, existen parámetros que dependen intrínsecamente de algunos materiales como el cristal del detector, en cuyo caso ya no es posible reducir su efecto, a menos que éste pudiera ser sustituido por algún otro material de mejor calidad que cumpla la función del cristal, pero reduzca la contribución al fondo. También hay contribuciones que dependen del arreglo experimental en el que se realiza el análisis, como puede ser el caso de la acumulación de carga

en la muestra. Estos efectos, sin embargo, pueden ser controlados mediante una adecuación del arreglo experimental y reducirse a un mínimo.

- *Fondo natural* (Natural Background: NB). La contribución al fondo continuo de radiación debida a efectos naturales tales como rayos cósmicos y rayos γ provenientes de radionúclidos naturales contenidos en el ambiente, dan lugar a un fondo uniforme en el espectro de rayos X, (Región II, en la Figura 1-2). Se estima que producen una contribución no despreciable en la región de 10 a 20 keV en detectores de Si(Li), equivalentes a 2.6 cuentas/keV-hora, por lo que en mediciones de tiempos prolongados, este efecto no es despreciable. Su reducción o eventual eliminación no es simple, ya que depende de grandes blindajes, usualmente costosos.

1.5 Límite de detección

Habiendo descrito los procesos de producción para rayos X característicos en la Sección 1.3, así como las diversas contribuciones al fondo continuo de radiación que aparecen en espectroscopia de rayos-X en la Sección 1.4, es posible estimar cuantitativamente los límites de sensibilidad de la técnica. La formulación para calcular los límites de sensibilidad implica el conocimiento de diversos parámetros, algunos de los cuales no son fáciles de determinar, ya que dependen de medidas absolutas difíciles de estimar [38]. Por esta razón los analistas han determinado una forma práctica de deducir este límite de detección para cada uno de los elementos.

Como un criterio [40,41] para medir la intensidad de un pico de rayos-X característico de un elemento traza sobre el fondo de una matriz, se requiere de un detector tal que la razón S de señal a ruido sea mayor a uno ($S \geq 1$), esto es, que el número de cuentas del área bajo el pico de rayos-X sea igual o más grande que el número de cuentas en el fondo, dentro de un intervalo igual a la anchura calculada a la mitad de la máxima altura del pico (FWHM).

El desarrollo de diversas técnicas de análisis para cuantificar trazas de elementos, ha demandado que se realicen paralelamente muchos estudios para conocer y medir los límites de detección de cada una de ellas. En el desarrollo de las técnicas que utilizan partículas o fuentes como medio excitador, fueron necesarios diversos estudios sobre diferentes matrices, así como diferentes medios de excitación como tubos de rayos-X, partículas diversas a diferentes energías, entre ellas electrones, y radiación electromagnética proveniente de fuentes radioactivas [42]. Las investigaciones realizadas mostraron que el uso de haces de protones con energías entre 2 y 3

MeV sobre matrices de elementos ligeros generaban fondos de radiación más bajos y podían competir con otras técnicas con gran ventaja. De ahí que este método presente límites de detección bajos, lo que implica una alta sensibilidad. Esta propiedad propició que muchos investigadores interesados en el conocimiento de elementos traza (microanálisis químico) se interesaran por la técnica PIXE.

1.5.1 Límite mínimo de detección

Existe una gran demanda por conocer con precisión la concentración de trazas de elementos en materiales y muestras provenientes de diversas ramas de la investigación como son biología, medicina, ciencias ambientales, oceanografía, geología, ciencia de materiales, metalurgia, electrónica, arqueometría, etc. Un material se somete a un análisis para obtener información sobre sus constituyentes elementales. En muchas ocasiones un análisis cualitativo directo es todo lo que se requiere para confirmar la presencia o ausencia de ciertos elementos en la muestra. Sin embargo, generalmente se requiere de información más completa acerca de ellos, como las concentraciones en que están presentes. Esta información la proporciona un análisis cuantitativo. En general una técnica analítica no se considera completa si no se especifica la cantidad más pequeña de elemento que ésta es capaz de detectar, en otras palabras, el *límite mínimo de detección* para cada elemento o sea la cantidad mínima del elemento presente en la muestra que puede identificarse y medirse, esto es, que dicho elemento produzca al menos una señal significativa por encima del ruido.

Experimentalmente, el límite mínimo de detección para cada elemento se calcula suponiendo un fondo lineal en la región donde se encuentre dicho elemento en el espectro e integrando el área bajo la curva del pico calculada dentro de la región subtendida por la anchura completa a la mitad de la máxima altura (FWHM), como será discutido en el Capítulo 2.

1.5.2 Condiciones experimentales óptimas para la aplicación de la técnica PIXE

El límite mínimo de detección es considerado como el principal parámetro de análisis que define la sensibilidad del sistema. Debido a que las líneas de los rayos-X característicos están sobrepuestas sobre un espectro de radiación continuo, originado de los procesos intrínsecos de

excitación, como se muestra en la Figura 1-2, y cual decrece con el incremento en la energía de los rayos-X, es claro que este fondo obstaculiza la observación de la señal de un elemento específico si su línea característica no sobresale claramente sobre el fondo. En general, el fondo es producido por el impacto de los iones sobre el material en el que está depositada la muestra, con frecuencia llamada matriz, el que está compuesto de moléculas formadas por solo unos cuantos elementos de número atómico bajo. El criterio que permite medir un pico de rayos-X característico de un elemento traza sobre el fondo de una matriz consiste en calcular la razón de señal a ruido S la cual debe ser mayor que 1, lo que significa que el número de cuentas en el pico de rayos-X debe ser mayor que el número de cuentas del fondo medido en un intervalo igual a la anchura del pico.

A este respecto, el conocimiento de los procesos de producción de los rayos-X característicos de las trazas de elementos permite explicar las condiciones óptimas para realizar un análisis elemental con alta sensibilidad con la técnica PIXE, que nos permita elegir valores de los parámetros más importantes como son el tipo y la energía del ión.

Los procesos intrínsecos de la técnica PIXE se pueden explicar con la ayuda de la Figura 1-4 compuesta de un conjunto de cinco curvas que reflejan las características provenientes de las relaciones básicas que intervienen en la misma [43]. En este caso se eligió como partícula incidente al protón, ya que en estudios previos [42] se concluyó que entre las partículas que menos fondo de radiación continuo generaban estaba el protón, y se seleccionó arbitrariamente una energía de 3 MeV, en vista de que a este valor la técnica presenta condiciones adecuadas.

Las gráficas se refieren a la concentración mínima detectable, la eficiencia de detección del detector, las líneas de rayos-X K y rayos-X L, el fondo o bremsstrahlung debido a electrones secundarios y a la partícula incidente y por último las secciones de probabilidad σ_K y σ_L de rayos-X. Las gráficas fueron construidas de tal manera que el eje de las abscisas referente a la energía de los rayos-X característicos, observada en forma vertical, conserve la misma escala con el fin de poder establecer una comparación, y el eje de las ordenadas referente al número atómico, observado en forma horizontal, conserve la misma escala con el mismo propósito.

Con el fin de dar posteriormente una explicación de su uso, enseguida se describen brevemente cada una de las gráficas.

En la parte superior de la Figura 1-4 se presenta la curva de la eficiencia de detección que indica el porcentaje de rayos-X que procesó el detector. Los valores de este porcentaje se deben a que

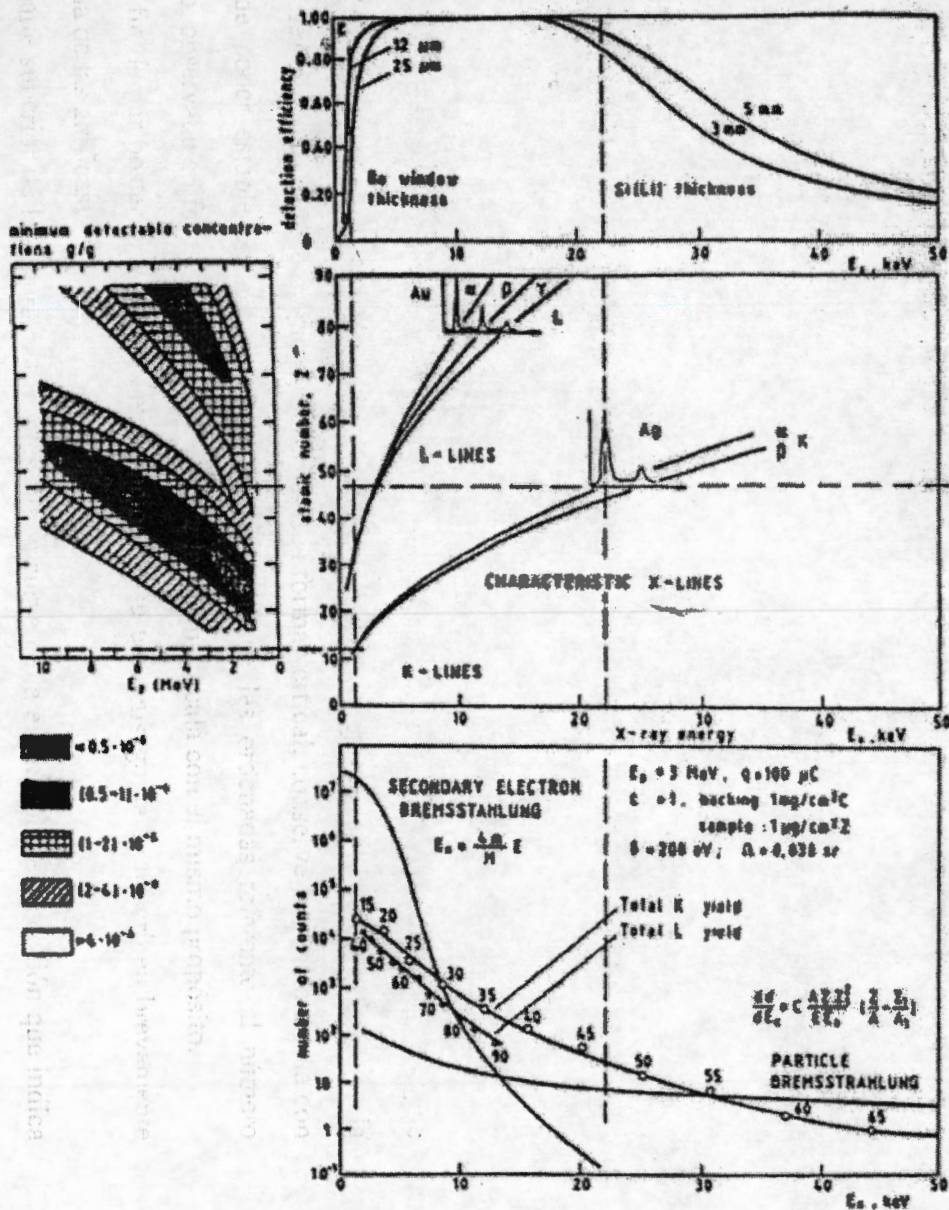


Figura 1-4. Relaciones intrínsecas básicas que intervienen en el Método PIXE

no todos los rayos-X que llegan al detector son procesados, ya que aquellos de baja energía o rayos-X suaves se absorberán en la ventana del detector y aquellos de muy alta energía tampoco serán procesados, debido a la absorción débil de la pastilla del detector. La gráfica en el centro de la figura completa presenta los conjuntos de curvas de rayos-X que se refieren a las líneas de rayos-X K y a las líneas de rayos-X L como funciones únicas del número atómico Z del átomo emisor para los intervalos de energía en que éstas se presentan. En la parte inferior de la figura se presentan las secciones de producción de bremsstrahlung generado por el frenado de los electrones secundarios liberados por la partícula incidente desde la capa compuesta por la muestra y la matriz y también para el bremsstrahlung del frenado de la partícula incidente en la misma capa, ambas en función de la energía del fotón. En la gráfica de la derecha se muestra la curva referente a las secciones transversales de producción de rayos-X para cada átomo en función del tamaño de la sección.

Analizando la figura a partir de la gráfica central, que presenta los conjuntos de curvas de rayos-X que se refieren a las líneas de rayos-X K y a las líneas de rayos-X L, como funciones únicas del número atómico Z , se puede observar que para las líneas K comprendidas en el intervalo de número atómico $13 \leq Z \leq 48$, con energías comprendidas entre 1.4 y 23 keV en relación a la curva de eficiencia, la mayoría de los elementos comprendidos en ese intervalo de energía tienen una buena eficiencia. Para los elementos en ese mismo intervalo de número atómico, las curvas de secciones de probabilidad para rayos-X colocadas a la derecha de la figura, muestran secciones de probabilidad muy altas para el proceso atómico en comparación, por ejemplo, con los procesos nucleares, donde para los mismos números atómicos, las secciones de probabilidad son del orden de milibarns. También se observa que a medida que el número atómico decrece, la sección aumenta considerablemente. Si ahora referimos la gráfica central a aquella mostrada en la parte más baja de la figura, esto es, a la de la sección de producción de bremsstrahlung, para los elementos comprendidos en el intervalo de energía considerado (1.4 y 23 keV), se presenta la producción de bremsstrahlung, cuyos valores van de moderados a bajos. Por último, comparando el mismo intervalo de números atómicos de las líneas de rayos-X K en la gráfica central, se observa que en la curva de concentración mínima detectable mostrada a la extrema izquierda de la figura, los elementos que emiten líneas de rayos-X K dentro de ese intervalo pueden ser detectados en concentraciones tan bajas como $10.5 - 11 \times 10^{-6} \text{ g/g}$ ó menores a $0.5 \times 10^{-6} \text{ g/g}$. Un análisis semejante se puede desarrollar con respecto a las líneas de rayos-X L.

Del análisis realizado a partir de la Figura 1-4 se concluye que en general se puede afirmar que la técnica analítica PIXE basada en la detección dispersiva en energía de rayos-X con un detector de SiLi, puede ser óptimamente utilizada como un método analítico multielemental, bombardeando con un haz de protones de energía del orden de 2 MeV, con un límite de detección bajo, relativamente constante, para un amplio intervalo de números atómicos.

Capítulo 2. INSTRUMENTACIÓN

2.1 Instrumentación para el análisis PIXE en el ININ

En general, hasta ahora, en los diferentes centros o institutos de investigación donde se emplea el método de fluorescencia de rayos-X inducidos por partícula, el desarrollo del análisis PIXE ha alcanzado una etapa donde los sistemas básicos del conjunto experimental son muy semejantes [42-49] en cuanto a su concepto de diseño. Un diagrama representativo que incluye las partes esenciales de un sistema de espectroscopía de fotones de rayos-X inducidos por partícula (PIXE) se presenta en la Figura 2-1 y consta de i) Un haz de partículas cargadas con una cierta energía; ii) Una instalación adecuada que aloje al blanco y iii) Un detector de fotones de rayos-X de energía dispersiva y de alta resolución y iv) un sistema de procesamiento de datos. En esa figura también está representado el acelerador que proporciona el haz de partículas, necesario para realizar este tipo de espectroscopía. Las partículas utilizadas (usualmente protones), en su trayectoria, pasan a través de una película difusora y de un conjunto de colimadores antes de incidir sobre la muestra bajo investigación. Estos elementos tienen, respectivamente, la función de uniformizar y limitar las dimensiones del haz de partículas que llega a la muestra. Normalmente el haz de protones proveniente del acelerador se conduce en vacío hasta llegar a la muestra en un sistema diseñado para operar al vacío, y al menos hasta muy cerca de ella en un sistema de haz al aire. Usualmente la corriente de protones necesaria para excitar la muestra es muy pequeña, del orden de unos cuantos nanoamperes. Por esta razón, el transporte del haz en vacío es necesario debido a que, de no ser así, los iones sufrirían continuas interacciones con las moléculas del aire, lo que solo permitiría transportarlos distancias muy cortas (unos cuantos centímetros) impidiendo la interacción del haz con la muestra o, en el mejor de los casos, tanto la corriente de iones como la energía de éstos se verían muy disminuidas, lo que abatiría las expectativas del análisis. En la configuración experimental usada en este trabajo, la línea de transporte, así como la cámara en que se colocan las muestras, se encuentran al vacío. Los fotones de rayos-X generados por el paso de los protones a través de la muestra, se colectan en el detector de fotones de rayos-X de litio difundido en silicio (Si(Li)), que es capaz de medir tanto la energía como la cantidad de los fotones de rayos-X emitidos. La medida de las energías de los

rayos-X facilita la identificación de los elementos presentes en la muestra, mientras que el número de fotones de rayos-X colectados permite evaluar cuantitativamente la abundancia de los mismos.

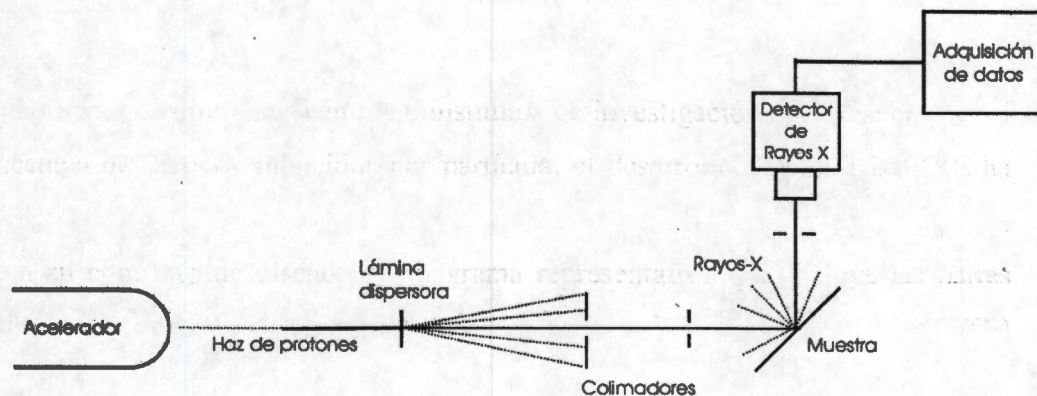


Figura 2-1 Partes esenciales de un sistema de espectroscopía de fotones de rayos-X inducidos por partícula (PIXE).

2.1.1 Instalación del sistema de transporte de haz o línea PIXE en el ININ

Al inicio de la década de los noventa se construyó el sistema de transporte de haz (línea PIXE) y se instaló el sistema PIXE [50,5] para realizar espectroscopía de rayos-X inducidos por partícula (protón) en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Con ello se demostró la capacidad para desarrollar este tipo de análisis en el ININ. El sistema fue calibrado especialmente para realizar análisis cuantitativo en investigaciones relacionadas con contaminación atmosférica. Asimismo, la técnica fue validada contra los resultados de un laboratorio de prestigio internacional [4], permitiendo, a partir de entonces, obtener resultados confiables cualitativos y cuantitativos. Las investigaciones realizadas usando PIXE en el ININ en muestras colectadas de polvo atmosférico, han aportado resultados valiosos [4-10,51,52] del contenido elemental de las partículas aerotransportadas en la atmósfera. Éstas han coadyuvado de alguna manera a entender mejor el problema de la contaminación atmosférica en el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM). La demanda constante de información confiable acerca del contenido elemental de los contaminantes en el aire, con el fin de aumentar el conocimiento y buscar soluciones a este grave problema, creó la necesidad de contar con resultados actualizados en este

campo de la investigación, en donde las técnicas de origen nuclear (como PIXE) han mostrado ser de gran utilidad. La experiencia obtenida permitió desarrollar en las instalaciones del nuevo acelerador (Tandetron) de iones positivos del ININ, durante los años 2000-2001, una nueva línea PIXE (sistema de transporte de haz y cámara de irradiación), para ser dedicada exclusivamente a proveer mucha de la información que se requiere en el país acerca de la contaminación atmosférica y aumentar el conocimiento sobre sus orígenes mediante este tipo de investigaciones, información y conocimiento que es difícil obtener mediante otras técnicas. Vale la pena señalar que muchas de las componentes del nuevo sistema fueron diseñadas por los mismos investigadores del grupo PIXE del ININ, dentro del cual la autora es miembro activo y colaboró ampliamente. Las componentes fueron asimismo construidas en el ININ. Al integrar estas componentes al sistema en su conjunto, éstas mostraron un excelente funcionamiento durante su operación. El esquema completo de la instalación física se muestra en la Figura 2-2. Las partes principales así como la función que desempeña cada una de ellas se describen a continuación.

2.1.2 Configuración del sistema de transporte de haz o línea PIXE

De acuerdo a las dimensiones del edificio donde fue instalado el acelerador, adaptado para ese fin, se decidió instalar el sistema de transporte de haz o línea PIXE en la posición $+10^\circ$. Esto permitió disponer de espacio suficiente para ubicar adecuadamente el sistema de transporte y la cámara de irradiación PIXE. La ubicación de las muestras dentro de la cámara de irradiación se localizó a una distancia de 5.40 m a partir del puerto de salida del imán selector analizador de alta energía. Enseguida se describen las principales componentes que constituyen el sistema de transporte de haz o línea PIXE.

Entre el puerto de salida del imán selector del acelerador y la cámara PIXE, como puede observarse en la Figura 2-2, se encuentran los siguientes elementos:

- i. **Válvula neumática.** Está colocada inmediatamente después del puerto de salida de $+10^\circ$ del imán selector analizador del acelerador. Tiene como función aislar el acelerador de la línea de irradiación, con el fin de poder realizar cualquier trabajo en alguna de las dos partes como son mantenimiento, reemplazo de componentes, modificaciones, adaptaciones, etc., sin afectar el vacío de uno u otro.

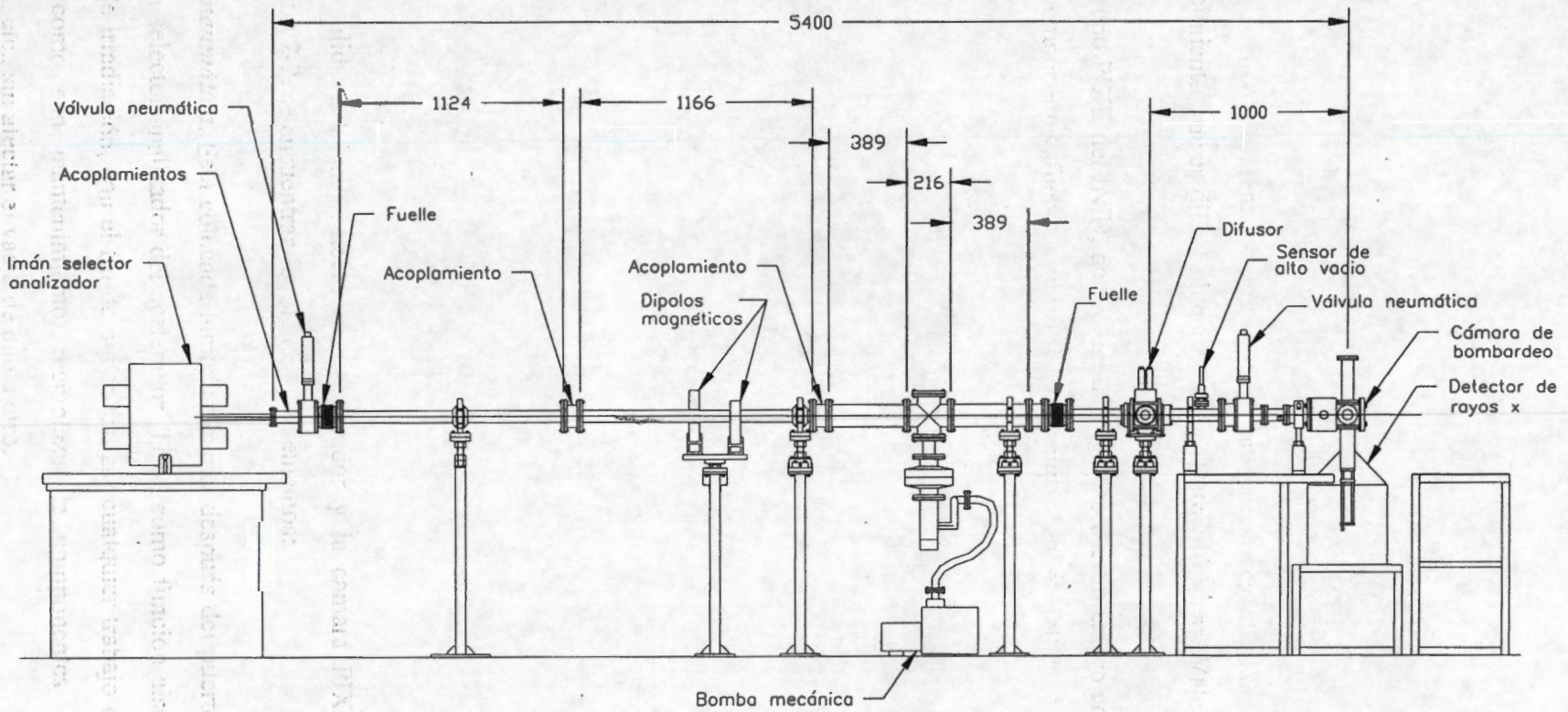


Figura 2-2. Diagrama de la Línea PIXE instalada en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

- ii. **Par de dipolos magnéticos.** Están colocados después de la válvula neumática. Su función es ajustar la ubicación del haz de iones de tal manera que éste quede centrado dentro de la línea y su transmisión sea óptima hasta la cámara. En este caso se debe mencionar que estas componentes se utilizaron principalmente durante el periodo de las pruebas tanto del acelerador como de la línea, y solo durante unos cuantos bombardeos, con el objeto de definir las mejores condiciones de operación del sistema. Concluido este proceso, no se ha visto la necesidad de volver a utilizarlas, ya que el sistema de enfoque del acelerador es suficiente para la correcta ubicación del haz.
- iii. **Difusor.** Este es una lámina delgada de aluminio de seis micrómetros de espesor cuya función es uniformizar el haz de partículas antes de que éste llegue a la muestra. Al pasar el haz a través de la laminilla los iones sufren pequeñas microdeflexiones por efecto coulombiano con los átomos del difusor y se distribuyen homogéneamente dentro de un ángulo sólido definido por un sistema de colimadores. Así, un haz uniforme con un número constante de iones por unidad de área llega a la superficie de la muestra. El difusor está localizado dentro de una pequeña cámara justo a un metro antes de la muestra. El tamaño de la sección transversal del haz de protones que incide sobre la muestra puede ser controlado mediante el uso de colimadores. Un haz de sección transversal grande puede tener algunas ventajas, entre ellas una reducción en la densidad de energía depositada en la muestra, sin pérdida de sensibilidad, de tal manera que el calentamiento del blanco se distribuye en un área más grande. Otra ventaja es que un haz uniforme compensa alguna falta de uniformidad en la muestra, asegurando que el área irradiada sea representativa de la misma, lo que es deseable en estudios donde se pretende determinar con precisión el contenido elemental. Este es el caso del análisis de muestras de polvo atmosférico. Aún cuando la uniformidad del polvo depositado en la muestra es prevista de antemano al diseñar los aparatos de colección, siempre debe considerarse la falta de uniformidad por algún evento imprevisto. Posteriormente se describirá el método usado en el ININ para medir la uniformidad y tamaño del haz usado en el sistema PIXE, lo que se conoce como perfil del haz.
- iv. **Cámara de irradiación PIXE.** Ésta se describe en la siguiente sección.

2.2 Cámara de irradiación PIXE

La cámara de irradiación está colocada al final de la línea de transporte de haz a 5.4 m del puerto de salida del imán deflector analizador. Las muestras a analizar se colocan dentro de la cámara, diseñada especialmente para alojar las muestras, la cual se encuentra a un vacío del orden de 10^{-6} torr. La configuración geométrica entre la muestra y la dirección del haz de protones incidentes es aquella en la que la muestra hace un ángulo de 45° con respecto a la dirección del haz incidente. Para asegurar resultados reproducibles de irradiaciones sucesivas en las muestras, es importante que la configuración geométrica se conserve.

Los fotones de rayos-X que se producen debido a la interacción del haz con la muestra, pasan al exterior de la cámara a través de una ventana de mylar de $12 \mu\text{m}$ de espesor y son registrados por el detector de Si(Li) ubicado sobre una línea perpendicular a la dirección del haz de iones incidente. Posteriormente se comentará más detalladamente acerca del detector. Un esquema de la cámara de blancos instalada al final del sistema de transporte de haz se muestra en la Figura 2-3. Para blancos delgados, o sea aquellos para los cuales el haz pasa a través de la muestra sin pérdida significativa de energía, la corriente del haz se mide con un integrador de corriente a partir de la carga depositada en la cámara, la cual se encuentra aislada del resto de la línea, constituyendo así una caja de Faraday [53].

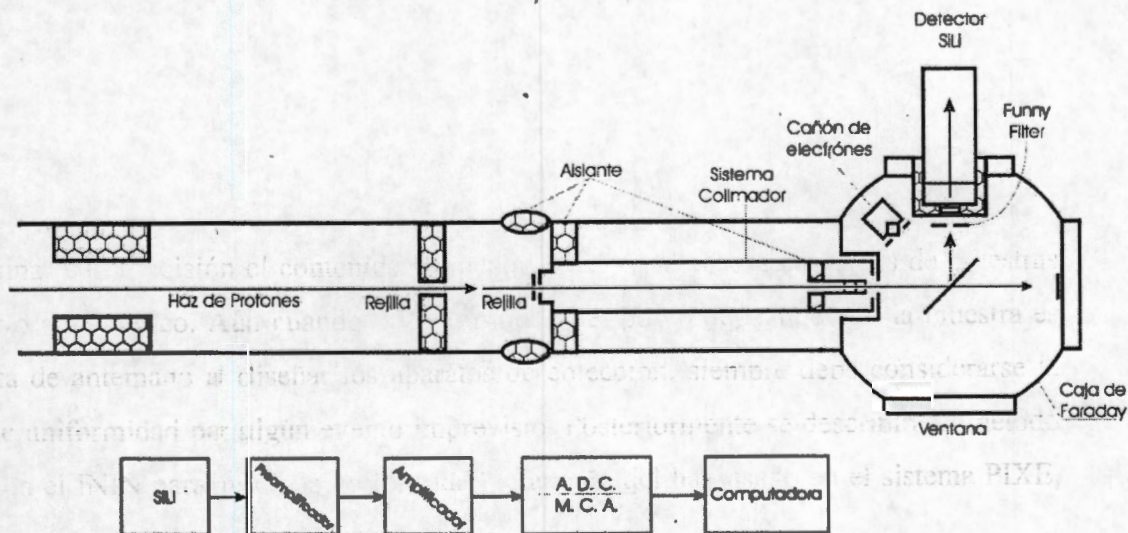


Figura 2-3. Esquema general de la cámara de blancos, instalada al final del sistema de transporte de haz de la línea PIXE del ININ.

La cámara PIXE es una unidad que fue diseñada para desarrollar trabajo microanalítico a partir del análisis de la energía de los fotones que se producen al irradiar las muestras con protones de alta energía. Ésta se encuentra conectada a la línea de transporte de haz acoplada al acelerador y ambas componentes comparten un vacío del mismo orden. Cerca de la conexión entre la cámara y la línea se encuentra instalada una válvula que permite aislar la cámara cuando es necesario efectuar el intercambio de muestras. La excitación y la emisión de los fotones de rayos-X toman lugar en vacío dentro de la cámara PIXE a fin de eliminar interacciones de los fotones con las moléculas del aire. El detector de fotones (Si(Li)) está colocado de tal manera que éste se encuentre lo más cerca posible de la ventana de la cámara, con el fin de reducir al mínimo la pérdida de rayos-X por atenuación de éstos con las moléculas del aire en su paso hacia el detector. Esto a su vez optimiza el ángulo sólido de salida de los rayos-X hacia el detector. El diseño de la cámara [53] cuidó varios aspectos importantes necesarios para optimizar las mediciones, de los cuales se describen enseguida los más relevantes.

- a) La cámara se encuentra aislada eléctricamente de manera que se comporta como una caja de Faraday, lo que permite medir el número de iones provenientes del haz que inciden sobre la muestra durante el bombardeo.
- b) Cuenta con un sistema de colimadores que permiten definir la sección transversal del haz para evitar bombardear tanto al portamuestras como al marco que las sostiene.
- c) Incluye una laminilla móvil de kapton de $7.5 \mu\text{m}$ de espesor entre la muestra y el detector, comúnmente llamada "funny filter". Está diseñado de tal manera que tiene una perforación de 1 mm de diámetro en su centro, el que permite el paso de fotones de alta energía a través ella y simultáneamente hace las veces de un absorbedor de fotones de rayos-X de baja energía en el resto del área expuesta al haz. Así, reduce en un porcentaje adecuado la cantidad de rayos-X de baja energía que llegan al detector con objeto de reducir el fondo en esa región del espectro, creando un balance apropiado en la detección de rayos-X entre las regiones de alta y baja energías.
- d) Cuenta con un portamuestras recto en forma de escalera conocido como regleta, el cual soporta un cierto número de muestras en vacío dentro de la cámara. Mediante este dispositivo es posible ir colocando cada una de ellas en la trayectoria del haz para su irradiación, permitiendo cambiar de una muestra a otra sin necesidad de romper el vacío. Proporciona también un avance fino continuo de la muestra a lo largo de un eje

perpendicular al haz de iones para facilitar las mediciones a través de la muestra, o también para realizar deslizamientos longitudinales a lo largo de muestras de gran longitud (por ejemplo, muestras de cabellos). Para precisar el área de irradiación la cámara tiene una escala milimétrica que indica su ubicación.

- e) La cámara cuenta además con salidas apropiadas para obtener vacíos diferenciales.

2.3 Acelerador

Los haces de iones usados para el análisis PIXE son producidos por un acelerador de partículas. Se ha demostrado que el intervalo de energía más adecuado que deben tener los iones requeridos para realizar esta técnica se encuentra entre 1 y 3 MeV, por lo que los aceleradores de baja energía son ideales para realizar este tipo de aplicaciones. Los ciclotrones son también fuentes convenientes para proporcionar iones [54], sin embargo, los aceleradores electrostáticos son los más comúnmente usados. Los aceleradores electrostáticos Van de Graaff, ya sean lineales o tipo tandem, cuentan con una terminal de alto voltaje a partir de la cual los iones son acelerados. La terminal de alto voltaje se carga por medios mecánicos, banda o cadena de pastillas o "pellets" en movimiento [55], o bien mediante fuentes electrónicas, como ocurre en los aparatos más modernos [56].

El nuevo acelerador de iones positivos de 2MV con que cuenta el ININ [56] es del tipo Tandem Van de Graaff cuya terminal de alto voltaje se carga mediante una fuente electrónica de alta estabilidad. Las partes principales que lo constituyen son: la fuente de iones, el imán selector de baja energía, el tanque acelerador y el imán selector analizador de alta energía. Cuenta con sistemas de enfoque y control del haz tanto en baja como en alta energía, así como diversos elementos de control de vacío, refrigerantes, etc. En la literatura [56] se encuentra la descripción detallada de este instrumento. La irradiación de las muestras cuyos resultados son reportados en este trabajo se llevó a cabo con protones de 2.5 MeV producidos por este acelerador.

2.4 Sistema de detección de fotones de rayos-X

Entre los detectores más comúnmente usados para detectar fotones de Rayos-X característicos se encuentran los de litio difundido en silicio: Si(Li). Estos son un componente esencial en diversos

campos de investigación tales como microanálisis con sonda electrónica, fluorescencia de rayos-X y por supuesto en espectroscopía de fotones de rayos-X utilizando partícula cargada (PIXE). Su aplicación en el campo del análisis casi ha reemplazado el uso de contadores proporcionales, como el de Yoduro de Sodio y los espectrómetros de cristal. Aunque si bien la resolución de un detector de Si(Li) no es tan buena como la de un espectrómetro de cristal, esta es tal que puede resolver dos líneas contiguas de fotones de rayos-X característicos de elementos vecinos. En otras palabras, un detector de Si(Li) dispersivo en energía puede analizar simultáneamente fotones de rayos-X de diferentes energías. Una característica importante es que su eficiencia de detección es de casi 100 % para fotones de rayos-X de energías comprendidas entre 4 y 30 keV, dependiendo del espesor del detector [57-58].

La función de un detector es convertir la radiación ionizante producida por los fotones de rayos-X que inciden en su zona sensible en un pulso eléctrico, el cual se procesa electrónicamente hasta convertirlo en una señal que identifica la energía del fotón, y de esta manera la presencia del correspondiente elemento químico en la muestra.

2.4.1 Equipo electrónico asociado al detector

Preamplificador, amplificador y multicanal.

La función del preamplificador es la de convertir los pulsos eléctricos producidos por la incidencia de la radiación característica en el cristal del detector en pulsos de voltaje (del orden de milivots), cuya altura es proporcional a la energía de los fotones incidentes. Por otro lado mantiene el ruido electrónico a un nivel bajo, de tal manera que éste no interfiera con la señal producida.

El amplificador tiene como función aceptar y amplificar los pulsos que recibe del preamplificador y proveer señales adecuadas (0-10V) de salida para usarse con un analizador multicanal de altura de pulsos. La altura de estos pulsos es proporcional a la energía del fotón incidente.

La contabilidad del número de pulsos que ocurren durante el proceso, de acuerdo a su altura o intensidad, se realiza en el multicanal. Esta información se transfiere a una computadora, la cual procesa la información proveniente del multicanal por medio de un programa de cómputo,

transformándola en información numérica o gráfica que permite una interpretación adecuada de los datos.

2.4.2 Resolución del detector

La resolución en energía de un sistema de fotones de rayos-X es una medida de su capacidad para distinguir entre dos líneas de energía de fotones de rayos-X de energía semejante [58,59]. La resolución de un sistema de detección, en unidades de energía, se define como la anchura completa del pico medida a la mitad de su máxima intensidad (Full width half maximum: FWHM). Usualmente la resolución de un detector se mide a partir del espectro que genera una fuente radiactiva que decae por emisión de rayos-X. La resolución del detector de fotones de rayos-X del sistema PIXE del ININ fue obtenida, previamente a la irradiación de las muestras, utilizando una fuente de ^{55}Fe y se muestra en la Figura 2-4. El espectro corresponde a las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del $^{55}\text{Mn}^*$, elemento en el que primeramente decae el hierro. La resolución obtenida para el pico $K\alpha$ del $^{55}\text{Mn}^*$, cuya energía es de 5.895 keV, fue de 220 eV. Debido a que la resolución varía con la energía, siempre es necesario especificar el valor a la cual se mide. Para el caso de los detectores de Si(Li), es común medir la resolución a la energía de 5.895 keV que corresponde a la línea $K\alpha$ del $^{55}\text{Mn}^*$. Esto facilita la intercomparación entre diferentes detectores, ya que este tipo de fuentes usualmente está disponible en la mayoría de los laboratorios de investigación.

La anchura de un pico de fotones de rayos-X se debe a dos efectos [58,59] derivados de las propiedades intrínsecas del detector. El primero es resultado de la incertidumbre en el número de cargas producidas por un rayo-X que llega al detector. Esto es una propiedad intrínseca del mismo, asociada con la estadística de ionización. Su contribución a la anchura del pico o resolución es:

$$\Delta E_{(\text{detector})} = 2.35(E\epsilon F)^{1/2} \text{ eV}$$

donde E es la energía de radiación detectada en eV, ϵ es la energía promedio necesaria para producir un par electrón-hoyo y F es el conocido Factor de Fano [58,59], un parámetro que está relacionado con las propiedades del material y su valor varía dentro del intervalo 0.115 a 0.135.

El segundo efecto que influye en la resolución es el ruido que proviene de la corriente de fuga en el detector y el ruido asociado a la electrónica.

La anchura completa total, medida a la mitad de la máxima altura del pico observado FWHM, se expresa como la raíz cuadrada de la suma de estas dos componentes,

$$\text{FWHM} = \{ (\Delta E)_{\text{NOISE}}^2 + [2.35(E\epsilon F)^{1/2}]^2 \}^{1/2}$$

El preamplificador también aporta una contribución significativa al ruido y para mantener esta contribución al mínimo, éste se debe mantener a la temperatura del nitrógeno líquido, a fin de inhibir la difusión del litio. Esta componente es independiente de la energía del fotón de rayos-X. En el análisis multielemental la resolución es muy importante, particularmente para los elementos de número atómico bajo, ya que debido a las pequeñas diferencias en energía de las radiaciones características que existen entre éstos, ellos no podrían ser distinguidos para detectores con baja resolución. Existen alrededor de 20 elementos con líneas características K de rayos-X cuya energía se encuentra entre 1 y 10 keV, los cuales hacen extremadamente difícil su identificación. Lo mismo sucede con las energías de las líneas características L de rayos-X de elementos comprendidos en el intervalo de número atómico $35 < Z < 50$, que también caen en esta región alrededor de 10 keV, lo que dificulta y hace más compleja su evaluación.

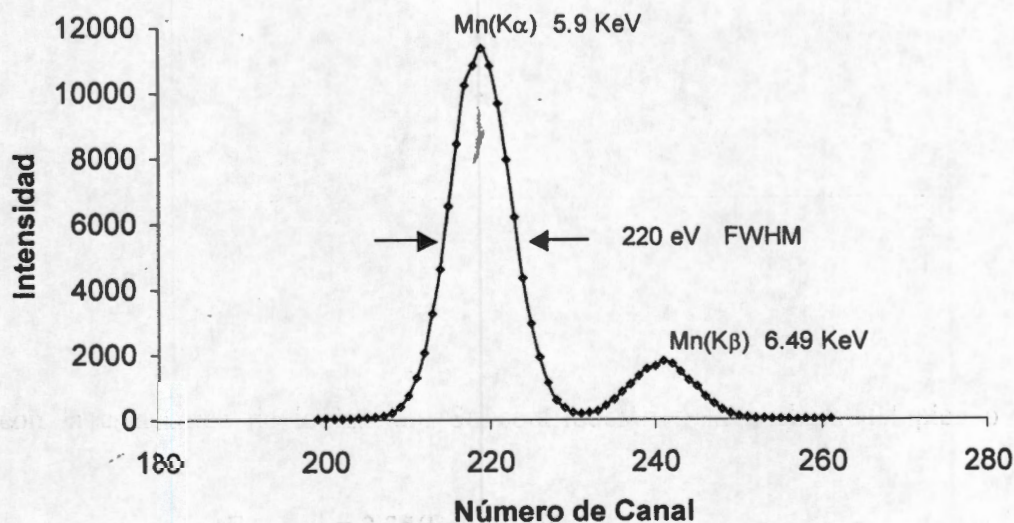


Figura 2.4 Resolución en energía del detector de Si(Li)

2.4.3 Eficiencia del detector

La eficiencia de un detector de Si(Li) para fotones de rayos-X depende de la energía depositada por los rayos-X en el grosor de la pastilla del detector, así como del espesor de la ventana de

entrada del mismo. La eficiencia absoluta de detección puede ser calculada [59,60] y medida [61,62] a través de la relación:

$$\varepsilon = \Omega \exp(-\alpha / E^\beta) [1 - \exp(-\gamma / E^\delta)]$$

donde ε es la eficiencia de detección, Ω representa la fracción efectiva de ángulo sólido vista por el detector, E es la energía del fotón, $\exp(-\alpha/E^\beta)$ representa la atenuación para el número de absorbedores de número atómico bajo incluyendo la ventana del detector, y $[1 - \exp(-\gamma/E^\delta)]$ representa la absorción en la región sensitiva del detector. α , β , γ , y δ , son parámetros que se determinan en el cálculo de la eficiencia, el cual está desarrollado en la literatura [63]. Los resultados del cálculo se muestran en la Figura 2-5.

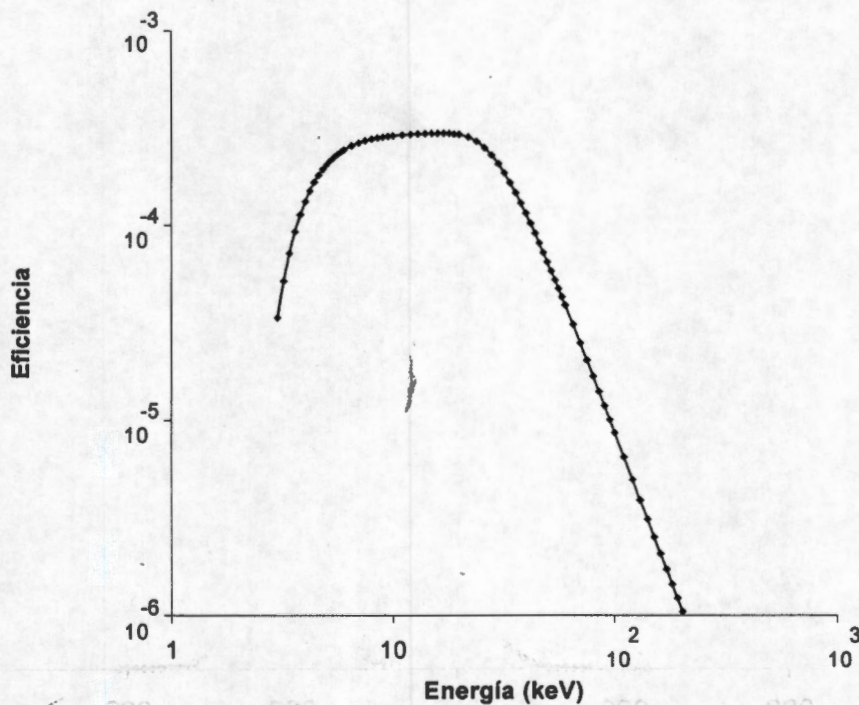


Figura 2.5 Curva de eficiencia de un sistema de detección de rayos X

La Figura 2-6 muestra una gráfica de eficiencia típica para un detector comercial de este tipo. Nótese los efectos de los diferentes espesores de la ventana de berilio en la región de baja energía, así como los efectos de los diferentes espesores del cristal de Si(Li) en la región de alta energía. El incremento en el espesor de la ventana de berilio causa una disminución en la

eficiencia en la región de baja energía. Así, por debajo de 7 keV, la eficiencia del detector cae súbitamente debido a la absorción de los fotones de rayos-X en la ventana de berilio y en la capa muerta del detector. A energías mayores de 15 keV, la caída en la eficiencia del detector se debe al incremento en la transmisión de los rayos-X a través del cristal del detector, la cual es claramente más pronunciada en cristales más delgados. Si el propósito del análisis es tener resultados absolutos, es recomendable medir experimentalmente la eficiencia del sistema, ya que las especificaciones que el fabricante suministra solo son aproximadas.

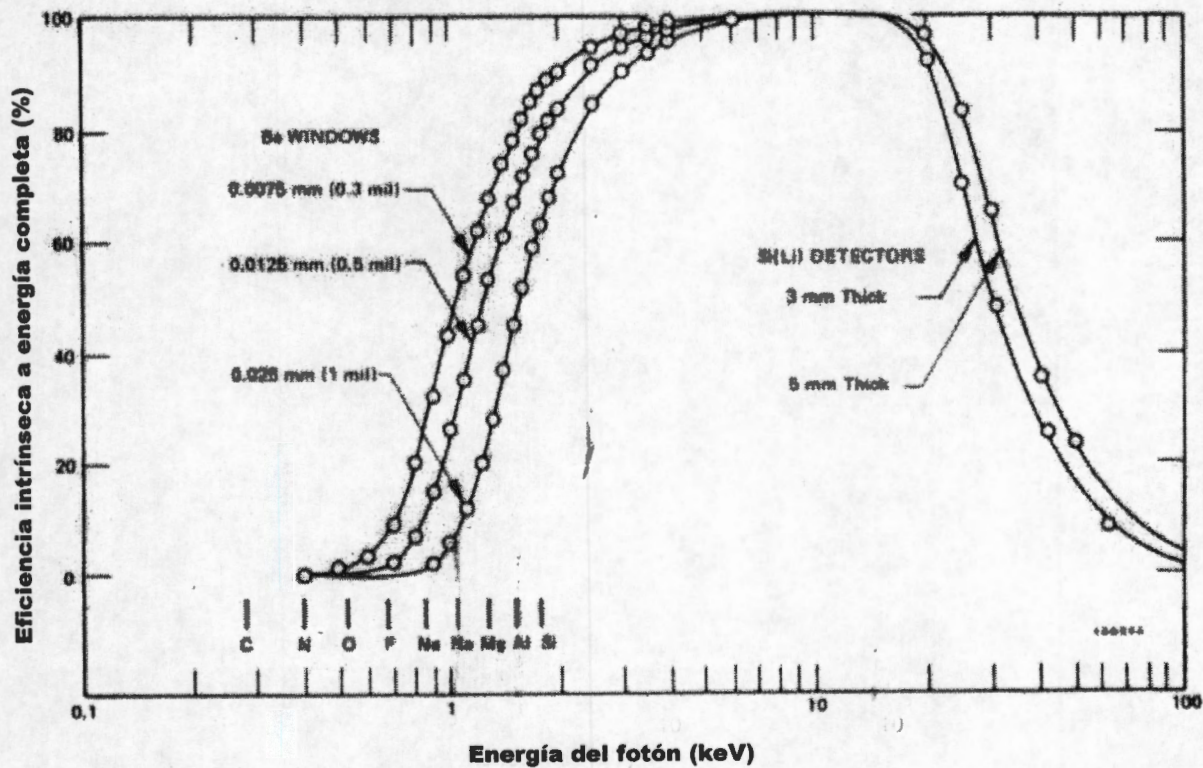


Figura 2-5 Curva de eficiencia de un sistema de detección de rayos X

Figura 2-6 Curvas de eficiencia intrínseca de un detector comercial de rayos-X.

La Figura 2-6 muestra una gráfica de eficiencia típica para un detector comercial de este tipo. Nótese los efectos de los diferentes espesores de la ventana de berilio en la región de baja energía, así como los efectos de los diferentes espesores del cristal de Si(Li) en la región de alta energía. El incremento en el espesor de la ventana de berilio causa una disminución en la

2.5 Calibración del sistema PIXE

El problema central de todas las técnicas analíticas es el de convertir los resultados cualitativos en información cuantitativa. En particular, para las técnicas analíticas elementales, es necesario dar información cuantitativa sobre aquellos elementos presentes en la muestra bajo investigación. En el caso de la técnica PIXE, la base para un análisis cuantitativo es que exista una relación entre el área neta de una línea característica de fotones de rayos-X y la cantidad del elemento en la muestra a analizar (densidad superficial) [46,5]. Considerando lo anterior, una vez que se ha adquirido el espectro y después de identificar cada una de las líneas, el primer paso hacia la cuantificación es la extracción de las intensidades netas del pico (área bajo el pico) para los elementos de interés. Debido a que el área bajo la curva de un pico de una línea característica de rayos-X de un elemento determinado es proporcional a la abundancia o concentración del mismo, la determinación de la concentración se centrará en evaluar el área bajo el pico de la línea característica de interés.

En PIXE, es común usar una función analítica para modelar el espectro. Esta función analítica incluye gaussianas modificadas para describir los picos y una exponencial para describir el fondo continuo. Debido a la complejidad que ello encierra, esto es motivo de otro estudio, por lo que en este trabajo se utilizarán programas de cómputo desarrollados por varios investigadores, específicamente para este fin, véanse entre otras, las referencias [64-69]. En muestras de contaminación ambiental, irradiadas con protones de energía entre 2 y 3 MeV, pueden detectarse líneas de rayos-X K de elementos comprendidos dentro del intervalo de número atómico $13 \leq Z \leq 45$, así como líneas de rayos-X L para elementos más pesados, arriba de $Z = 45$.

La determinación de la concentración de cualquiera de los elementos químicos presentes en la muestra, se llevó a cabo en este trabajo utilizando la "curva de sensibilidad" calculada experimentalmente para el sistema PIXE del ININ. Este procedimiento se conoce como "calibración del sistema" [5]. La curva de sensibilidad se obtiene utilizando estándares espectroscópicamente puros [70] depositados sobre películas de densidad superficial conocida y de Z baja (C, O, H). El soporte de los estándares utilizados en este trabajo fue Nuclepore®. Existen otros procedimientos para calibrar los sistemas de medición de rayos-X, por ejemplo, por mencionar alguno, está el de utilizar un estándar interno en el caso de una muestra líquida.

El procedimiento usado en los laboratorios de ININ fue usar muestras *delgadas* espectroscópicamente puras conocidas como estándares. Estas muestras son de densidad superficial conocida, las que dan una aproximación directa del llamado *factor de respuesta* $K(Z)$. Es conveniente, antes de describir el procedimiento de la construcción de la "curva de calibración", recordar las relaciones matemáticas para blanco delgado, las que se describen enseguida en forma sencilla.

Para establecer la relación entre la producción de rayos-X para un elemento y su concentración en una muestra delgada de espesor t , se considerará que la muestra es irradiada con un haz paralelo de protones de energía fija E_p . Después de la interacción de los protones con la muestra solo se considerarán los rayos-X que son emitidos dentro del ángulo sólido $d\Omega$ que define la ventana de entrada del detector, cuya eficiencia de detección es ϵ . Debe tenerse en cuenta que una cierta fracción de estos rayos-X serán absorbidos a lo largo de su trayectoria hasta que sean procesados por el detector. La absorción total está dada por la relación $e^{-\sum \mu_i x_i}$, y corresponde a la absorción que se produce en la ventana de salida de la cámara de irradiación, en el espacio de aire entre la ventana de la cámara y la entrada al detector, y en la ventana misma del detector. En esta expresión μ_i es el i -ésimo coeficiente de absorción lineal para el absorbedor i y x_i , es el espesor del i -ésimo absorbedor. Bajo estas consideraciones, la ganancia en producción de rayos-X " Y " está dada [63] por la siguiente expresión:

$$Y = n_0 N \sigma_x t d\Omega e^{-\sum \mu_i x_i} \epsilon \quad \text{----- (1)}$$

donde n_0 es el número de protones incidentes en la muestra, N es el número de átomos por unidad de volumen del elemento de interés contenidos en la muestra y σ_x es la sección transversal de producción de rayos-X para el elemento de interés.

Despejando Nt de la ecuación anterior se obtiene el número de átomos de interés en la muestra por unidad de área, el que se expresa como:

$$Nt = \frac{Y}{n_0 \sigma_x d\Omega e^{-\sum \mu_i x_i} \epsilon}$$

La densidad superficial en la muestra se obtiene multiplicando ambos miembros de la ecuación anterior por A/N_A , donde A es el número másico del elemento y N_A el número de Avogadro. De

aquí, la densidad superficial del elemento de interés, generalmente denotada por ρt , se expresará como:

$$(\rho t) = \frac{YA}{n_o N_A \sigma_x d\Omega e^{-\sum \mu_i x_i} \epsilon} \quad \text{----- (2)}$$

donde: $\rho t = \frac{NtA}{N_A}$

donde ρ es la densidad volumétrica del elemento de interés.

Reescribiendo la expresión (2) se tiene

$$(\rho t) = \frac{Y_x}{n_o} \left[\frac{A}{N_A d\Omega \sigma_\theta e^{-\sum \mu_i x_i} \epsilon} \right] \quad \text{----- (3)}$$

donde Y_x es el número de rayos-X detectado o ganancia de producción de rayos-X, σ_θ es la sección eficaz de producción de rayos-X por unidad de ángulo sólido en un ángulo θ que corresponde al ángulo de observación de los rayos-X.

Para una energía fija del protón, y una geometría dada, los parámetros dentro del paréntesis rectangular de la ecuación anterior son una constante y por consiguiente la densidad superficial esta dada por:

$$(\rho t) = \frac{Y_x}{n_o} K(Z)$$

donde $K(Z)$ es una constante para una energía dada del protón, para un determinado elemento, una geometría específica y una determinada línea característica de rayos-X. Esta constante es llamada también *coeficiente de respuesta* del sistema o *sensibilidad*. Así, la producción Y_x de rayos-X para un número fijo de protones n_o , permite determinar la densidad superficial para cada elemento de interés. $K(Z)$ también puede escribirse como:

$$\kappa = \frac{1}{K(Z)} = \frac{Y_x}{\eta n_o} \quad \text{----- (4)}$$

donde η representa a la densidad superficial ρt .

La expresión (4) mide la *sensibilidad* del sistema y está en función de la producción Y_x de rayos-X. Experimentalmente, este parámetro se obtiene midiendo el área bajo el pico de la línea

característica de rayos-X correspondiente al elemento presente en el estándar. Dado que la muestra es un estándar o patrón, su densidad superficial η es conocida. n_0 es el número total de protones que interaccionan con el estándar y es medido en una caja de Faraday. Dimensionalmente, la sensibilidad se expresa como el número de Rayos-X por unidad de área y por unidad de carga, esto se representa en forma compacta como:

$$\kappa = \frac{\text{Número de Rayos - X}}{(\mu\text{g cm}^{-2})\mu\text{C}}$$

Para la construcción de esta curva, se irradió un número de estándares previamente seleccionado, tal que cubriera la región de interés para el análisis, en cuanto a número atómico Z . La irradiación de cada uno de ellos se realizó bajo las mismas condiciones experimentales. Después de la irradiación se calculó el parámetro $K(Z)$ como se explicó y se graficó en la ordenada para cada elemento de número atómico Z . La Figura 2-7 muestra la curva de "sensibilidad" del sistema de rayos-X determinada en el ININ tanto para las líneas K_{α} como para las líneas L_{γ} .

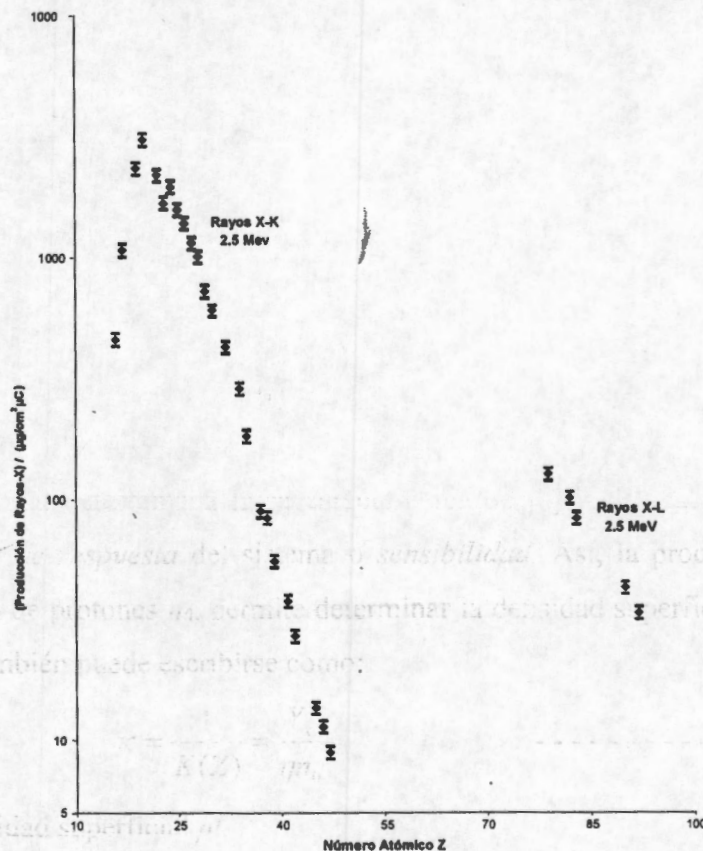


Figura 2-7 Curva de "sensibilidad" del sistema de rayos-X determinada en el ININ tanto para las líneas K_{α} como para las líneas L_{γ} .

Cuando el elemento a determinar en una muestra coincide con uno de los estándares usados, la evaluación de su concentración es directa, no así en el caso contrario, en el que para evaluar el elemento tendrán que utilizarse métodos de interpolación.

2.6 Cálculo de la concentración

A partir de la ecuación (3) se puede obtener una ecuación para la muestra y otra para el estándar. Dividiendo estas dos ecuaciones miembro a miembro se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Y_m}{\eta_m n_0} = \frac{Y_{est}}{\eta_{est} n_0}$$

En esta última expresión se supone que la irradiación se realizó acumulando la misma cantidad de carga. En el caso en que la carga acumulada fuera diferente, lo que procede es normalizar para cualquiera de los valores.

Despejando de esta expresión la densidad superficial de la muestra se tiene:

$$\eta_m = \frac{Y_m \eta_{est}}{Y_{est}} \quad \text{----- (5)}$$

Esta medición de la densidad superficial corresponde a aquella área definida por el tamaño de la sección transversal del haz de partículas que incide sobre la muestra. En el caso de muestras de partículas provenientes de la atmósfera, para evaluar la concentración total en la muestra habrá que multiplicar por el área total A del depósito en el filtro usado para la colección. De esta manera tendremos la cantidad de masa total colectada en la muestra. Por otro lado, la muestra se colectó succionando aire a través del filtro con un cierto flujo y en un cierto tiempo, por lo que es posible conocer el volumen de aire muestreado. Como el objetivo es conocer la concentración de masa por unidad de volumen, o sea la cantidad de microgramos por metro cúbico, la expresión (5) se dividirá entre el volumen. Finalmente la concentración en masa en la muestra para un elemento determinado queda expresada como:

$$[C] = \frac{\eta_m A}{V} \quad \text{----- (6)}$$

2.7 Límite mínimo de detección

Al irradiar la muestra se adquiere un espectro de rayos-X característicos de todos los elementos presentes en ella. Durante el proceso físico que da lugar al espectro se produce simultáneamente un fondo continuo de radiación el cual compite con el proceso principal (la generación de la radiación característica), lo que a su vez determina la sensibilidad del método. Expresado en otra forma, los picos de rayos-X característicos aparecen superpuestos sobre un fondo continuo de radiación. Como en otras técnicas de espectrometría, el límite de detección en PIXE está determinado, por un lado, por el factor de sensibilidad y por el otro, por la intensidad del fondo en el espectro donde se espera se ubique la señal de la línea de rayos-X del analito. Se han propuesto varias definiciones [71] para el límite mínimo de detección (LMD); en este trabajo se adoptó la definición para el LMD como aquella cantidad (o concentración) del elemento analito que da lugar a un área del pico igual a tres veces la desviación estándar de la intensidad del fondo N_B en el intervalo espectral de la línea de rayos-X de interés:

$$N_m = 3\sqrt{N_B}$$

donde N_m es el número total de cuentas (intensidad) bajo el pico de la línea de rayos-X característicos del elemento de interés, medido en la anchura a la mitad de su máxima altura (FWHM) y N_B el número total de cuentas en el intervalo espectral del fondo correspondiente a la línea de rayos-X característicos del elemento de interés.

En este trabajo, el límite mínimo de detección se determinó para 22 elementos, usando estándares espectroscópicamente puros [70], aplicando el protocolo establecido en mediciones anteriores [4]. Las condiciones experimentales para estos cálculos fueron las siguientes: carga integrada de protones de 10 μC y 2.5 MeV de energía del haz de protones. La Figura 2-8 muestra la curva del "límite mínimo de detección" calculada para las líneas de rayos-X K_α y L_γ , del sistema PIXE del ININ.

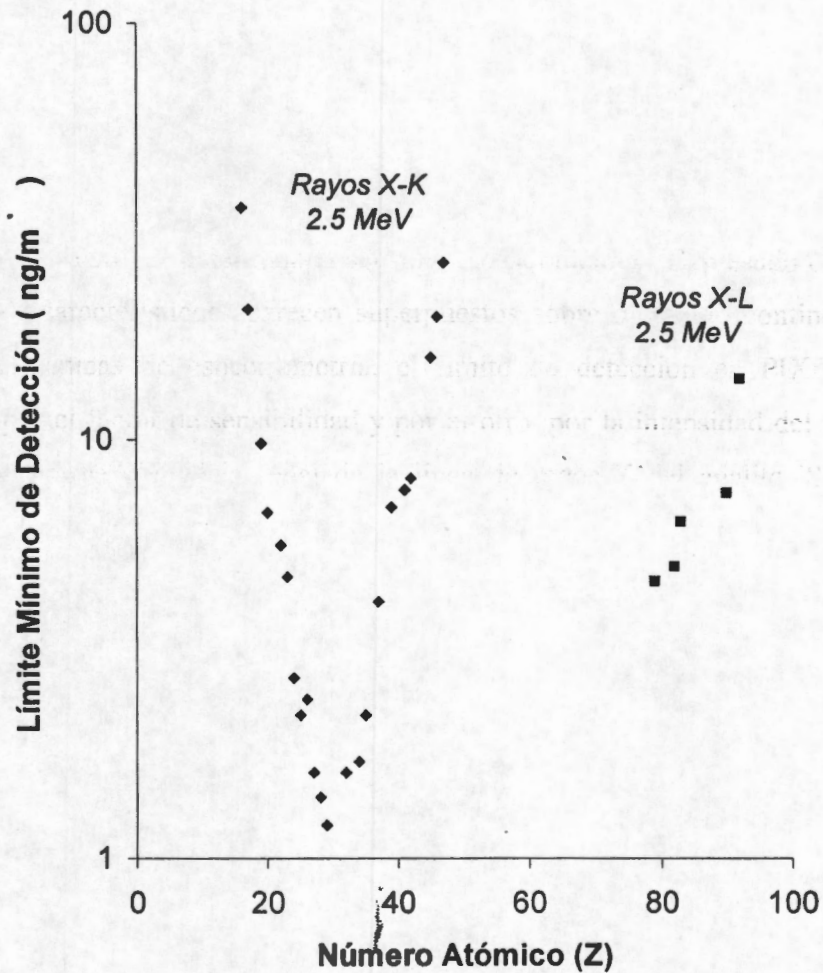


Figura 2-8 Curva del “límite mínimo de detección” calculada para las líneas de rayos-X K_{α} y L_{γ} , del sistema PIXE del ININ.

2.8 Tamaño y uniformidad del haz

Una vez instalada la línea y el sistema PIXE, antes de comenzar a irradiar las muestras de polvo atmosférico, fue necesario conocer el tamaño y la uniformidad del haz para garantizar resultados confiables. Para esto se procedió a medir el “perfil del haz”. La determinación experimental del perfil del haz se hizo siguiendo el protocolo establecido en mediciones anteriores [5,50], como se explica enseguida. En el centro de una laminilla de aluminio de forma rectangular, de las mismas dimensiones de un marco normalmente usado para soportar las muestras, se colocó una pequeña porción de material de cobre de unas cuantas décimas de milímetro de diámetro equivalente. Esta

“muestra”, usualmente llamada “*punto de cobre*”, fue colocada en el portamuestras dentro de la cámara de irradiación con el fin de irradiarla (bajo idénticas condiciones) en diversas posiciones, y así determinar la respuesta a la producción de rayos-X del Cu en cada una de ellas. Inicialmente el punto de cobre fue colocado fuera del área que cubre la sección transversal del haz sobre la muestra, por lo que en este caso no hubo producción de rayos-X de Cu. Enseguida, para cada nueva irradiación, la muestra se reubicó desplazándola una pequeña distancia a lo largo del eje vertical de la cámara. En cuanto el punto de cobre se ubicó dentro del área de irradiación, la producción de rayos-X de Cu se incrementó abruptamente, manteniéndose prácticamente constante mientras estuvo dentro de la sección transversal del haz. Una vez que el punto de cobre quedó fuera del área de irradiación, la producción de rayos-X de Cu volvió a ser prácticamente nula. La uniformidad del haz de partículas utilizado en el sistema PIXE del ININ quedó así demostrada. Los resultados de esta prueba se muestran gráficamente en la Figura 2-9.

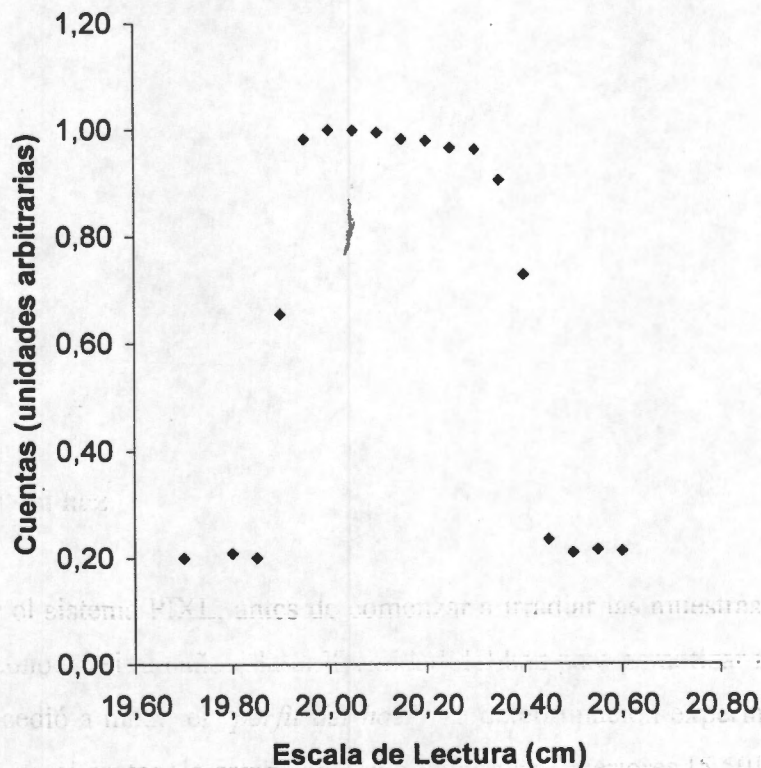


Figura 2-9. Perfil del haz de protones del sistema PIXE del ININ.

Capítulo 3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Desde la década de los setentas, en la mayoría de los países surgió la preocupación por establecer límites máximos permisibles [72] en los niveles de materia particulada suspendida en el aire (aerosoles), así que pasados pocos años se asignaron valores para los límites permisibles de la partícula suspendida total (PST). Como consecuencia de estas regulaciones que se habían concentrado únicamente en las cantidades absolutas de PST, las estrategias de control se dirigieron inicialmente a disminuir las concentraciones de las partículas de mayor tamaño, sin poner atención a las más pequeñas. En la distribución de tamaño de las partículas en el ambiente, los intervalos de nucleación, también llamados "partículas ultrafinas" consisten de partículas con diámetros menores a $0.08 \mu\text{m}$ que son emitidas directamente de fuentes de combustión o de la condensación de gases enfriados súbitamente después de la emisión. El intervalo de nucleación consiste de partículas con diámetros de 0.08 a $12 \mu\text{m}$, estas partículas resultan de las fuentes de combustión, de la condensación de especies volátiles, de la conversión de gas a partícula y de partículas finas del polvo terrestre. Los intervalos de nucleación y de acumulación constituyen la llamada fracción de tamaño de partícula fina. Actualmente hay muchas evidencias que muestran que las partículas más pequeñas también llamadas finas, aunque si bien representan una fracción menor de la masa total, son una amenaza mayor para la salud pública [73-77]. El daño a la salud de los seres humanos asociado con las partículas aerotransportadas finas, por un lado, depende del lugar en el organismo donde éstas se depositan, como son los pulmones o los tejidos de algún órgano vital, el cual está asociado al tamaño de la partícula, forma y densidad de la misma. Por otro lado, el efecto en tejido biológico de las partículas sobre la salud depende sensiblemente de su composición y de los elementos químicos que las constituyen. En la literatura [78-82] se mencionan diversas investigaciones que han sido realizadas al respecto. Consecuentemente, el deterioro en la salud que pueden provocar las partículas finas representa una amenaza al bienestar de la población, además de propiciar otros efectos nocivos como son la disminución de la visibilidad en áreas urbanas, malestar general como neuralgias e irritación de las mucosas (ojos y garganta) en días altamente contaminados. En conclusión, la composición química de los aerosoles atmosféricos (partículas finas) así como su distribución de tamaño (diámetro aerodinámico), juegan un papel importante en la determinación de los efectos que éstos provocan en seres vivos.

A escala global, la materia particulada fina transporta diversos elementos químicos que son generados por el hombre, entre otros, diversos metales pesados como plomo (Pb) y zinc (Zn). Las partículas finas pueden transportarse hasta lugares tan remotos como son las regiones polares [83,84].

Estas son algunas de las razones importantes por las que en la mayoría de los países los gobiernos demandan información sobre la composición química de la materia particulada aerotransportada en el aire urbano, las concentraciones elementales y las fuentes que las producen. En particular, la identificación de las fuentes principales se ha convertido en una necesidad para los programas de control de emisiones a la atmósfera. Una vez que las fuentes de ciertos elementos indeseables o tóxicos son identificadas, pueden establecerse medidas que regulen las emisiones al ambiente. Las medidas adoptadas por los gobiernos en cuanto a las nuevas regulaciones, por ejemplo los Criterios de la Calidad del Aire (Air Quality Criteria) emitidos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos [72], serían mucho más efectivas si se conocieran las fuentes de las partículas que producen a los elementos contaminantes, entre ellos los que se consideran tóxicos.

Para estudiar el origen de los aerosoles atmosféricos se requiere de un conocimiento detallado de su composición química y estructura física, así como un tratamiento analítico adecuado de los datos. Este conocimiento se puede obtener a través de la combinación de técnicas analíticas modernas, por ejemplo aquellas de origen nuclear como PIXE, que proporciona en primera instancia, información sobre la composición elemental y la concentración de cada uno de los elementos en la muestra colectada de materia particulada aerotransportada. El uso de otras técnicas (como microscopía electrónica) también puede contribuir ampliamente complementando la información para lograr los objetivos propuestos. Los datos obtenidos mediante las técnicas de análisis pueden ser sujetos a un análisis estadístico que permita, durante el proceso que se realiza para identificar las fuentes, clasificar la información y eliminar aquella que es irrelevante. La aplicación de esta metodología puede llegar a ser una parte importante en cualquier estrategia de control de materia particulada aerotransportada y en particular aquella que se refiere a partícula fina ($PM_{2.5}$).

Las trazas de concentraciones elementales de materia particulada aerotransportada se comenzaron a medir usando PIXE en la década de los años setenta por diversos investigadores [85-88]. Simultáneamente, otros autores [89-96] aplicaron la estadística a las bases de datos y mostraron

que éstos podían ser ordenados dentro de factores y que ellos podían ser identificados con las fuentes de varias especies encontradas en la materia particulada. En los últimos años los métodos estadísticos mencionados han encontrado un amplio uso debido a la demanda de información sobre las fuentes de los contaminantes. Consecuentemente, se han realizado muchas más investigaciones utilizando estas metodologías [97-100].

Las técnicas analíticas modernas desarrolladas en el último cuarto del siglo pasado, como lo es PIXE, proporcionan bases de datos sobre las concentraciones del contenido elemental en muestras de partículas colectadas del aire. Las técnicas estadísticas incluyen análisis de regresión múltiple, análisis de correlaciones, análisis de conglomerados, análisis de series de tiempo y análisis de factores (factor común y componente principal) [101-104]. La combinación de las técnicas de análisis elemental de muestras de polvo atmosférico y algunas de las técnicas estadísticas ya descritas, conforman una combinación ideal para incrementar el conocimiento acerca de los orígenes o fuentes principales de los contaminantes dispersos en la atmósfera. Esta información responde a una de las preguntas que los gobiernos demandan, o sea la determinación de las fuentes que producen a los contaminantes. Este conocimiento puede contribuir a establecer políticas de control de emisiones, lo que a su vez conlleva a disminuir los niveles de contaminación con la consecuencia inherente de una mejor calidad del aire.

En este trabajo se utiliza el método de *análisis de factores (FA) por componentes principales*, el cual forma parte de un grupo de técnicas estadísticas conocidas como Análisis Multivariado, para realizar el análisis de los datos objeto de este estudio, los cuales constituyen una muestra aleatoria multivariada. Para esto, es conveniente describir y organizar los datos mediante matrices con el fin de tener una notación más compacta. Además, con ello se logran deducir ciertas propiedades que pueden ser derivadas del uso del lenguaje matricial, las cuales de otra manera no son fácilmente observables. Mediante la aplicación del análisis de factores a las matrices de datos de concentraciones elementales que se obtuvieron como resultado del análisis de muestras de materia particulada en la atmósfera, se lograron identificar los perfiles de las fuentes de emisión de los contaminantes que se detectaron durante ese periodo. En este proceso se utilizó el programa SPSS® [105]. Estos resultados han sido divulgados recientemente a nivel internacional mediante una publicación en revista extranjera [106]. Es importante señalar que paralelamente a los resultados obtenidos en este trabajo, también se obtuvieron otros resultados como la medición de la concentración del polvo atmosférico depositado en la muestra, de la cual se deduce si la

norma establecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency: EPA) ha sido rebasada o no durante este periodo. Asimismo, se detectó la presencia de elementos tóxicos para la salud humana como azufre (S), cloro (Cl), cinc (Zn) y plomo (Pb), cuyas concentraciones se observaron altas a excepción del Pb, cuyas concentraciones han resultado bajas en relación a la norma existente ($1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio en tres meses). Este elemento ha disminuido como resultado de la introducción al mercado de la nueva gasolina sin plomo. Aplicando la metodología utilizada en este trabajo se realizó otra investigación con datos de nuevas campañas en un sitio diferente, la que proporcionó resultados nuevos dando lugar a una nueva publicación [107].

3.1 Metodología

3.1.1 Colección de muestras

Con el fin de generar las bases de datos necesarias para realizar este estudio se realizó una campaña de colección de materia particulada, misma que se efectuó en la época de lluvias durante los meses de julio, agosto y septiembre del año 2000 en tres sitios (Plateros, Pedregal y Tlalpan) localizados en la zona suroeste del Distrito Federal. La Figura 3-1 muestra los sitios de muestreo. Durante la campaña se colectaron 120 muestras con un promedio de 40 por sitio. De éstas, solo se perdió una muestra por falla de energía eléctrica en el sitio de Tlalpan. Las partículas se colectaron sobre sustratos (filtros) de policarbonato (Nuclepore®) de 47 mm de diámetro, en días alternados (un día si, un día no) en dos fracciones (gruesa y fina) utilizando muestreadores GENT [108] del tipo unidad de filtros apilados (GENT Stacked Filter Unit Sampler: SFU). El diseño de este aparato es tal que permite separar las partículas colectadas en dos intervalos de tamaño de acuerdo a su diámetro aerodinámico promedio, las menores a $2.3 \mu\text{m}$ llamadas finas, y aquellas entre 2.3 y $10 \mu\text{m}$ llamadas gruesas. Las gruesas se colectaron sobre filtros con poros de $8.0 \mu\text{m}$ de diámetro, y las finas sobre filtros con poros de $0.4 \mu\text{m}$. Todos los filtros fueron pesados antes y después del muestreo con el fin de determinar la masa total colectada en cada uno de ellos (masa gravimétrica). Para este fin se utilizó una microbalanza con una sensibilidad de $0.1 \mu\text{g}$, realizando las mediciones en un cuarto de pesaje, acondicionado para este fin, bajo un estricto esquema de control y aseguramiento de calidad que

incluía blancos de campo y de laboratorio, así como controles de temperatura y humedad relativa ($47\% \pm 5\% \text{ RH}$, y $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). Para eliminar la carga electrostática en las muestras, la cual podría alterar las mediciones durante el pesaje, se usaron fuentes radiactivas de partículas alfa (^{210}Po).

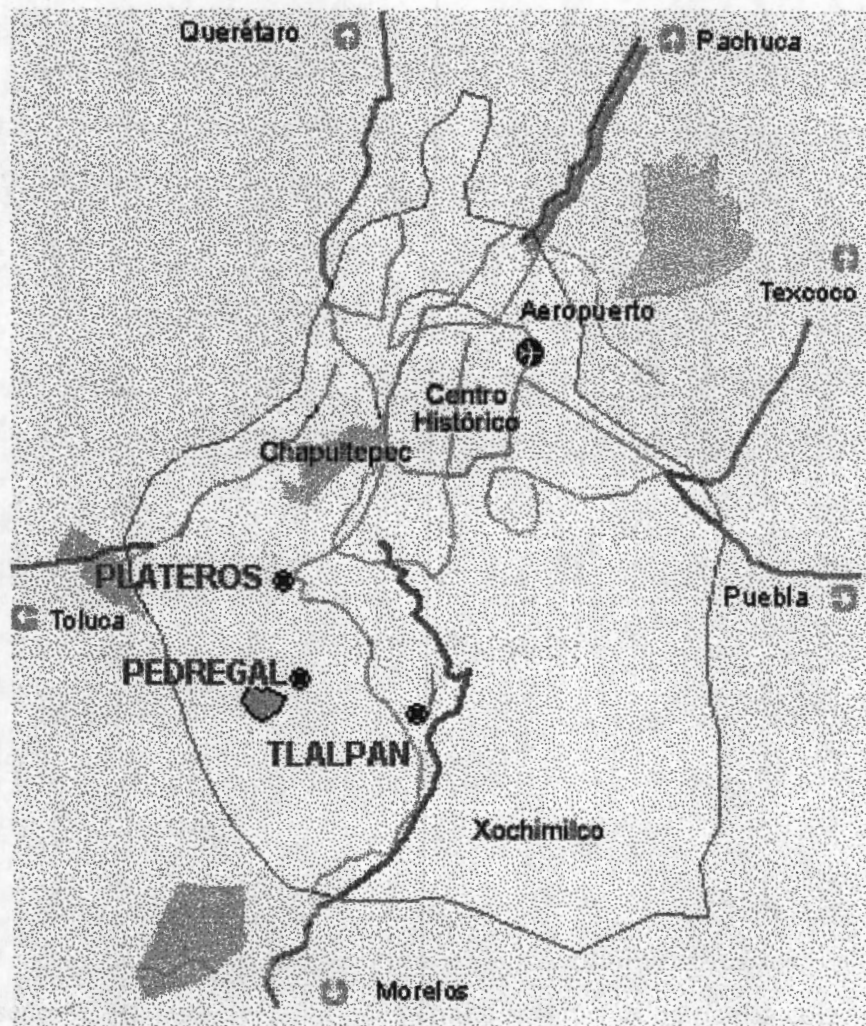


Figura 3-1. Sitios de muestreo en la zona suroeste del Distrito Federal.

El tiempo de muestreo fue de 12 horas, nominalmente de 6:00 a 18:00 h. Los tiempos de colección fueron registrados y controlados mediante el uso de temporizadores de arranque y paro automático. El flujo de aire sobre los filtros, necesario para la colección de muestras, se produjo mediante el uso de una bomba de vacío de membrana de 1/3 HP. Los volúmenes muestreados

fueron estimados midiendo el tiempo de colección y las razones de flujo promedio (15 a 16 litros por minuto, lpm) usando medidores de flujo de aire (rotámetros) calibrados con un medidor de flujo de masa y un medidor de flujo de volumen, ambos instrumentos de referencia, y registrando los tiempos al comienzo y al final de cada muestreo. Adicionalmente, con el fin de corroborar estos valores y verificar la calidad de las mediciones, los volúmenes fueron medidos simultáneamente utilizando medidores de volumen de gas.

Una vez que se midió la masa gravimétrica depositada en los filtros y se determinaron los volúmenes de aire que pasaron a través de cada filtro, se calculó la concentración en masa del polvo atmosférico, la que fue expresada en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

3.1.2 Análisis de muestras usando PIXE.

El análisis elemental de las muestras se realizó mediante el uso de la técnica de análisis de emisión de rayos X inducidos por partícula (PIXE), previamente descrita, para lo cual se utilizó el acelerador de 2 MV Tandetron del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Las muestras, sin tratamiento previo, se bombardearon con un haz de protones de energía de 2.5 MeV. La homogeneidad del haz en la muestra se obtuvo por medio de una película difusora de aluminio de seis μm de espesor. Los rayos X característicos, provenientes de las muestras sujetas a la irradiación con protones, se registraron con un detector semiconductor de Si(Li) marca EG&G ORTEC[®], con área activa de 80 mm^2 , y resolución en energía de 220 eV medida a la mitad de la altura máxima (FWHM) de la línea $K\alpha$ del Mn proveniente de una fuente de ^{55}Fe . El área de detección se limitó con un colimador de plomo apropiado para reducir los efectos de orilla (en el detector) y para definir la geometría de detección. Por otro lado, entre la muestra y el detector se insertó un filtro de plástico (kapton) de 7.5 μm de espesor con una apertura central de un mm de diámetro. Este filtro, conocido como "funny filter", sirve para reducir la intensidad de los rayos X de baja energía que entran al detector, como fue explicado en el Capítulo 2, sección 2.2, inciso c). Los espectros fueron obtenidos usando un multicanal de 1024 canales y transferidos a una computadora personal IBM modelo 30. Para procesar los datos se utilizó el programa asociado al multicanal EG&G ORTEC[®] Maestro II [64]. Para el análisis de espectros se utilizó el programa AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting) [65], el

cual realiza el ajuste del área bajo el pico de cada una de las líneas características de rayos-X de los elementos presentes en la muestra.

La sensibilidad del sistema y el límite de detección se midieron antes de iniciar el análisis siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 2. Secciones 5 y 6.

Control y aseguramiento de la calidad.

La base de datos de las concentraciones elementales, resultado del análisis de las muestras colectadas, son el material principal e indispensable para llevar a cabo el objetivo de esta investigación, motivo por el cual tanto a la colección como al análisis de muestras se les aplicó un estricto control de calidad cuyo propósito fue el aseguramiento de resultados precisos y confiables a fin de poder lograr los objetivos planteados y llegar a conclusiones correctas y veraces. Enseguida se describe brevemente la aplicación de este control. *Colección:* a) Los filtros fueron inspeccionados antes y después de la colección para evitar usar aquellos que estuvieran rotos o maltratados. b) Durante la colección del polvo atmosférico ocasionalmente se observaron variaciones en los parámetros de operación de alguno de los equipos, las que fueron atribuidas principalmente a fallas en el suministro de energía eléctrica, o bien debido a fallas en la programación del arranque y paro de los mismos. Como consecuencia, en algunos casos los valores preestablecidos para los flujos, volúmenes y tiempos de operación se vieron ligeramente afectados, por lo que fue necesario establecer criterios de intervalos de valores aceptables para estos parámetros. c) Durante el periodo de colección de muestras, se expuso un filtro de campo, cada dos semanas, en alguno de los sitios de colección, coincidiendo con la toma de alguna muestra, a fin de estimar el posible cambio en masa de los filtros como consecuencia de la deposición de partículas durante el manejo normal del cambio de filtros. Por otro lado, este filtro también sirve para registrar la información de emisiones de fuentes puntuales o móviles, irregulares o inesperadas, las cuales deben ser consideradas al evaluar el contenido elemental de un conjunto de muestras. d) *Gravimetría:* Durante el proceso de pesaje, un "filtro de laboratorio" fue pesado conjuntamente con cada lote de 10 filtros, registrando su lectura y conservándolo en el laboratorio, en tanto que el lote de filtros se traslada a campo para efectuar la colección y posteriormente regresa al laboratorio para continuar con el proceso de pesaje. Durante este proceso, el filtro de laboratorio se pesa nuevamente conjuntamente con los filtros del lote y se registra la masa que se haya depositado en él. Si la diferencia entre las lecturas de los pesos del filtro de laboratorio es cercana a cero, ello indica que las condiciones de pesaje en el laboratorio

se mantuvieron constantes, lo que a su vez asegura que los valores de masa de los filtros sean correctos. e) *Análisis Elemental*: Para el control de calidad del análisis elemental, se analiza un filtro limpio tomado al azar del lote de filtros surtidos por el proveedor. Esta parte del control se realiza con el fin de verificar posibles impurezas de trazas de elementos en los filtros utilizados para el muestreo, introducidas durante el proceso de manufactura.

3.2 Métodos estadísticos

El estudio de la contaminación atmosférica implica el manejo de bases de datos muy extensas que necesariamente requieren de herramientas auxiliares para su tratamiento e interpretación. Los métodos estadísticos [101-104] en combinación con los equipos modernos de cómputo ofrecen alternativas para este fin. Entre las diversas opciones para el tratamiento estadístico de los datos existen algunas que son más favorables, de acuerdo a la naturaleza del problema a resolver. El *Análisis Multivariado* es el conjunto de técnicas estadísticas que permiten el análisis simultáneo de medidas múltiples de individuos o entidades sometidos a investigación, donde el término individuo es usado en un sentido genérico para designar personas, objetos, etc. Otra característica importante es que es un análisis de *interdependencia*, lo que significa que ninguna variable o grupo de variables se define como dependiente o independiente, más bien, el procedimiento implica el análisis de todas las variables del conjunto simultáneamente. El elemento central de este análisis es el "valor teórico", el cual es una combinación lineal de variables con ponderaciones determinadas empíricamente [101-103]. *El modelo matemático más simple para describir una variable en términos de otras es una combinación lineal*, por lo que, si este modelo logra una representación adecuada para el propósito de la investigación en curso, ya no es necesario recurrir a otros modelos, que por lo general hacen más complicada dicha representación.

Un estudio estadístico típicamente involucra un grupo de individuos con algunos atributos en común. Las variables son las mediciones realizadas sobre cada individuo, resultado del análisis experimental, determinadas por parte del investigador, mientras que las ponderaciones son objeto específico de cuantificación por parte de la técnica de análisis multivariado. Dentro de los modelos que este análisis incluye están el análisis de regresiones múltiples, el análisis discriminante y el *análisis de factores* [91,94,101-104].

3.2.1 Análisis de Factores.

El análisis de factores se usa para explicar la relación entre un número muy grande de variables intercorrelacionadas entre sí, en términos de un número más pequeño de variables no correlacionadas (estadísticamente independientes), también llamados “factores”, las cuales son combinaciones lineales de las variables originales e independientes entre sí. A este desarrollo se le llama *análisis de factores R*. El análisis de factores también se aplica en la búsqueda de características entre individuos u objetos, es decir, a partir del conjunto de variables se encuentran los conceptos que describen a los individuos u objetos, no a las variables. En este caso se le llama *análisis de factores Q*.

En el análisis de factores, cuando las variables originales se expresan en función de las nuevas variables como una combinación de éstas últimas, esta combinación toma en cuenta un término adicional conocido como *Factor Único* [101]. Si este factor no se incluye en el análisis, éste se conoce como *análisis por componentes principales*. De otra manera, se conoce como *análisis de factor común*. Dependiendo del objetivo del análisis se utilizan dos criterios que permiten definir, la clase de análisis de factores que se ha de aplicar. En el primero, el objetivo es extraer la varianza máxima, mientras que en el segundo, el objetivo es reproducir lo mejor posible las correlaciones observadas. El análisis por componentes principales (ACP), el cual será utilizado en el desarrollo de este trabajo, es un método empírico ampliamente utilizado en análisis estadístico basado en el primer criterio. El análisis de factores simplifica el problema, ya que solo se requieren unas cuantas de las nuevas variables para explicar un gran porcentaje de la variabilidad del conjunto de datos original. El procedimiento genera una matriz cuyos elementos son los coeficientes de las nuevas variables (componentes o factores), y también da una indicación de cuántas de estas nuevas variables son necesarias para explicar el conjunto de datos original. Es notable que ambos métodos de análisis (componentes principales y factor común) conduzcan a resultados prácticamente idénticos, especialmente al momento de seleccionar el número mínimo de factores que se deben considerar para explicar el conjunto de datos original. Por este motivo algunos autores utilizan indistintamente ambos términos [94]. Al aplicar ACP a un conjunto de datos resultan, inicialmente, tantas componentes principales (no correlacionadas) como el número de variables original. Sin embargo, solo será necesario un número limitado de componentes principales para explicar casi toda la variabilidad (varianza) de los datos. La interpretación

acertada de las nuevas variables es una tarea que tiene el investigador a fin de que ésta sea tan real y sustantiva como sea posible. A partir de la matriz de correlación de las variables originales es posible calcular la matriz de coeficientes de las componentes, también llamada matriz de componentes principales, la cual es considerada la solución principal.

3.2.2 Análisis por Componentes Principales

En este trabajo se explota el potencial de la técnica de análisis PIXE, en combinación con el uso de técnicas de análisis estadístico. Esta combinación permite obtener resultados los cuales son difíciles de obtener por otras vías. El análisis estadístico de los datos se inicia con el cálculo de algunos parámetros estadísticos (determinación de promedios, desviaciones estándar, etc), lo que constituye la llamada estadística básica o descriptiva. Enseguida se determina la matriz de correlaciones de las variables, que es la base para cualquier tratamiento estadístico de los datos [101]. A continuación se realiza el análisis de factores con el fin de simplificar el problema para incrementar la información que ofrece la base de datos sujeta al análisis, misma que no se manifiesta antes de este tratamiento. Como se mencionó, en este trabajo el método estadístico elegido es el análisis de factores por *componentes principales*. Una ventaja adicional de este método con respecto a otros, es que no requiere de una suposición *a priori* acerca de la naturaleza del sistema bajo estudio.

Debido a que el tratamiento matemático para la técnica estadística utilizada ha sido explicado con toda claridad en la literatura, se considera un tanto infructuoso reproducirlo en este trabajo. Sin embargo, se considera importante hacer una descripción clara y breve del tema, de manera que el contexto general del trabajo sea integralmente comprensible. Bajo este contexto, se describirá el principio del análisis y posteriormente se delinearán solo las partes más importantes en que se basa el método que se ha elegido.

Debido a que el análisis de factores se basa en la interrelación entre las variables, buscando aspectos comunes entre ellas, el parámetro estadístico apropiado para ser utilizado es la dispersión (variación o variabilidad) de los datos, ya que ésta mide las posibles similitudes entre las variables. Así, el análisis se basará fundamentalmente en un análisis de varianza para medir la dispersión de la información y toma como base el siguiente modelo:

$Varianza\ Total\ del\ Sistema = Varianza\ comùn + Varianza\ específica + Varianza\ Aleatoria$

Donde cada una de ellas se define como sigue:

Varianza total del Sistema: indica la variación total considerando la contribución de cada variable.

Varianza común: representa la variación que hace parecidas a las variables, o sea lo que las une.

Varianza específica: lo que hace diferentes a las variables.

Varianza aleatoria: se debe a la poca fiabilidad en el proceso de recolección de datos, debido al error de medición o a algún componente aleatorio en el fenómeno medido (cuyo promedio es cero). En este estudio el proceso de colección y los análisis químicos de las muestras se hicieron bajo un estricto control de calidad, de tal manera que por si mismos no contienen errores correlacionados, lo que significa que las mediciones de un elemento no afectan las mediciones del otro, por lo que este tipo de varianza no se tomará en cuenta.

La varianza común más la específica representan la variabilidad real o verdadera en el sistema. Sin embargo, considerando las definiciones arriba expresadas, la varianza total del sistema se reducirá a considerar únicamente la varianza común, o sea que, se reduce a calcular la dispersión común o varianza común. Por definición, la varianza específica toma en cuenta lo que hace diferentes a las variables, por lo tanto su contribución no interesa ya que lo que se busca son aspectos comunes entre ellas.

En la expresión matemática utilizada para estimar las nuevas variables como una combinación lineal de las variables originales, generalmente se incluye un término, llamado *Factor Único*, que incluye la varianza específica y aleatoria para cada una de las variables individuales, mismo que no aparecerá en los desarrollos posteriores por las razones ya mencionadas. Esto justifica la elección del método de extracción por componentes principales en el cual el *factor único* no se toma en cuenta. Es conveniente que los factores o componentes expliquen la máxima cantidad posible de varianza del número de variables originales, se considera que una cantidad entre 70% y 95% es aceptable, esto significa que se está dispuesto a perder cuando mucho un 30 % y cuando menos un 5% de la información. En resumen, el propósito en un análisis de factores es

determinar un número de componentes o factores comunes, tal que estos expliquen una cantidad aceptable de varianza en los datos observados.

Otro propósito del análisis de factores es organizar los datos en un marco comprensible. El formalismo matemático que se utiliza en este proceso es más simple en notación matricial, donde los datos de entrada (base de datos) están en la forma de una matriz en la cual cada una de las filas es una de las "variables medidas" y cada una de las columnas es una "entidad separada" también llamada "individuo". Así, en este trabajo las "variables medidas" son *la masa y los elementos químicos* (expresados en microgramos por metro cúbico) determinados en la muestra y *los días de colecta* son las "entidades separadas" o "individuos".

Se considera que el proceso más importante de la técnica estadística en uso, es aquel en el que se identifica un conjunto de variables con características intrínsecas (no detectadas fácilmente) dentro del conjunto de variables observadas, es decir, durante el desarrollo de la técnica, a través de programas de cómputo, un conjunto grande de "variables inter-correlacionadas" (concentraciones de elementos químicos) son reemplazados por un conjunto mucho más pequeño de "variables no correlacionadas" llamadas componentes o factores (fuentes) [103] los cuales llevan consigo las características intrínsecas de todas las variables. Estos últimos son combinaciones lineales de las variables originales " X_i " sujetas a investigación y pueden ser representados como un conjunto de " n " ecuaciones lineales, donde cada una de estas ecuaciones representa la cantidad total de un elemento cualquiera en la muestra, la cual es igual a la suma de las contribuciones del mismo elemento que aporta cada una de las fuentes que conforman el sistema [103]. El primer paso en el análisis consiste en transformar los datos originales o variables a una forma estandarizada y adimensional. Cuando esto se cumple, su media es cero y su varianza es igual a uno. Esto se obtiene mediante el cociente de la diferencia de cada variable X_{ik} menos el promedio de la concentración elemental m_i , dividida entre su desviación estándar S_i . La siguiente expresión representa las variables estandarizadas:

$$Z_{ik} = \frac{X_{ik} - m_i}{S_i} \quad (1)$$

donde i ($1, 2, \dots, n$) es el número total de elementos en el análisis y k ($1, 2, \dots, N$) es el número total de observaciones.

Además, las variables estandarizadas bajo investigación Z_{ik} , se pueden expresar como combinaciones lineales de las "nuevas variables" denominadas factores (F 's) o componentes

principales (estos dos últimos términos serán usados indistintamente). Los valores de las variables originales o concentraciones elementales totales se consideran dentro de este contexto como la suma de las contribuciones que cada componente principal o fuente de contaminación aporta a la presencia de este elemento en la muestra estudiada. Por tanto, el modelo de análisis por componentes principales es simplemente:

$$Z_{ik} = a_{i1}F_{1k} + a_{i2}F_{2k} + a_{i3}F_{3k} + \dots + a_{ip}F_{pk} \quad \text{----- (2)}$$

esta expresión se puede representar de manera más compacta como sigue:

$$Z_{ik} = \sum_{j=1}^p a_{ij}F_{jk} \quad \text{----- (3)}$$

En esta ecuación, el factor " F_{jk} " es el valor de la j -ésima componente (variable) para la k -ésima observación, donde j toma los valores entre 1 y p , siendo p el número máximo de fuentes de contaminación que influencia los datos. El proceso resulta, inicialmente, en tantas componentes como número de variables originales se tengan ($p \leq n$). Sin embargo, solo será necesario un número limitado de estas componentes para explicar casi toda la variabilidad (varianza) del conjunto de datos original. Las " a_{ij} " representan la importancia ("peso" o "ponderación") que tiene cada variable con respecto a cada uno de los factores. El nombre generalmente utilizado para denominar a los coeficientes a_{ij} es el de *factor de peso* o *carga de la componente principal*, y representa la medida de la variación entre una variable y un factor.

Por otro lado, esta variable puede ser expresada [89] como:

$$a_{ij} = \alpha_{ij} \lambda_i^{1/2} \quad \text{----- (4)}$$

donde λ_i son los valores propios y α_{ij} las componentes de los correspondientes vectores propios de la matriz de correlación de las X_{ik} . La matriz conformada a partir de los coeficientes a_{ij} de los factores se considera la solución de las componentes principales, la cual también es llamada matriz de componentes o "*matriz no rotada*". En esta matriz de factores a_{ij} casi todas las cargas resultan significativas y por ello las variables no se logran agrupar de acuerdo a las características comunes entre ellas [103] y únicamente proporciona de manera tentativa el número de factores en los que las variables podrán ser agrupadas.

Además, Los valores propios λ_i permiten apreciar la varianza que cada uno de los factores logra explicar del conjunto de variables. Su valor se calcula mediante la suma de los cuadrados de la carga de

cada factor. Otro parámetro asociado a él, es el *porcentaje de varianza explicada* para cada factor el que se determina mediante la relación entre el valor del eigenvalor (la variación explicada por el factor) y la variación total máxima, esta última es igual a la suma de la varianza máxima de cada una de las variables, que por estar estandarizadas el valor máximo para cada variable es uno, por lo que el valor numérico de la variación total máxima coincide con el número total de variables. Esto se puede visualizar analizando los valores que aparecen en cualquiera de las tablas que muestran las matrices de componentes principales (no rotadas), por ejemplo la Tabla 4-3 del Capítulo de Resultados. Consecuentemente, a mayor porcentaje de varianza, el factor o componente explica mejor al conjunto de variables. Así, el primer factor explica al conjunto de variables en un cierto porcentaje de varianza. El siguiente factor explicará al conjunto en un porcentaje menor respecto al anterior y así sucesivamente. Uno de los problemas principales del análisis de factores es determinar el número de factores que se deben retener. Existen diferentes reglas o criterios para definir este número de factores. La aplicación de alguno de estos criterios se hace en la información que se obtiene de la matriz no rotada, y el resultado obtenido en esta primera aproximación es solo una guía para el investigador en la solución del problema. La solución definitiva no será necesariamente la obtenida al aplicar alguno de estos criterios, ya que es recomendable analizar soluciones con uno o dos factores de más o de menos respecto al número de factores obtenido en la solución inicial. La mejor solución será aquella que agrupe a las variables de la manera más lógica y razonable que sea posible, para lo cual es muy importante el criterio del investigador y el conocimiento que éste tiene del problema que trata de resolver. El criterio inicial utilizado en este trabajo es el de la raíz latente [102], que indica que el número de factores a extraer es igual al número de factores con valor propio mayor que uno. Por lo tanto, si lo que quedara por explicar de la varianza total resultara menor a uno, ese factor ya no se incluirá por el criterio de la raíz latente, que no permite retener factores con valor propio menor a uno.

Para una variable estandarizada Z_{ik} , su varianza en términos de los factores se puede expresar como

$$s_i^2 = \sum_{j=1}^p \frac{Z_{ij}^2}{N}$$

Ya que la varianza de una variable estandarizada es igual a la unidad y debido a que el factor único no se está tomando en cuenta por estar realizando un análisis por componentes principales,

al desarrollar esta expresión de acuerdo con Harman [101], y considerando que las nuevas variables (factores) no están correlacionadas entre ellas, esta expresión se simplifica a

$$s_i^2 = 1 = \sum_{j=1}^p a_{ij}^2 \quad \text{-----}(5)$$

El miembro derecho de esta expresión expresa la cantidad o porción de varianza de una variable, se simboliza por h_i^2 , y es llamada *comunalidad*. Esta se determina considerando la contribución de todos los factores y se expresa como

$$h_i^2 = \sum_{j=1}^p a_{ij}^2 \quad \text{-----}(6)$$

Puesto que la varianza de cada variable es uno como esta expresado en (5), el valor máximo que se puede explicar de cada variable es de uno, o sea el valor máximo posible de la comunalidad. Mientras más se aproxime el valor de la comunalidad a uno, esto significa que la variable ha sido mejor explicada.

3.2.3 Determinación de perfiles e identificación de fuentes.

Desde el punto de vista geométrico, las variables se pueden considerar como puntos localizados en un espacio de p dimensiones, lo cual corresponde al número de factores elegidos para la representación vectorial de las variables. Dependiendo de si existe o no existe relación entre los factores, su representación no corresponderá o sí corresponderá a un espacio de ejes ortogonales. La dependencia o independencia de los factores se mide por la relación entre ellos. Dado que en este caso no existe relación entre los factores (son independientes), el espacio que estos representan se considera ortogonal. Las coordenadas de los puntos son las cargas de las variables sobre los factores. Es posible rotar los ejes con el fin de simplificar la matriz de los coeficientes de los factores. Si los ejes son rotados, la distribución de los puntos permanece invariante, mientras que las cargas de las variables sobre los factores cambian de acuerdo a la posición de los ejes. Esto es, las cargas se redistribuyen, pero la variación explicada total y las comunalidades no cambian. La rotación puede ser desarrollada de una manera directa mediante álgebra de matrices. Como el propósito de esta rotación es obtener una solución más sencilla y con mayor significado teórico, las cargas de aquellas variables que tengan características comunes y se identifiquen con

un factor dado deben ser lo más altas posibles, esto es que sus valores sean lo más cercanos a uno para ese factor (varianza máxima); mientras que el resto de las cargas sean lo más bajas posibles y tiendan a perder su relación con dicho factor. Una rotación apropiada debe favorecer simultáneamente un efecto similar para cada uno del resto de los factores. La matriz obtenida de esta manera se denomina "*matriz rotada*". Un criterio objetivo para decidir las condiciones en las que la rotación es la más apropiada consiste en efectuarla bajo la restricción de que la varianza del cuadrado de los factores sea maximizada durante el proceso. A este criterio se le llama *método de varianza máxima* (VARIMAX). El programa que se utilizó en este trabajo [103], desarrolla rotaciones de una manera directa mediante el álgebra de matrices y se realiza de tal forma que una de las cargas de la variable sea lo más alta posible para que se identifique con un solo factor, mientras que sus demás cargas sean tan bajas como sea posible de tal manera que pierdan su relación con los otros factores. El resultado más importante de la rotación es formar grupos de variables con características comunes asociadas a cada factor. De esta manera, al aplicar este proceso a los datos sobre contaminación atmosférica, los elementos contaminantes se agrupan de acuerdo a sus características comunes en torno a una componente principal o fuente. En este trabajo, los grupos de elementos contaminantes con características comunes, llamados perfiles, permitieron identificar las fuentes confrontando a estos grupos con aquellos que se reportan en la literatura por diversos autores [109-112], quienes han caracterizado fuentes específicas como la corteza terrestre, procesos industriales, quema de combustibles (diesel, gasolina, gas butano, gas natural, carbón mineral, leña), quema de basureros al aire libre, plantas generadoras de energía, etc. Por otro lado, para corroborar la asignación de la fuente a determinado perfil, también se investigaron los procesos químicos en los que se estima pudo haber participado cada elemento químico de ese grupo contenido en la muestra. Los perfiles de elementos identificados en este estudio no necesariamente coinciden del todo con aquellos proporcionados en la literatura, ya que fuentes semejantes, por ejemplo quema de combustibles, pueden diferir de un país a otro, según su composición de acuerdo a su origen.

3.2.4 Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento

Una vez identificados los perfiles y en consecuencia las fuentes, es conveniente conocer la contribución en masa que cada una de ellas aporta a cada elemento presente en la muestra. El

polvo atmosférico es una mezcla de materiales derivados de un número determinado de fuentes independientes que los emiten y llegan hasta el receptor o colector donde se colecta la muestra. Así, la cantidad total de cualquier elemento presente en la muestra es el resultado de las contribuciones de cada una de estas fuentes (conservación de la masa), y puede ser expresada como la suma de éstas. Por ejemplo, en el caso del azufre depositado en la muestra, la masa total $M(S)$ es la suma de las contribuciones de todas las fuentes a este elemento, la que se puede expresar como

$$M(S) = M_1(S) + M_2(S) + M_3(S) + \dots + M_k(S) \quad \text{----- (7)}$$

donde $M_k(S)$ es la contribución de la k -ésima fuente a la masa total de azufre. Nótese que cada fuente contribuye con una masa total de materia F_k , y solo una fracción de ésta es azufre. Por consiguiente $M_k(S)$ puede ser representado por el producto:

$$M_k(S) = a_k(S)F_k \quad \text{----- (8)}$$

donde $a_k(S)$ es la concentración del azufre en la masa total de materia F_k con la que contribuye la k -ésima fuente. En este trabajo, se calculó la contribución de cada fuente contaminante para cada elemento en cada una de las muestras colectadas a partir de los resultados obtenidos en el análisis de componentes principales, siguiendo el cálculo delineado por Thurston y Spengler [103]. Enseguida se reproducen los pasos generales que se involucran en este procedimiento.

El primer paso en este proceso consiste en calcular los puntajes de cada componente o factor para cada una de las muestras, los que posteriormente se correlacionan con sus respectivas fuentes que impactan al sitio donde se encuentra el colector. Para esto se requiere expresar explícitamente a los factores en función de las variables. Esto se logra a partir de la inversión [94,103] de la expresión (3), la cual resulta en

$$F_{jk} = \sum_{j=1}^p \left(\frac{a_{jj}}{\lambda_j} \right) Z_{jk} \quad \text{----- (9)}$$

en notación matricial la expresión anterior para los puntajes se puede escribir como:

$$[F]_{j \times k} = [B]_{j \times i} [Z]_{i \times k} \quad \text{----- (10)}$$

donde

$$[B]_{j \times i} = \frac{[A]_{j \times i}}{\lambda_j} \quad \text{----- (11)}$$

es la matriz de inversión.

Como se ha mencionado, es necesario realizar una rotación sobre las componentes principales a fin de formar grupos de variables con características comunes asociadas a cada factor, de manera que éstas definan lo mejor posible a las fuentes de contaminación. Los coeficientes rotados de las componentes principales se denotarán con un asterisco (por ejemplo B^*) y se calculan aplicando a $[B]$, la matriz de transformación de rotación $[T]$. Así, los coeficientes rotados de las componentes principales se expresan como sigue

$$[B]^*_{p \times n} = [B]_{p \times n} [T]_{n \times n} \quad \text{----- (12)}$$

Por lo que los puntajes de las componentes principales rotadas se calculan aplicando la matriz transformada $[B]^*$ y pueden expresarse como

$$[F]^*_{p \times m} = [B]^*_{p \times n} [Z]_{n \times m} \quad \text{----- (13)}$$

Estos puntajes están correlacionados con el impacto respectivo de las fuentes de contaminación en el sitio y fueron calculados a partir de las variables estandarizadas Z_{ik} (concentraciones elementales) en la ecuación (1), por lo que se puede decir que ellos también están estandarizados. Cada una de las componentes indica desviaciones desde el impacto promedio de la fuente, con cada una teniendo un promedio de cero. Así, puesto que los puntajes de las componentes principales están correlacionados con los impactos de las fuentes de contaminación identificadas, éstos no son proporcionales a los impactos verdaderos de contaminación. Thurson y Spengler [103] salvaron esta dificultad, realizando un análisis por componentes principales convencional de las correlaciones elementales alrededor de sus promedios, estimando separadamente los puntajes para cada una de las componentes introduciendo un día extra en el que todas las concentraciones elementales son cero. A los puntajes obtenidos de esta manera se les llamó puntajes "cero absoluto" para componentes principales, éstos se calcularon a partir de los puntajes de Z para concentraciones "cero absoluto" mediante la siguiente expresión

$$(Z_0)_i = \frac{0 - m_i}{S_i} = \frac{-m_i}{S_i} \quad \text{----- (14)}$$

Sustituyendo los puntajes Z_0 para concentraciones "cero absoluto" en la relación (13) se obtiene la expresión para calcular los puntajes rotados en "cero absoluto" para componentes principales

$$F_{0p}^* = \sum_{i=1}^n B_{pi}^* (Z_0)_i \quad \text{----- (15)}$$

Estas estimaciones de los puntajes F_0 de las componentes principales para cada componente en "cero absoluto" se utilizan para estimar los Puntajes Absolutos de las Componentes Principales (PACP) para cada uno de los días como sigue

$$[\text{PACP}]^*_{p \times j} = [F]^*_{p \times j} - [F_0]^*_{p \times j} \quad \text{----- (16)}$$

esto es, de esta expresión se obtienen puntajes exactos los cuales podrían haber sido obtenidos si los puntajes originales hubieran sido calculados a partir de datos no normalizados.

Si se realiza una regresión entre los datos de la masa de la partícula fina colectada cada día con respecto a los PACP, se pueden determinar los coeficientes que convierten a los PACP en contribuciones directas de masa de las fuentes contaminantes ($\mu\text{g m}^{-3}$) para cada día muestreado. Esto puede realizarse siguiendo el modelo propuesto por Henry y Hidy [94]. Así, mediante un cálculo directo, se pueden obtener las contribuciones de cada fuente a la masa total de las partículas en cada muestra, de acuerdo a la siguiente expresión

$$M_k = \zeta_0 + \sum_{j=1}^p \zeta_j \text{PACP}_{jk}^* \quad \text{----- (17)}$$

Donde M_k es la masa total de las partículas (en $\mu\text{g m}^{-3}$) colectadas en la muestra durante la k -ésima observación; los PACP_{jk}^* son los puntajes absolutos (rotados) de las componentes principales para la componente j y la observación k , la contribución a la masa total de las partículas (en $\mu\text{g m}^{-3}$) en la muestra debida a la j -ésima fuente de contaminación registrada en la k -ésima observación es $\zeta_j \text{PACP}_{jk}^*$ y la contribución a la masa total de las partículas (en $\mu\text{g m}^{-3}$) en la muestra de la k -ésima observación debida a las fuentes no consideradas en el análisis de

componentes principales es ζ_0 . Es claro que entre más adecuado haya sido el análisis por componentes principales, el valor de ζ_0 será lo más cercano a cero. Es posible dar continuidad a este proceso de regresión para obtener así las contribuciones individuales de cada fuente que contribuyen a la masa total de cada elemento detectado en cada una de las muestras colectadas. Esto se logra al aplicar una regresión individual [113] de cada una de las concentraciones elementales registradas, sobre las predicciones de contribución de masa de todas las fuentes que producen aportaciones al contenido de la masa de ese elemento. La expresión para este resultado es

$$X_{ik} = b_0 + \sum_{j=1}^p b_{ij} S_{jk}^* \quad \text{----- (18)}$$

donde X_{ik} es la concentración total del i -ésimo elemento en la k -ésima muestra expresada como la suma de las contribuciones S_{jk}^* , iguales a $\zeta_j PACP_{jk}^*$ de la expresión (17), de cada una de las j fuentes identificadas; b_{ij} es la fracción de masa promedio de la j -ésima fuente correspondiente al i -ésimo elemento. Por lo tanto, esta metodología permite cuantificar la contribución en masa aportada por cada fuente a un elemento determinado en la muestra, como la contribución en masa de cada elemento que esa fuente emitió.

En este trabajo los cálculos computacionales se realizaron con ayuda del paquete estadístico de cómputo SPSS, el cual permitió identificar los perfiles y en consecuencia las fuentes a partir de la base de datos de concentraciones elementales y concentraciones de masa.

En el desarrollo de un análisis de factores se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

- a) Seleccionar el modelo de factores que mejor convenga; puede ser por componentes principales o factor común.
- b) Generar la matriz de datos, definiendo las variables y las entidades o individuos.
- c) Generar la matriz de correlación entre variables.
- d) Generar la matriz de componentes principales.
- e) Obtener la matriz de componentes principales rotada.
- f) Obtener los valores de los puntajes de las componentes principales encontradas, si se pretende utilizar a éstas como variables en análisis posteriores.

Como se ha observado en esta breve descripción de la técnica multivariada por componentes principales aplicada a la identificación de fuentes, es difícil realizar el análisis de factores sin la ayuda de sistemas computacionales modernos debido a los cálculos tan extensos para reducir las matrices. Este análisis ha llegado a ser práctico gracias a la disponibilidad de los métodos modernos de computación.

elementos registradas, otros se producen por contribución de uno o de todas las fuentes que producen contaminaciones al contenido de la matriz de ese elemento. La expresión para este resultado

principales o factor común.

- a) Generar la matriz de datos, definiendo las variables y las ciudades o individuos.
- b) Generar la matriz de correlación entre variables.
- c) Generar la matriz de componentes principales.
- d) Obtener la matriz de componentes principales comunes.
- e) Obtener los valores de los coeficientes de las componentes principales comunes, si se pretende utilizar éstas como variables en análisis posteriores.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La base de datos de materia particulada aerotransportada (MPA), en tamaño de partícula fina, colectada en el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) fue analizada estadísticamente a fin de identificar las principales fuentes locales de contaminación y sus respectivas contribuciones elementales. La información básica necesaria para realizar este proceso son las concentraciones elementales derivadas del análisis PIXE. El procedimiento de análisis estadístico comprende seis etapas de cálculo de las que se obtienen los siguientes resultados:

- a) Estadística descriptiva de la matriz de datos.
- b) Matriz de correlación entre variables.
- c) Matriz de componentes principales.
- d) Matriz de componentes principales rotada bajo el criterio de máxima variabilidad.
- e) Determinación de los perfiles de las componentes y en base a ellos identificación de las principales fuentes.
- f) Cálculo de los Puntajes Absolutos de las Componentes Principales (PACP) y determinación de las contribuciones de las fuentes a las concentraciones de cada elemento.

Los cálculos computacionales fueron realizados usando uno de los programas estadísticos [105] (Statistical Package for Social Sciences, SPSS[®]) comúnmente encontrados en el medio científico.

4.1 Estadística descriptiva de la matriz de datos

El análisis de las muestras determinó la presencia de 14 elementos cuyas concentraciones elementales se utilizaron conjuntamente con las concentraciones de masa de cada muestra para el análisis estadístico. Así se generó una matriz de datos con 15 variables para cada uno de los días en que se realizó la colección en cada uno de los sitios de muestreo (ver ANEXO 1). Los resultados de la estadística básica realizada al conjunto de datos de las 15 variables de los tres sitios se muestran en la Tabla 4-1, en la que se presenta la estadística descriptiva de las concentraciones elementales y materia particulada fina.

Tabla 4-1. Estadística descriptiva de las concentraciones elementales y material particulada fina de los tres sitios de muestreo

	PEDREGAL					PLATEROS					TLALPAN				
	N	min	max	prom	d.e.	N	min	max	prom	d.e.	N	min	max	prom	d.e.
FPM	40	7	33	18	6	40	10	50	21	8	39	8	57	21	9
S	40	320	2937	1373	678	40	327	3431	1544	755	39	204	3233	1314	682
Cl	40	9	139	85	26	40	51	139	92	18	39	60	212	104	46
K	40	11	244	81	53	40	22	219	96	50	39	15	193	82	42
Ca	40	26	242	117	48	40	45	276	132	59	39	48	335	131	63
Ti	40	5	38	14	7	40	8	43	16	8	39	6	48	18	11
V	8	5	47	13	14	9	5	43	15	12	9	5	58	14	17
Cr	9	3	8	4	2	17	3	11	6	3	8	3	3	3	0
Mn	40	2	16	7	4	40	2	22	10	4	39	2	15	8	3
Fe	40	50	379	148	76	40	51	451	178	90	39	51	472	167	84
Ni	40	1	10	2	2	40	1	9	2	2	39	1	10	2	2
Cu	40	3	23	9	4	40	3	22	11	4	39	3	15	9	3
Zn	40	14	226	68	41	40	27	210	91	42	39	20	137	63	27
Br	40	3	16	7	3	40	4	20	10	4	39	4	16	8	3
Pb	40	4	65	27	13	40	6	64	40	16	39	6	47	26	11

MPF en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, número de apariciones (N), valores detectados mínimo y máximo (min/max) en ng/m^3 , valores promedio y desviación estándar (prom/d.e.)

En esta tabla también se incluyeron los datos de los elementos V y Cr con objeto de mostrar un panorama más completo de los resultados. Sin embargo, estos dos elementos ya no se incluyeron en el resto de la discusión dado que el número de veces que éstos fueron determinados en el análisis PIXE no fue estadísticamente significativo.

No obstante que el proceso de cálculo se realizó completo para los tres sitios de muestreo, después de la Tabla 4-1, solo se presentan en este trabajo los resultados correspondientes a un solo sitio (Pedregal) a fin de simplificar la presentación de este documento. Sin embargo, por considerarse información importante, se incluyen para los tres sitios las tablas que muestran los resultados de las matrices rotadas, las contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento en partícula fina y las figuras correspondientes a los resultados de las contribuciones porcentuales de azufre. Estos resultados se muestran en el orden que propone el procedimiento descrito en el capítulo 3, lo que ayudará a tener una comprensión clara de la discusión general y las conclusiones. Al realizar el análisis estadístico usando alguno de los programas usualmente disponibles, es común que éste proporcione al usuario diversos resultados de cálculos que automáticamente realiza el programa, de los cuales, habrán de conservarse y analizarse solo aquellos que conduzcan a resultados de interés, según el objetivo de la investigación.

4.2 Matriz de correlación

A partir de la base de datos se obtuvo la matriz de correlación, la cual es la base del análisis multivariado. La Tabla 4-2 muestra la matriz de correlación en la que es posible identificar algunos rasgos interesantes entre las variables como una buena correlación entre Fe y Ti, Fe y Ca, Fe y Mn, S y MPF y otras más. Sin embargo, aunque estos resultados no son sorprendentes, es difícil discernir asociaciones más generales entre las variables a partir de los mismos, por lo que se requiere continuar el análisis estadístico (ACP, rotación VARIMAX y determinación de PACP) hasta lograr una mejor interpretación de los datos.

Tabla 4-2 Matriz de correlación entre variables. Sitio PEDREGAL

	MPF	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
MPF	1.00												
S	0.74	1.00											
Cl	0.25	0.10	1.00										
K	0.62	0.57	0.33	1.00									
Ca	0.51	0.36	0.48	0.53	1.00								
Ti	0.59	0.35	0.40	0.64	0.80	1.00							
Mn	0.49	0.29	0.52	0.53	0.81	0.80	1.00						
Fe	0.52	0.27	0.41	0.58	0.90	0.92	0.88	1.00					
Ni	0.42	0.60	0.03	0.20	0.36	0.22	0.28	0.20	1.00				
Cu	0.54	0.51	0.37	0.57	0.44	0.45	0.46	0.45	0.36	1.00			
Zn	0.39	0.40	0.44	0.51	0.41	0.35	0.57	0.43	0.17	0.81	1.00		
Br	0.60	0.40	0.59	0.43	0.41	0.50	0.50	0.44	0.12	0.34	0.42	1.00	
Pb	0.51	0.36	0.26	0.39	0.41	0.44	0.60	0.44	0.31	0.70	0.67	0.34	1.00

4.3 Análisis por Componentes Principales

Para reducir el número de variables intercorrelacionadas, usualmente muy grande, la base de datos fue sujeta a un análisis de factores por componentes principales. Esto permitió explicar un alto porcentaje de la variabilidad del conjunto de datos original a través de un número reducido de nuevas variables no correlacionadas, e independientes entre sí. El procedimiento genera una matriz cuyos elementos son los coeficientes de las nuevas variables, también llamados factores. Esta matriz, de componentes principales, se considera una solución del sistema de las n ecuaciones lineales originales y determina el número de factores en los que quedarán tentativamente agrupadas las variables. También proporciona información referente a qué tanto cada variable se identifica con cada factor de acuerdo con su carga o ponderación. Sin embargo, en esta matriz casi todas las cargas resultan significativas y por ello las variables no se agrupan. Esto es, no hay manera de saber cómo estos elementos contaminantes van a ser asociados y distribuidos entre las componentes, ya que casi todas las cargas de las variables tienen una gran significancia en la primera componente. Esta matriz también proporciona el total de varianza explicada, los valores propios y el porcentaje de varianza explicada para cada componente. La Tabla 4-3 muestra la matriz de componentes principales obtenida del ACP.

Un paso intermedio que ayuda en la interpretación del análisis son los valores de las comunalidades, las cuales permiten estimar qué tanto cada variable ha sido explicada por el conjunto de factores, así como también permite apreciar cual de ellas fue la mejor explicada y cual fue la menos explicada. La comunalidad provee información sobre la porción de varianza que el conjunto de componentes tiene sobre cada una de las variables. La variabilidad total de cada variable es uno, de manera que el valor máximo posible de la comunalidad no debe ser mayor que uno. Los valores propios miden la variabilidad que cada componente tiene sobre el conjunto de variables. Como puede observarse, los resultados mostrados en la Tabla 4-3 indican una varianza explicada de 51.95%, 12.72%, 9.59% y 7.55% para cada componente y una varianza total explicada del 81.80%. Esto significa que el método escogido para procesar este conjunto de datos fue adecuado.

Tabla 4-3. Matriz de Componentes Principales. Sitio: PEDREGAL

Variable	Componentes				Comunalidad
	1	2	3	4	
Mn	0.854	-0.337	-0.042	-0.193	.882
Fe	0.835	-0.417	-0.240	-0.194	.966
Ti	0.829	-0.330	-0.290	-0.064	.884
Ca	0.818	-0.306	-0.282	-0.175	.873
MPF	0.768	0.328	-0.216	0.277	.821
K	0.754	0.086	-0.048	0.142	.598
Cu	0.747	0.333	0.392	-0.188	.858
Zn	0.705	0.155	0.585	-0.144	.884
Pb	0.691	0.217	0.358	-0.328	.760
Br	0.649	-0.110	0.116	0.627	.839
Cl	0.552	-0.385	0.355	0.367	.713
S	0.615	0.633	-0.244	0.226	.889
Ni	0.419	0.553	-0.391	-0.183	.667
Valor propio	6.75	1.65	1.24	0.98	10.63
Var.Exp.%	51.95	12.72	9.59	7.55	81.80

Desde el punto de vista del modelo geométrico de los datos, los ejes ortogonales del sistema (cuatro dimensiones) representan a las componentes o factores de esta matriz, mientras que los puntos dispersos en este espacio son las variables (13), cuyas coordenadas representan las cargas de cada componente o factor.

4.4 Rotación de variabilidad máxima de la matriz de componentes principales e identificación de fuentes

Mediante el ACP fue posible encontrar un número más pequeño de componentes (no correlacionadas) principales las cuales son útiles para la interpretación de los datos, proporcionan información sobre el origen de los contaminantes y explican un máximo de la varianza. Sin embargo, aunque el modelo (de componentes) se ha simplificado, la información encontrada hasta aquí no se considera suficiente para llegar a los resultados esperados. El objetivo que se persigue es obtener los perfiles (grupos de elementos) que caractericen a las componentes (fuentes), por lo que es conveniente que las cargas que resultaron en el primer factor en la matriz de componentes se redistribuyan en el resto de los factores de acuerdo a características comunes. Esto se logra mediante la rotación de la matriz de CP. Lo que esto pretende es que una de las cargas de las variables sea lo más alta posible, de tal manera que se identifique (que su relación sea máxima) con alguno de los factores, y que el resto de las cargas se minimice, esto es, que pierda su relación con los otros factores. En otras palabras, la rotación se lleva a cabo bajo la restricción de que la varianza de las cargas de los factores se maximice, a fin de producir una matriz de factores con pocos coeficientes de alto valor (cercanas a uno) en las columnas, y el resto con valores cercanos a cero. La rotación ayuda a simplificar la interpretación de la naturaleza de cada una de las componentes, pues como consecuencia de la rotación, en la matriz rotada, aquellas variables con características comunes y mejor intercorrelacionadas entre sí (perfiles) se pueden agrupar debido a los valores altos de sus cargas, lo que las identifica con un determinado factor que se ha definido desde la matriz de componentes principales. Las matrices de componentes principales rotadas obtenidas del ACP se muestran en las Tablas 4-4a, 4-4b y 4-4c. Así, observando la tabla, el primer grupo de variables asociadas en el Factor 1 de esta matriz explica una porción grande de varianza con respecto de cualquiera otra combinación posible de variables. El segundo grupo explica el máximo posible del resto de la varianza que queda por explicar y es independiente del primer grupo. Continuando con el mismo proceso, los grupos subsecuentes explicarán menos que los anteriores, hasta que la porción del resto de la varianza que queda por explicar tenga el mínimo valor posible. Usualmente los primeros factores son suficientes para explicar un alto porcentaje de la varianza, por lo que solo unos pocos factores serán retenidos.

Tabla 4-4a. Matriz de componentes principales rotada. Sitio: PEDREGAL

Variable	Componentes				Comunalidad
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	
Fe	0.937	0.200	0.126	0.179	0.965
Ca	0.876	0.186	0.225	0.149	0.874
Ti	0.865	0.135	0.238	0.249	0.885
Mn	0.825	0.374	0.099	0.228	0.882
Zn	0.185	0.870	0.107	0.282	0.882
Cu	0.205	0.822	0.341	0.158	0.859
Pb	0.289	0.792	0.218	0.038	0.759
S	0.079	0.221	0.894	0.187	0.889
Ni	0.181	0.158	0.738	-0.255	0.667
MPF	0.322	0.211	0.731	0.372	0.821
K	0.421	0.308	0.439	0.365	0.598
Br	0.246	0.126	0.269	0.831	0.839
Cl	0.320	0.273	-0.143	0.718	0.713
Valor Propio	3.71	2.59	2.47	1.85	10.63
Var.Exp.%	28.59	19.97	19.01	14.24	81.80

Método de rotación VARIMAX. La rotación convergió en 6 iteraciones.

Con esto se logra el objetivo inicial que consistía en explicar un número grande de variables originales en términos de un número mucho más pequeño, perdiendo el mínimo posible de la información. La porción de varianza que queda por explicar depende del fenómeno que se esté tratando de investigar, lo que a su vez depende del comportamiento de las variables que intervienen en el problema. Se considera que esta etapa del tratamiento estadístico es aceptable si el método logra explicar entre un 70 % y un 95 % de la varianza total, después de lo cual se considera concluida. Es tarea del investigador dar una interpretación acertada de las nuevas variables a fin de que ésta sea lo más realista y significativa posible. Los resultados presentados hasta aquí son suficientes para poder identificar las fuentes.

4.4.1 Identificación de fuentes a partir de los resultados experimentales

La Tabla 4.3, que se refiere a la matriz de componentes, muestra cuatro componentes principales que se extrajeron por el método estadístico, lo que significa que se tienen cuatro fuentes emisoras en las que las variables (elementos contaminantes) quedan agrupadas. En la columna de

comunalidades se observa que la variable mejor explicada por el conjunto de factores fue el Fe por su alto valor de comunalidad y la menos explicada fue el K por su bajo valor de comunalidad. Esta matriz también nos reporta que la máxima varianza que pudo ser explicada de las variables fue de 81.8 %, lo cual es una cantidad bastante aceptable, por lo que el tratamiento estadístico realizado de los datos es confiable. Nótese que efectivamente, como fue previsto por la teoría, las cargas de todas las variables resultan significativas, esto es con valores altos, por lo que no se pueden formar grupos en cada una de las componentes principales. Por otro lado, la matriz de componentes rotada, presentada en la Tabla 4-4a, aporta nueva información que permite identificar a esas cuatro fuentes en las que fueron asociadas las variables y que han sido previamente sugeridas por la matriz de componentes principales. En esta matriz (rotada), las variables han sido agrupadas en función de los valores decrecientes de sus cargas. Estos grupos determinan los perfiles de cada una de las fuentes. El primer grupo está constituido por Fe, Ca, Mn y Ti, los cuales son elementos característicos de la corteza terrestre o suelo, lo que ha sido ampliamente discutido en la literatura. El segundo grupo lo conforman Cu, Zn y Pb, que de acuerdo con los perfiles sugeridos en la literatura [103,109,112] corresponden a la industria, por ejemplo producción primaria de metales no-ferrosos. El tercer grupo contiene S, Ni y MPF, los cuales son producto de la quema de combustibles y de partículas finas formadas por conglomerados de moléculas a partir de sulfatos. El último grupo contiene Br y Cl, los cuales en la mayoría de los reportes [111] los asocian a la incineración (quemadas) de ciertos materiales o combustión en general, incluyendo emisiones de incineradores de basura. Conviene notar que tanto el Cl como el Br no aparecen en este caso como aparecían usualmente en los artículos de los años 80, antes de la introducción de los combustibles sin plomo, cuando estos dos elementos se asociaban a los perfiles de combustibles fósiles.

Las fuentes se han identificado en forma decreciente de acuerdo al máximo de varianza explicada y bajo los argumentos previamente discutidos. La primera se ha asociado al *suelo* (Factor 1). La segunda se ha adjudicado a la *industria* (Factor 2), que en este caso solo es atribuible a actividades industriales en pequeña escala. La tercera (Factor 3) se ha atribuido a los *sulfatos más MPF*, los cuales son producto de la recombinación en la atmósfera de compuestos más simples de azufre (por ejemplo SO_2) que se transforman para dar lugar a compuestos con mayor estabilidad química, mediante la conversión de un gas a partícula. Un porcentaje considerable de estos compuestos primarios proviene de la quema de diversos combustibles entre ellos el diesel y el

gas natural. Esta fuente incorpora un porcentaje importante de materia particulada fina (MPF) que incluye la presencia de algunos otros elementos (aparte del azufre), los cuales también contribuyen a conformar esta fracción de la materia depositada en la muestra. La cuarta fuente (Factor 4) *incineradores y otras quemas*, se identifica con la quema de materiales diversos y uso de incineradores. Incluye quema de basureros al aire libre (donde es muy común observar gran cantidad de plásticos), incineradores en general y quema de cualquier otro material.

4.5 Análisis de los Puntajes Absolutos de las Componentes Principales (PACP) y determinación de las contribuciones de las fuentes a las concentraciones de cada elemento

Una vez que las fuentes de contaminación fueron identificadas estadísticamente mediante la rotación VARIMAX de la matriz de CP, es posible estimar la contribución que cada una de éstas aporta a la masa de cada elemento presente en la muestra. Para ello se sigue el procedimiento descrito en la sección 3.2.4 del Capítulo 3. Los cálculos se llevan a cabo con el programa de cálculo elegido (SPSS), el que proporciona las contribuciones de las fuentes para cada elemento (variable) presente en cada una de las muestras. A partir de estos datos es posible determinar el balance de masa elemental. Los resultados de las contribuciones promedio de las fuentes a la masa de cada elemento se muestran en la Tabla 4-5a para el sitio PEDREGAL.

En esta tabla se eligió al elemento S para representar gráficamente las contribuciones de cada una de las fuentes identificadas a su concentración total. Este elemento es importante debido a que está dentro del grupo considerado tóxico ya que sus efectos en la salud son considerables [114]. El compuesto de azufre más abundante cuyos efectos tóxicos han sido más estudiados es el dióxido de azufre (SO_2) [78]. Este compuesto es altamente higroscópico, reacciona fácilmente y forma aglomerados con otras moléculas para construir partículas. Otros compuestos de azufre son el ácido sulfúrico y sus sales derivadas o sulfatos, los cuales se forman mediante transformaciones y reacciones químicas a partir de los compuestos originales de azufre emitidos a la atmósfera y a través de emisiones directas normalmente menos abundantes de estos mismos compuestos. Como fue explicado en párrafos anteriores, en la distribución de tamaño de las partículas en el ambiente, la mayoría de los compuestos de azufre se encuentran dentro del intervalo de 0.8 a 2 μm llamado "acumulación". Estas partículas resultan de la coagulación de

partículas más pequeñas emitidas de la fuentes de combustión, de la condensación de especies volátiles, de la conversión de gas a partícula y de partículas muy finas del polvo terrestre. Sus principales efectos son una acción irritante en las vías respiratorias lo que puede producir bronquitis crónica, asma, disminución de las células ciliares y del movimiento de la membrana ciliar del pulmón, además de causar otras enfermedades pulmonares [114]. Debe tenerse en cuenta que el efecto que produce un contaminante en presencia de otros como las partículas, ozono u otros compuestos, se refuerza de tal manera que su efecto se multiplica y es mayor que la suma de los efectos individuales que produce cada contaminante por separado (efecto sinérgico). Adicionalmente, sus efectos son más intensos en ciertos núcleos de la población como niños, ancianos y personas con padecimientos pulmonares crónicos.

Tabla 4-5a Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento, partícula fina. Sitio: PEDREGAL

Variable	Suelo	Industria a pequeña escala	Sulfatos más MPF	Incineradores y otras quemas	Suma de las contribuciones medias estimadas	Concentraciones medias observadas	Estimaciones Observadas r^2
MPF	3	1.68	6.80	5.51	16.90	17.53	0.96
S	0.00	164.30	873.29	244.37	1281.95	1372.54	0.93
Cl	16.25	11.81	0.00	52.69	80.75	84.99	0.95
K	22.33	13.19	25.07	22.80	83.38	81.34	1.03
Ca	59.61	12.15	19.00	21.40	112.16	116.47	0.96
Ti	7.96	0.91	2.17	3.11	14.15	14.35	0.99
Mn	3.78	1.44	0.00	1.53	6.75	7.33	0.92
Fe	92.86	16.05	12.04	24.62	145.57	148.28	0.98
Ni	0.47	0.35	1.70	-0.47	2.04	2.17	0.94
Cu	1.17	4.00	2.13	1.42	8.72	8.94	0.98
Zn	7.61	38.54	0.00	18.12	64.28	67.97	0.95
Br	0.85	0.00	1.02	4.94	6.80	7.21	0.94
Pb	1.61	12.27	4.92	0.00	18.81	26.49	0.71

Concentraciones de elementos en ng/m^3 , MPF en $\mu g/m^3$.

La suma de las contribuciones de las fuentes para cada variable debe corresponder a la masa total estimada. Entonces, la contribución porcentual de cada fuente se puede determinar fácilmente de los resultados obtenidos en la Tabla 4-5a. En la Figura 4-1 se muestran las contribuciones porcentuales de cada fuente al contenido total de S para el sitio Pedregal.

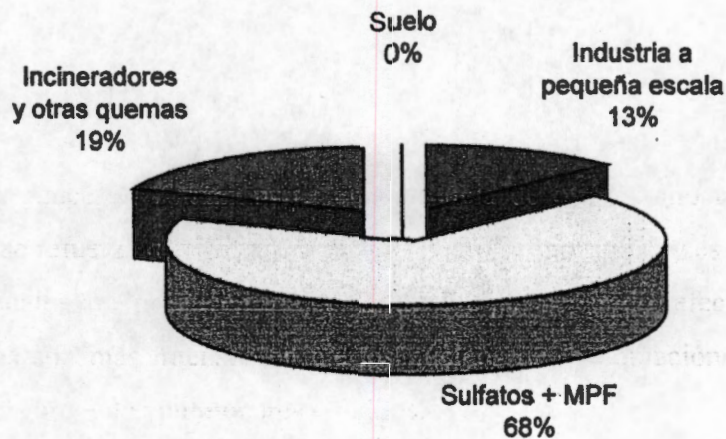


Figura 4-1. Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de azufre.
Sitio: **PEDREGAL**

Como puede verse en esta figura, la mayor contribución proviene de la fuente identificada como *sulfatos más MPF* con un 68%, este resultado es altamente viable debido a la existencia de un parque vehicular importante circulando en el área, incluyendo tráfico pesado, con su consecuente quema de combustibles. En los alrededores de este sitio de muestreo se encuentran varias vías importantes de comunicación. La siguiente contribución importante es la que corresponde a la fuente denominada *incineradores y otras quemas* la cual aporta un 19% al total de la concentración de este elemento. La última de las fuentes identificadas fue la *industria a pequeña escala*, la que contribuyó con 13%. Se ha adjudicado esta fuente a este perfil, ya que en el área se han identificado una gran cantidad de actividades artesanales que se desarrollan en el entorno del sitio de muestreo (San Ángel, Tizapán, San Jerónimo, Héroes de Padierna, Olivar de los Padres, etc.) que corresponden a talleres de pintura, hojalatería y muchas otras actividades industriales, todas ellas desarrolladas a pequeña escala pero que globalmente sus emisiones llegan a ser considerables por lo que sus efectos contaminantes se manifiestan principalmente durante las horas del día en las que el viento se dirige a esa zona. Esta situación se presenta por el flujo y reflujo de masas de aire del valle hacia la montaña y viceversa, situación que se presenta normalmente por lo menos una vez al día. Finalmente, se puede observar que la contribución al S por parte de la fuente atribuida al *suelo* es prácticamente nula, resultado que se esperaba debido a que las partículas del suelo usualmente están en el modo grueso y un pequeñísimo porcentaje en

partícula fina, además de que la zona del Pedregal es un área residencial completamente urbanizada con abundantes áreas verdes y pocos espacios expuestos a la erosión directa del viento y del agua, por lo que las partículas del suelo difícilmente se resuspenden. Es posible dar una explicación semejante para el resto de los elementos detectados en la muestra.

Con respecto a los otros dos sitios de muestreo, Plateros y Tlalpan, la identificación de las fuentes de contaminación, así como la determinación de las contribuciones de las fuentes a las concentraciones de cada elemento, se calcularon siguiendo los mismos procedimientos que se usaron para el sitio Pedregal. De igual forma, los resultados que se obtuvieron de la rotación de las matrices y el análisis de los PACP fueron analizados siguiendo los mismos lineamientos que en el caso del Pedregal. Enseguida se presentan los resultados de estos dos sitios, mostrando consecutivamente primero los referentes a Plateros y enseguida los de Tlalpan. La Tabla 4-4b muestra la matriz de componentes rotada donde se pueden apreciar los perfiles de cada factor para el sitio Plateros.

Tabla 4-4b. Matriz de componentes principales rotada. Sitio: PLATEROS

Variable	Componentes				Comunalidad
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	
Fe	0.914	0.166	0.251	0.166	0.953
Ti	0.911	0.162	0.173	0.224	0.936
Ca	0.897	0.297	0.106	0.059	0.907
Mn	0.781	0.079	0.448	0.158	0.842
S	0.044	0.866	0.270	0.259	0.892
Ni	0.249	0.781	-0.033	-0.093	0.682
MPF	0.285	0.603	0.416	0.463	0.832
K	0.497	0.513	0.161	0.211	0.581
Pb	0.175	0.216	0.851	0.014	0.802
Zn	0.352	0.007	0.711	0.344	0.748
Cu	0.272	0.181	0.619	0.532	0.773
Cl	0.056	-0.010	0.271	0.812	0.736
Br	0.376	0.353	-0.044	0.700	0.758
Valor Propio	3.84	2.34	2.27	1.97	10.44
% Var. Exp.	29.6	18.0	17.4	15.2	80.2

Método de rotación VARIMAX. La rotación convergió en 6 iteraciones.

Las fuentes identificadas en Plateros fueron muy semejantes a las identificadas en Pedregal. Para el Factor 1 el perfil de elementos es característico del suelo. Para el Factor 2 el perfil caracteriza a los sulfatos más la MPF. El perfil del Factor 3 se identifica con la industria y por último el Factor 4 se ha asociado a quemadas al aire libre. Esto puede ser explicado debido a que estos sitios no están demasiado alejados uno del otro (alrededor de 4.5 km) y muchas de las actividades que se desarrollan alrededor de Plateros son prácticamente las mismas que aquellas que se desarrollan alrededor de Pedregal. Los resultados del análisis de los PACP del sitio Plateros se muestran en la Tabla 4-5b, a partir de los cuales es posible estimar las contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento. Considerando nuevamente al S como elemento de discusión, en este caso se nota que la suma de las contribuciones medias a este elemento resulta mayor que en el caso de Pedregal. Las contribuciones de las fuentes *incineradores y otras quemadas e industria a pequeña escala* resultaron más significativas en este caso, lo que hace de éste un sitio más heterogéneo. Este hecho puede ser explicado debido a que Plateros es comúnmente un área más activa que Pedregal, con una mayor densidad de población, y cuenta con muchos más talleres pequeños a su alrededor. La contribución promedio de la fuente *sulfatos más MPF*, aunque en este caso resulta menor, no deja de ser la más importante, ya que cerca de este sitio también hay grandes avenidas y la densidad de vehículos que circulan en los alrededores es considerable.

Tabla 4-5b Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento, **partícula fina. Sitio: PLATEROS**

Variable	Suelo	Sulfatos más MPF	Industria a pequeña escala	Incineradores y otras quemadas	Suma de las contribuciones medias estimadas	Concentraciones medias observadas	Estimaciones Observadas r^2
MPF	2.25	5.09	4.89	8.36	20.58	21	0.99
S	0.00	690.54	313.08	483.90	1487.52	1544	0.96
Cl	0.00	0.00	15.47	66.01	81.48	92	0.89
K	26.87	27.09	0.00	27.39	81.35	96	0.85
Ca	61.04	21.45	16.36	27.11	125.96	132	0.96
Ti	8.11	1.33	2.13	4.53	16.10	16	0.98
Mn	3.76	0.00	3.24	2.02	9.01	10	0.93
Fe	88.98	15.09	34.93	35.66	174.65	178	0.98
Ni	0.55	1.50	0.00	0.00	2.05	2	0.85
Cu	1.09	0.00	3.97	5.02	10.09	11	0.94
Zn	14.67	0.00	45.43	30.64	90.75	91	1.00
Br	1.58	1.45	0.00	7.24	10.27	10	1.05
Pb	1.92	4.47	23.78	6.28	36.46	40	0.91

Concentraciones de elementos en ng/m^3 , MPF en $\mu\text{g/m}^3$.

Las contribuciones porcentuales de cada fuente al contenido total de S para el sitio Plateros se muestran en la Figura 4-2.

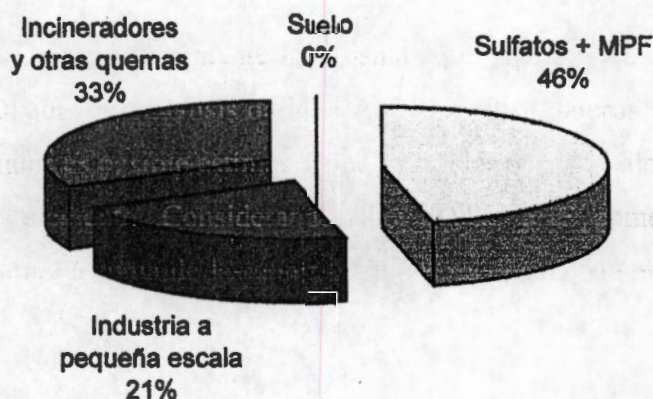


Figura 4-2. Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de azufre.
Sitio: PLATEROS

En el caso de Tlalpan, este sitio se encuentra inmerso en un área residencial alrededor de 4 km al E-SE del Pedregal. Sin embargo, al igual que los otros sitios existen muchos talleres pequeños que influyen al sitio, los cuales se encuentran dispersos en los vecindarios que lo rodean. Las fuentes identificadas de acuerdo a los perfiles fueron el suelo para el Factor 1, la pequeña industria para el Factor 2 y sulfatos más MPF para el Factor 3; el factor 4 no se pudo identificar ya que en él solo apareció un elemento. Por otro lado, es notable la magnitud del tráfico de vehículos de todo tipo alrededor del área, siempre activo y continuo en las avenidas importantes que conducen hacia las carreteras principales que se dirigen hacia el sur del país. Esta circunstancia origina que la fuente que aporta la mayor contribución al elemento S sea nuevamente *sulfatos más MPF*. Como en los casos anteriores, la discusión es importante en torno del elemento S debido a que los compuestos de este elemento son altamente tóxicos. Las dos fuentes principales, cuyas contribuciones aportan prácticamente el total del contenido de S en este sitio, son *sulfatos más MPF* e *industria*. Otra característica de este sitio es que la contribución de la fuente *incineradores y otras quemaduras* es prácticamente nula. Este hecho se justifica debido a que no se detectaron sitios donde se realicen estas prácticas en lugares cercanos al sitio de muestreo. La contribución de la corteza terrestre al contenido de S en este tamaño de

partícula es despreciable como era de esperarse. La campaña de muestreo se realizó durante la época de lluvias, en la que se observa alta humedad relativa en la atmósfera y vientos débiles, lo que propicia poco polvo resuspendido en el ambiente. Por otro lado, los valores altos de humedad relativa en la atmósfera son un factor que contribuye a la formación de partículas con alto contenido de S. La Tabla 4-4c muestra la matriz de componentes rotada donde se pueden apreciar los perfiles de cada factor determinados para el sitio Tlalpan.

Tabla 4-4c. Matriz de componentes principales rotada. Sitio: TLALPAN

Variable	Componentes				Comunalidad
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	
Fe	0.947	0.093	0.205	-0.006	0.947
Ca	0.936	0.037	0.226	0.121	0.943
Ti	0.844	0.211	0.085	-0.056	0.767
Mn	0.820	0.379	0.158	0.032	0.842
Cu	0.166	0.790	0.403	-0.018	0.814
Pb	0.273	0.789	0.093	0.005	0.706
Cl	-0.079	0.772	-0.140	0.205	0.664
Zn	0.252	0.700	0.234	-0.019	0.608
S	0.006	0.183	0.875	0.063	0.803
K	0.490	0.024	0.717	-0.060	0.758
MPF	0.508	0.128	0.637	0.129	0.697
Ni	0.225	0.303	0.230	0.823	0.873
Br	0.345	0.324	0.421	-0.554	0.708
Valor Propio	3.997	2.778	2.286	1.070	10.13
Var.Exp.%	30.75	21.37	17.59	8.23	77.94

Método de rotación VARIMAX. La rotación convergió en 6 iteraciones.

Los resultados del análisis de los PACP de este sitio se muestran en la Tabla 4-5c. Como se hizo en los casos anteriores, las contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento se derivan de esta información. Se observa que la suma de las contribuciones promedio del S tiene un valor intermedio respecto a los valores obtenidos en los otros dos sitios y es del mismo orden que éstos, lo que implica una distribución de este elemento que puede considerarse uniforme en los tres sitios. Esta última aseveración también es aplicable a la MPF, aunque en este caso los sitios con mayor y menor concentración no son los mismos que los determinados para el

S. En cuanto a la suma de las contribuciones promedio de las fuentes a MPF, se observa nuevamente que éstas no sufren variaciones considerables de un lugar a otro.

Tabla 4-5c Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de cada elemento, **partícula fina. Sitio: TLALPAN**

Variable	Suelo	Industria a pequeña escala	Sulfatos más MPF	Incineradores y otras quemas	Suma de las contribuciones medias estimadas	Concentraciones medias observadas	Estimaciones Observadas r^2
MPF	6.82	3.68	10.16	0.00	20.66	21.00	0.98
S	0.00	294.80	999.58	0.00	1294.39	1313.77	0.99
Cl	0.00	105.44	0.00	0.00	105.44	104.05	1.01
K	28.74	0.00	50.30	0.00	79.04	80.73	0.98
Ca	87.07	13.33	27.79	1.81	130.01	130.85	0.99
Ti	12.44	4.32	0.00	0.00	16.76	17.87	0.94
Mn	3.86	3.03	0.83	0.00	7.71	7.92	0.97
Fe	113.26	19.80	29.30	0.00	162.36	166.72	0.97
Ni	0.54	1.31	0.66	0.30	2.82	2.31	1.22
Cu	0.00	6.22	2.06	0.00	8.29	8.97	0.92
Zn	8.50	43.95	9.01	0.00	61.47	62.49	0.98
Br	1.74	3.35	2.51	-0.40	7.20	8.15	0.88
Pb	1.09	20.37	0.00	0.00	21.46	25.51	0.84

Concentraciones de elementos en ng/m^3 , MPF en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En la Figura 4-3 se muestran las contribuciones porcentuales de S provenientes de cada fuente al contenido total de S para el sitio Tlalpan.

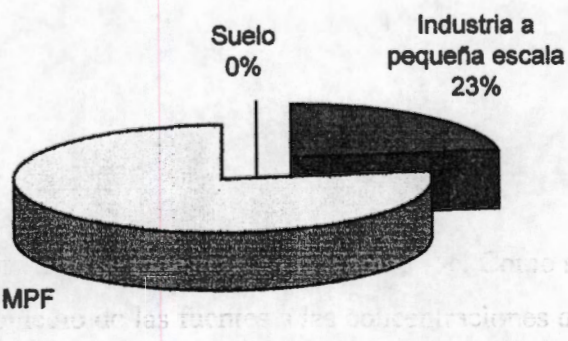


Figura 4-3. Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de azufre. **Sitio: TLALPAN**

4.6 Discusión general

Los resultados de las secciones previas, muestran en las tablas 4.5a, 4.5b y 4.5c las contribuciones de las fuentes principales para cada elemento en cada uno de los sitios de muestreo (Pedregal, Plateros y Tlalpan). En particular, debido a sus efectos en la salud, se discutirá la contribución principal al contenido de S, el cual se considera que proviene de la fuente atribuida a la quema de combustibles fósiles. Ésta aporta respectivamente 68, 46 y 77% de la presencia del contenido promedio total de la masa de este elemento en cada sitio, con un promedio de 64% en el entorno donde se ubicaron los sitios de colección. Es importante enfatizar que la presencia de S en forma de partícula en la atmósfera se presenta mayoritariamente en partícula fina. La contribución a la materia particulada fina atribuida a las fuentes principales de emisión en el AMCM, también fue estimada por el gobierno local de la Ciudad de México (Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal (SMA-GDF)) mediante el método de factores de emisión, publicada con el título de Inventario de Emisiones como reporte anual del año 2000 [115], mismo año en que se realizó la colección de muestras para este estudio. Es razonable contrastar el valor promedio del contenido de S en el área de colección objeto de este estudio, contra la información de dicho Inventario. Bajo esta consideración, basta sumar los porcentajes de las contribuciones de las diversas fuentes móviles y compararlo con el porcentaje promedio del S calculado en el área de estudio de este trabajo. Así, la estimación total es de 65 % para el inventario de emisiones, valor que es bastante aproximado al promedio de la contribución de S de este trabajo, que es de 64%. En la estimación del porcentaje que aporta el inventario de emisiones se eliminó la contribución de la fuente correspondiente a automóviles, debido a que las gasolinas actualmente en uso en la ciudad de México tienen un contenido de S muy reducido en comparación con otros combustibles fósiles utilizados en otras fuentes móviles. La diferencia es muy pequeña a pesar de que los cálculos que realizó la SMA-GDF están basados en factores de emisión, mientras que los valores reportados en este trabajo se determinaron midiendo directamente las concentraciones elementales. Otro hecho que justifica estos valores tan cercanos es que aún cuando la MPF no corresponde estrictamente al contenido elemental de azufre, estas dos variables (MPF y S) están correlacionadas entre sí. Por otro lado, a pesar de que la contribución de las diferentes fuentes al contenido de partícula fina en la el AMCM, calculada por la SMA-GDF, se estimó a nivel ciudad, y en este trabajo esta contribución se evaluó en un área más

reducida donde se realizó la colección, los valores prácticamente coinciden aún cuando estos puedan considerarse como mediciones a nivel local. Simplemente ellos revelan como están las proporciones en esa área. La Figura 4-4 muestra la distribución de las contribuciones porcentuales promedio de las diversas fuentes identificadas en el AMCM al contenido de MPF. De la discusión previa puede concluirse que los porcentajes de las diversas fuentes móviles se reflejan o proyectan sobre el contenido de azufre en la atmósfera a escala local. Esto muestra que dichas fuentes son las responsables del S en partícula fina, ya que el origen de éstas es la quema de combustibles fósiles que contienen este elemento. Estos resultados también muestran que los procedimientos establecidos para la colección y el análisis del contenido elemental de la MPF, así como el método estadístico aplicado para la identificación de las fuentes, aporta resultados congruentes con los obtenidos por otros métodos como el método de factores de emisión, por lo que los procedimientos en la identificación de fuentes en este trabajo son confiables para realizar este tipo de estudios.

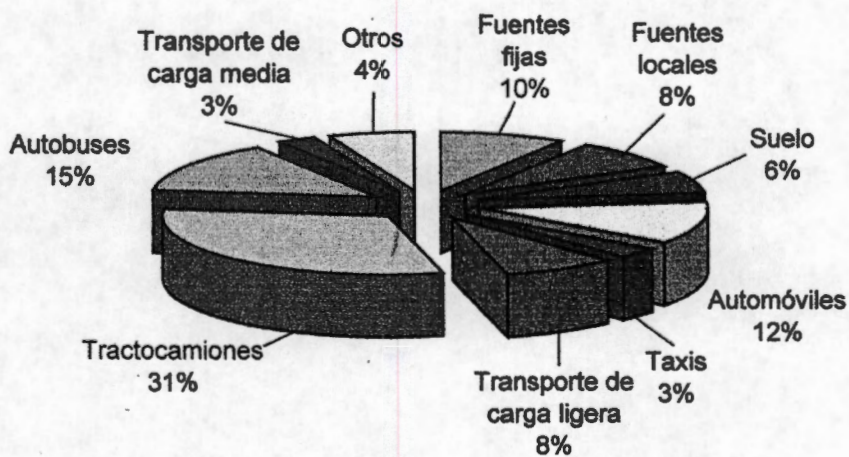


Figura 4-4. Contribuciones promedio de las fuentes a las concentraciones de MPF en la Ciudad de México (año 2000)

El inventario de emisiones reporta una contribución del suelo a MPF en un pequeño porcentaje, como era de esperarse para este tamaño de partícula. Esto se confirma observando que las concentraciones determinadas por la técnica PIXE para cada uno de los elementos que conforman el perfil de esa fuente son muy bajas, como puede observarse en la Tabla 4-1 referente a la estadística descriptiva de las concentraciones elementales. En el caso del S, la contribución del suelo es despreciable.

Las fuentes atribuidas a *industria a pequeña escala e incineradores y otras quemas* son la porción de lo que en el inventario de emisiones se consideran como “fuentes fijas, fuentes locales y otros”, aproximadamente un 22 %. La comparación entre los resultados de ambos métodos coincide razonablemente a pesar de que los resultados provienen de diferentes formas de evaluación, así como de la consideración de variables diferentes. En resumen, al establecer comparaciones entre los resultados de la variable de MPF evaluada en este trabajo con respecto a los resultados de MPF del inventario de emisiones, los resultados son congruentes para los sitios Pedregal y Tlalpan, en tanto que para Plateros los valores se alejan un poco. Sin embargo, se puede considerar que existe consistencia en la determinación de las fuentes evaluadas por ambos métodos.

CONCLUSIONES

La base de datos de las concentraciones elementales determinadas por PIXE en 140 muestras de MPF en tamaño $PM_{2.0}$ colectadas en el AMCM, fue analizada estadísticamente para estimar las concentraciones de masa locales y las concentraciones elementales en las muestras colectadas. Este proceso permitió determinar los perfiles e identificar las fuentes, así como las contribuciones de éstas para cada elemento presente en cada una de las muestras. En el tratamiento de los datos, fue importante la aplicación de la rotación VARIMAX a la matriz de componentes principales lo que permitió agrupar a aquellos elementos con características comunes, información que a su vez permitió identificar las fuentes principales de contaminación en cada sitio. Los resultados provistos por PIXE, en combinación con un análisis estadístico apropiado, mostraron ser una técnica muy poderosa para determinar los perfiles e identificar las fuentes, así como calcular las contribuciones de éstas a la masa del contenido de cada elemento presente en la muestra.

Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura científica y están de acuerdo con las observaciones locales. En particular, el promedio de la suma de los porcentajes de las contribuciones elementales de cada fuente al contenido de S en partícula fina es congruente y concuerda satisfactoriamente con la información sobre partículas finas reportada en el Inventario de Emisiones de la SMA-GDF del mismo año en que fue realizado este estudio. De estas consideraciones se concluye que los procedimientos establecidos para la colección y el análisis del contenido elemental de la MPF, así como el método estadístico aplicado, son confiables para realizar este tipo de estudios. Aunque si bien, el método utilizado en este trabajo y aquel mostrado en el Inventario de Emisiones se desarrollan utilizando diferentes fuentes de información para identificar las fuentes de donde proviene este tipo de partículas, ambos pueden considerarse muy útiles y complementarios. El método del Inventario de Emisiones proporciona información a escala global de la atmósfera de la ciudad a partir de factores de emisión, en tanto que el método presentado en este trabajo determina, a partir de resultados cuantitativos de variables medidas en situ, los perfiles o grupos de elementos, los que a su vez permiten identificar las fuentes, así como la contribución que cada una de ellas aporta a cada elemento en el área de colección. El procedimiento aplicado es práctico y sencillo una vez que se ha obtenido la información que aporta la técnica PIXE y permite llegar a resultados equivalentes a los obtenidos por otros métodos, que por lo general son más complicados y costosos.

La ventaja de utilizar la metodología sugerida en este trabajo, es que además de determinar los perfiles o sea los grupos de elementos que permiten identificar las fuentes, también se puede cuantificar la contribución que ellas aportan a cada elemento presente en la muestra, cualidad de la que carece la identificación de fuentes por el método de inventario de emisiones, el cual no es capaz de proporcionar información sobre el contenido elemental en la MPF. Es claro que ambos métodos se complementan ya que permiten corroborar la información obtenida por un método respecto del otro.

RECOMENDACIONES

Se considera conveniente realizar más estudios bajo esta metodología que incluyan nuevas variables estadísticas que permitan enriquecer el análisis, tales como CO, CO₂, NO_x, y otras, las que medidas simultáneamente en el mismo sitio durante el mismo período, abren la posibilidad de poder identificar aquellas fuentes de contaminación cuya contribución es tan pequeña que no es posible identificarlas con el número actual de variables consideradas hasta el momento. Esta metodología basada en datos confiables, es útil para proporcionar la información que se considera necesaria para implementar medidas de control apropiadas, desarrollar estrategias y establecer políticas adecuadas que conduzcan al control y eventual reducción de la contaminación atmosférica.

Debido a la gran extensión que ocupa el AMCM, así como a la gran diversidad en el uso de suelo, clima, vías de comunicación, actividades antropogénicas y tipos de industrias ubicados en cada zona, se sugiere aplicar esta metodología durante el mismo periodo de tiempo en un número mayor de áreas de estudio, por ejemplo cinco sitios distribuidos dentro del AMCM, con el fin de que éstas sean caracterizadas de acuerdo a sus fuentes locales, con lo que sería posible obtener una apreciación más exacta del comportamiento de la contaminación atmosférica asociada a las influencias locales y a su intercorrelación con las influencias aledañas.

Por otro lado, las bases de datos de concentraciones elementales colectadas sistemáticamente durante largos periodos de tiempo, aportan información adicional que puede ser muy útil para entender diversos aspectos de la contaminación atmosférica por partículas como son, entre otros, el comportamiento temporal de cada uno de los elementos determinados en la muestra, la ocurrencia de episodios de contaminación debidos a efectos meteorológicos, la influencia de actividades antropogénicas debidas a celebraciones populares en determinados días festivos del año, y determinar los factores de enriquecimiento de los elementos contaminantes, lo que a su vez permite separar la componente antropogénica de la componente natural y observar si algunos de esos elementos resultan altamente enriquecidos respecto de su abundancia natural.

BIBLIOGRAFÍA

1. T. B. Johansson, K. R. Akselsson and S. A. E. Johansson, "X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10^{-12} g level", *Nucl. Instr. and Meth.*, **84** (1970) 141.
2. F. Aldape, J. Flores M., R.V. Díaz, J.R. Morales, T.A. Cahill and L. Sarabia, "Seasonal Study of the Composition of Atmospheric Aerosols in Mexico City", *Int. J. PIXE* **1** (1991) 355.
3. F. Aldape, J. Flores M., R.V. Díaz, J. Miranda, T.A. Cahill and J.R. Morales, "Two Year Study of Elemental Composition of Atmospheric Aerosols in Mexico City", *Int. J. PIXE* **1** (1991) 373.
4. F. Aldape, J. Flores M., R.V. Díaz and D. Crumpton, "Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric aerosols in Mexico City" *Nucl. Instr. and Meth. B* **75**, 304-307 (1993).
5. F. Aldape, J. Flores M., R.V. Díaz and D. Crumpton, "Upgrading of the PIXE system at ININ (Mexico) and report on elemental composition of atmospheric aerosols from 1990 in the ZMCM", *Nucl. Instr. and Meth. B* **109/110** (1996) 459.
6. F. Aldape, J. Flores M., R. García G. and J.W. Nelson, "PIXE analysis of atmospheric aerosols from a simultaneous three site sampling during the autumn of 1993 in Mexico City", *Nucl. Instr. and Meth. B* **109/110** (1996) 502.
7. R. Uribe-Hernández, A.J. Pérez-Zapata, J. Flores M., F. Aldape and B. Hernández-Méndez, "Lead contents in biological blood samples in child population of Mexico City related to levels of airborne lead determined by PIXE", *Int. J. PIXE* **6** (1997) 255.
8. F. Aldape, B. Hernández-Méndez and J. Flores M., "Manganese survey in airborne particulate matter from a mining area at Hidalgo State, Mexico", *Nucl. Instr. and Meth. B* **150** (1999) 363.
9. F. Aldape, J. Flores M., R.V. Díaz, B. Hernández-Méndez, J.M. Montoya Z., E.E. Blanco, A.F. Fuentes and L.M. Torres-Martínez, "PIXE analysis of airborne particulate matter from Monterrey, Mexico", *Nucl. Instr. and Meth. B* **150** (1999) 439.
10. J. Flores M., F. Aldape, R.V. Díaz, B. Hernández-Méndez and R. García G., "PIXE analysis of airborne particulate matter from Xalostoc, Mexico: winter to summer comparison", *Nucl. Instr. and Meth. B* **150** (1999) 445.
11. H. Semat and H. E. White, "Atomic Age Physics", *Rinehart*, New York, (1959). p. 58.
12. J. D. García, "Inner shell ionizations by proton impact", *Phys. Rev. A* **1** (1970) 280-285.

13. V. Valković, "Trace element analysis", *Taylor and Francis*, London UK (1987).
14. G. Deconninck, G. Demortier and F. Bodart, *At. Energy Rev.*, **13** (1975) 367.
15. J. A. Bearden, *Revs. Mod. Phys.*, **39** (1974) 78.
16. S.A.E. Johansson and J.L. Campbell, "PIXE: A novel technique for elemental analysis", *John Wiley & Sons*, New York (1988).
17. E. P. Bertin, "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis", *Plenum Press*, New York, 1984.
18. R. Tertian and F. Claisse, "Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis", *Heyden*, London, 1982.
19. E. C. Montenegro, C. B. Baptista and P. W. E. P. Duarte. *At. Data and Nucl. Data Tables*, **22** (1978) 131.
20. E. B. Saloman, J. H. Hubbell y J. H. Scofield, *At. Data and Nucl. Data Tables*, **38** (1988) 1.
21. I. Orlic, K. K. Loh, C. H. Sow, S. M. Tang and P. Thong, *Nucl. Instr. and Meth. B* **74** (1993) 352.
22. W. Bothe and H. Franz, *Z. Phys.* **2** (1928) 466.
23. J. M. Cork: *Phys. Rev.* **59** (1941) 957.
24. S. Messelt, *Nucl. Phys.* **5** (1958) 435.
25. J. M. Khan and D. L. Potter, *Phys. Rev. A* **133** (1964) 890.
26. E. Merzbacher and H. W. Lewis, "X-ray production by heavy charged particles", in *Handbuch der Physik*, S. Flugge Ed., *Springer-Verlag*, Berlin, **34** (1958) 166.
27. R. K. Gardner and T. J. Gray, *At. Data and Nucl. Data Tables*, **21** (1978) 515; erratum, **24**, 281 (1979).
28. R. S. Sokhi and D. Crumpton, *At. Data and Nucl. Data Tables* **30**, (1984) 49.
29. D. D. Cohen and M. Harrigan, "K- and L- Shell Ionization Cross Sections for protons and helium ions calculated in the ECPSSR Theory", *At. Data and Nucl. Data Tables*, **33** (1985) 255-243.
30. J. D. García, "X-Ray Production Cross Sections", *Phys. Rev. A* **1** (1970) 1402-1403.

31. Brandt, W. and Lapicki, G., "Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles". *Phys. Rev. A* **23** (1981) 1717-1729.
32. Basbas, G., Brandt, W. and Roman Laubert, "Universal Cross Sections for K-Shell Ionization by Heavy Charged Particles, I. Low Particle Velocities", *Phys. Rev. A* **7** (1973) 983.
33. J. Bang and J. M. Hansteen, Kgl. Danske Videnskab Selskab, *Mat. Fys. Medd.* **31** (1959) No. 13.
34. W. Bambynek, B. Craseman, R. W. Fink, H. V. Freund, H. Mark, C. E. Swift, R. E. Price, and P. Venugopala Rao, *Rev. Modern. Phys.*, **44** (1972).
35. F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huns, and K. Kemp, "Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis", *Nucl. Instr. and Meth.*, **116** (1974) 487.
36. K. Ishii, S. Morita, and H. Tawara, "Bremsstrahlung induced by proton and ^3He -ion bombardments in the 1-4 MeV/amu energy range", *Phys. Rev. A* **13** (1976) 131.
37. S. A. E. Johansson and T. B. Johansson, "Analytical application of particle induced X-ray emission", *Nucl. Instr. and Meth.*, **137** (1976) 473-516.
38. K. Ishii and S. Morita, "Continuous backgrounds in PIXE", *Int. J. PIXE*, **1** (1990) 1-29.
39. K. Ishii and S. Morita, "Theoretical estimation of PIXE detection limits", *Nucl. Instr. and Meth.* **B34** (1988) 209-216.
40. F. Folkmann, J. Borggreen, and A. Kjeldgaard, "Sensitivity in trace element analysis by p, α and ^{16}O induced X-rays", *Nucl. Instr. and Meth.*, **119** (1974) 117-123.
41. R. Khan, and D. Crumpton, "Proton induced X-ray emission analysis: Parts I and II" *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (1981) 103-193.
42. A. W. Herman, L. A. McNelles, and J. L. Campbell, "Choice of physical parameters in charged Particle Induced X-Ray fluorescence analysis" *Int. J. Appl. Rad. and Isot.*, **24** (1973) 677-688.
43. E. Koltay, "Particle Induced X-Ray Emission: Basic Principles, Instrumentation and Interdisciplinary Applications", in *X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics*, J. Gómez Ferreira and Ma. Teresa R. Eds., *Plenum Press Pub. Co.*, (1988) 301-334.
44. R. Akselsson and T. B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.*, **91** (1971) 663.
45. R. L. Walter, R. D. Willis, W. F. Gutknecht, and J. M. Joyce, "Analysis of biological, clinical and environment samples using Proton Induced X-Ray Emission", *Anal. Chem.* **46** (1974) 843-854.

46. A. G. de Pinho, E. C. Montenegro, C. V. Barros Leite, G. B. Baptista and A. S. Paschoa. "Potencialidades e possíveis aplicações de um novo método analítico (PIXE)". Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R. J., *An. Acad. Brasil, Cienc.*, **51**(3) (1979) 366-392.
47. G. I. Johansson, J. Pallon, K. G. Malmqvist and K. R. Akselsson, "Calibration and Long-Term Stability of a PIXE Set-Up", *Nucl. Instr. and Meth.*, **181** (1981) 81-88.
48. P. Artaxo and W. Maenhaut, "Trace element concentrations and distribution on biogenic aerosol from Amazon Basin during the wet season", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 49** (1990) 366-371.
49. P. Artaxo, Fátima Andrade and W. Maenhaut, "Trace Elements and Receptor Modelling of Aerosols in the Antarctic Peninsula", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 49** (1990) 383-387.
50. J. Flores M., F. Aldape, R. V. Díaz and D. Crumpton. "Set-up and Improvements of the PIXE Facility at ININ, Mexico", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 75** (1993) 116-119.
51. J. Flores M., F. Aldape, "PIXE study of airborne particulate matter in northern Mexico City", *Int. J. of PIXE*, **11** (2001) 61-67.
52. F. Aldape, J. Flores M., "Analysis of airborne particulate matter collected after an eruption episode of the Popocatepetl Volcano", *Int. J. PIXE*, **13** (2003) 133-139.
53. Internal Beam PIXE Chamber with Power Supply Units, Instruction Manual, Institute for Nuclear Research, *Hungary Academy of Sciences*, Debrecen, Hungary, 1987.
54. W. Sharf, "Particle Accelerators: Applications in Technology and Research", *Research Studies Press Ltd.*, Taunton, England, 1989.
55. W. Bygrave, P. Treado and J. Lambert. "Accelerator Nuclear Physics. Fundamental Experiments with a Van de Graaff Accelerator", *High Voltage Engineering Corporation*, Burlington, Mass U.S.A., 1970.
56. 2MV Computer Controlled Medium Current Tandem Accelerator System, *High Voltage Engineering Europa B. V.*, Document A-4-35-205-0001, Amersfoort, The Netherlands.
57. Silicon (Li) X-Ray Detectors, Technical Data, *EG&G ORTEC*, December 1977.
58. D. A. Gedcke "The Si(Li) X-Ray Energy Analysis System: Operating Principles and Performance", *X-Ray Spectrometry*, **1** (1972) 129-141.
59. R. Woldseth, X-Ray Energy Spectrometry, *Kevex Corp.*, Burlingame, CA. 1976.

60. W. J. Gallagher and S. J. Cipolla, "A model-based efficiency calibration of a Si(Li) detector in the energy region from 3 to 140 keV", *Nucl. Instr. and Meth.*, **122** (1974) 405.
61. E. C. Montenegro, A. Oliver and F. Aldape, "Parametric determination of a Si(Li) detector efficiency curve using K_{β}/K_{α} branching ratios", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 12** (1985) 453.
62. F. Aldape, "Un nuevo método de calibración de un sistema de detección de rayos-X para el análisis PIXE", Tesis de Maestría en Ciencias (Física), *Facultad de Ciencias, UNAM*, 1986.
63. R. Khan, D. Crumpton and S. A. E. Johansson, "Proton induced X-ray emission analysis" Atomic Energy Organization of Iran, *Technical Report AEOI-58, NRC-76-37*, 1976.
64. EG&G ORTEC Maestro II Emulation Software, V.1.10, *EG&G ORTEC*, Oak Ridge, Tenn U.S.A., 1990.
65. AXIL Quantitative X-ray Analysis System, V.3.3, Developed under the auspices of the International Atomic Energy Agency (IAEA), *IAEA*, Viena, Austria.
66. W. Maenhaut and J. Vanderhaute, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **95** (1986) 407.
67. J. A. Maxwell, J. L. Campbell, and W. J. Teesdale, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 43** (1989) 218.
68. P. Van Espen, H. Nullens and F. Adams, "A method for the accurate description of the full-energy peaks in the non-linear least-squares analysis of X-ray spectra", *Nucl. Instr. and Meth.*, **142** (1977) 243.
69. L. Zolnai and G. Szabó, Institute of Nuclear Research of the Hungary Academy of Sciences, *Atomki Reprint 7-1988 P*, Debrecen H4001, Hungary (1988).
70. Micromatter Co. Deer Harbor, WA, USA.
71. T. A. Cahill, "Ion-excited X-ray Analysis of Environmental samples", in New uses of ion accelerators, J. F. Ziegler Ed., *Plenum Press*, New York and London, 1975.
72. Air quality criteria for Particulate Matter, EPA/600/P-95/001aF, *U.S.A. Environmental Protection Agency (EPA)*, April 1996.
73. V. Valkovic, "Trace Elemental Analysis", *Halsted Press Division, John Wiley and Sons Inc.*, New York-Toronto, 1975. 74. III-3 S.A.E. Johansson, and T.B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.* **137** (1976) 473-516

74. V. Valkovic, "Analysis of Biological Material for Trace Elements Using X-Ray Spectroscopy", *CRC Press*, Boca Ratón USA, 1980.
75. N.F. Mangelson and M.W. Hill, *Nucl. Instr. and Meth.*, **181** (1981) 243-254.
76. F. Aldape and J. Flores M., "PIXE and its applications to Biological Samples: Present Status", *Int. J. of PIXE*, **6** (1996) 205-214.
77. M. Sørensen, H. Autrup, O. Hertel, H. Wallin, L. E. Knudsen, and S. Loft, "Personal exposure to PM_{2.5} and biomarkers of DNA damage", *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, **12** (2003) 191-196.
78. M. O. Amdur, "Air pollution", in Casarett and Doull's Toxicology. The basic Science of Poisons, 4th ed., M. O. Amdur, J. Doull and C. D. Klaassen, Eds., *Pergamon Press*, New York, (1992) 854-871.
79. C. A. Pope III, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Heath Jr., "Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults", *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **151** (1995) 669-674.
80. Y. Miura, K. Nakai, A. Suwabe, K. Sera, "Trace elements in renal disease and hemodialysis", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 189** (2001) 443-449.
81. J.D. Robertson, A.M. Crafford, W.R. Markesbery, M.A. Lovell, "Disruption of Zinc homeostasis in Alzheimer's disease", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 189** (2001) 454-458.
82. M. S. Loomis, D. Loomis, V. Torres-Meza, A. Retama, D. Gold, "Estimating particle exposure in the Mexico City Metropolitan Area", *J. of Exposure Analysis and Envir. Epidem.*, **12** (2002) 145-156.
83. P. Artaxo, F. Andrade, W. Maenhaut, "Trace elements and receptor modelling of aerosols in the Antarctic peninsula", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 49** (1990) 383-387.
84. P. Mittner, F. Chiminello, D. Cecatto, "Thropospheric aerosol at Terra Nova Bay (Antartica): Geochemical components and their time distributions during four summer seasons", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 189** (2002) 266-271.
85. J. L. Campbell, B. H. Orr, A. W. Herman, L. A. McNelles, J. A. Thomson, and W. B. Cook, "Trace element analysis of fluids by Proton-Induced X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Analytical Chem.*, **47** (1975).
86. K. G. Malmqvist G. I. Johansson, K. R. Akselsson, "A facility for multielemental analysis by PIXE and the ¹⁹F(p,αγ)¹⁶O reaction" *J. of Radioanalytical Chem.*, **74** (1982) 125-147.
87. R. G. Flocchini, T.A. Cahill, D. J. Shadoan, S. J. Lange, R. A. Eldred, P. J. Feeney, G. W. Wolfe, D. C. Simmeroth and J. K. Suder, *Envir. Sci. and Tech.*, **10** (1976) 76.

88. S. Bauman and J.W. Nelson, "An ion beam analysis facility", *IEEE Trans., Nucl. Sci.*, NS-28 (1981) 1374-1377.
89. I.H. Bliford and G.O. Meeker, "A factor analysis model of large scale pollution", *Atmos. Envir.*, 1 (1967) 147-157.
90. M. S. Miller, K. Friedlander and G. M. Hidy, "A Chemical Element Balance for the Pasadena Aerosol", *J. of Colloid and Interface Sci.*, 39 (1972) 165-176.
91. P. H. Hopke, E.S. Gladney, G.E. Gordon, W. H. Zoller, "The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston Urban Aerosol", *Atmos. Envir.*, 10 (1976) 1015-1025.
92. P. D. Gaarenstroom, S. P. Perone and J. L. Moyers, "Application of Pattern Recognition and Factor Analysis for Characterization of Atmospheric Particulate Composition in Southwest Desert Atmosphere", *Envir. Sci. and Tech.*, 11 (1977) 796-800.
93. D. F. Gatz, "Identification of Aerosol Sources in the St. Louis Area Using Factor Analysis", *J. of Appl. Meteorology*, 17 (1978) 600-608.
94. R. C. Henry and G. M. Hidy, "Multivariate Analysis of Particulate Sulfate and other Air Quality Variables by Principal Components- Part I. Annual Data From Los Angeles and New York", *Atmos. Envir.*, 13 (1979) 1581-1596.
95. P. H. Hopke, R. E. Lamb and D. F. S. Natusch, "Multielemental Characterization of Urban Roadway Dust", *Envir. Sci. and Tech.*, (1980) 164-172.
96. D. J. Alpert and P. H. Hopke, "A Determination of the Sources of Airborne Particles Collected During the Regional Air Pollution Study", *Atmos. Envir.*, 15 (1981) 675-687.
97. P. Artaxo, F. Gerab, M.L.C. Rabello, "Elemental composition of aerosol particles from two atmospheric monitoring stations in the Amazon Basin", *Nucl. Instr. and Meth., B* 75 (1993) 277-281.
98. P. Artaxo, H. Hansson, "Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin", *Atm. Envir.*, 29 (1995) 393-402.
99. J. Miranda, E. Andrade, A. López-Suárez, R. Ledesma, T.A. Cahill, P.H. Wakabayashi, "A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City", *Atmos. Envir.*, 30 (1996) 3471-3479.
100. J. Miranda, I. Crespo, M.A. Morales, "Absolute principal component analysis of atmospheric aerosols in México City", *Envir. Sci. & Pollut. Res.*, 7 (2000) 14-18.
101. H. H. Harman, "Modern Factor Analysis", 2nd. Ed., *The University of Chicago Press*, Chicago and London, 1970.

102. Joseph F. Hair Jr. "Análisis Multivariante", Quinta Ed., *Prentice Hall International, Inc.*, España 1999.
103. G.D. Thurston and J.D. Spengler, "A Quantitative Assessment of Source Contributions to Inhalable Particulate Matter Pollution in Metropolitan Boston", *Atmos. Envir.*, **19** (1984) 9-25.
104. W. J. Krzanowski, "Principles of Multivariate Analysis", Oxford Statistical Science Series, *Clarendon Press*, Oxford UK 1988.
105. Statistical Package for Social Sciences, SPSS® software version 10.0, *SPSS Inc.*, (2000).
106. F. Aldape and J. Flores M., "Source Apportionment of Fine Airborne Particulate Matter Collected in the Mexico City Metropolitan Area", *Int. J. of PIXE*, **3 & 4** (2004) 147-160.
107. F. Aldape, J. Flores M., J. Flores A., A. Retama-Hernández, and O. Rivera-Hernández, "Elemental Composition and Source Identification of PM_{2.5} Particles Collected in Downtown Mexico City", *Int. J. of PIXE*, **3 & 4** (2005) 263-270.
108. W. Maenhaut, F. François, J. Cafmeyer, "Applied Research on Air Pollution Analysis Using Nuclear Analytical Techniques," in *NAHRES-19*, (IAEA, Vienna, 1994), pp. 249-263.
109. J. C. Chow "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", *J. Air & Waste Manag.*, **45** (1995) 320-382.
110. G.E. Gordon, Critical Review "Receptor Models", *Envir. Sci. & Tech.*, **22** (1988) 1132-1142.
111. Greenberg et.al. "Composition of particles from the Nicosia Municipal Incinerator" *Envir. Sci. & Tech.*, **12** (1978) 1329-1332.
112. Encyclopedia of Environmental Science and Engineering, Third Edition. J. R. Pfafflin and E. N. Ziegler Eds., Vol. 1 A-1 pp.67-101.
113. Dattner, P. Russel and L. Hasner, "Multivariate Analysis Techniques Used During the TACB's Participation in the Quail Roost II Receptor Model Validation Study", *EPA Workshop on Receptor Model Validation*, Rougemont NC, U.S.A. (1982)
114. Organización Mundial de la Salud (WHO), Sulfur dioxide, capítulo 7.4, pp. 1-12, www.euro.who.int/document/aqi7_4sulfurdioxide.pdf
115. "Inventario de emisiones a la atmósfera, Zona Metropolitana del Valle de México", *Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal*, México D.F., (2000) 41.

Series, *Chemosphere* (New York: Oxford Inc, 1988).

Statistical Package for Social Science (SPSS) software version 14.0, SPSS Inc., (2003).

Aldega and Flores M., "Source Apportionment of Fine Aerosols Particulate Matter Collected in the Mexico City Metropolitan Area." *Environ Monit Assess*, 33-4 (2004): 27-40.

ANEXOS

13. Detrey, P., Rasael and L. Hasner, "Multivariate Analysis Techniques Used During the TACB's Participation in the Quad-Region Receptor Model-Validation Study", *EPA Workshop on Receptor Model Validation*, Research Triangle Park, NC, U.S.A. (1992)

14. Organización Mundial de la Salud (WHO), *Salud ambiental*, capítulo 7a, pp. 1-12. www.euro.who.int/document/a1q7_4a1ufurdi3kde.pdf

15. "Inventario de emisiones a la atmósfera, Zona Metropolitana del Valle de México", *Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, México D.F.*, (2000)

Concentraciones elementales (ng/m³) para partícula fina (PM_{2.5}) en el sitio de PEDREGAL

No.	FECHA 2000	MPF (µg/m ³)	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
			36	21	10	7	6	5	3	2	2	1	1	1	4	5
1	12-Jul	23	398	9	11	48	7	ND	<3	5	73	2	4	17	4	<5
2	14-Jul	24	1903	80	127	167	21	8	4	12	258	4	18	102	7	58
3	16-Jul	16	1521	67	104	109	11	7	<3	5	120	4	7	36	7	26
4	18-Jul	25	2937	40	130	149	19	9	<3	8	184	3	9	58	10	15
5	20-Jul	12	855	63	91	157	17	<5	8	6	207	1	5	18	4	8
6	22-Jul	19	1482	121	154	112	17	<5	<3	11	170	2	13	91	8	35
7	24-Jul	15	725	74	92	151	26	<5	6	12	274	2	6	39	8	15
8	26-Jul	24	1958	83	172	189	30	<5	3	16	320	3	11	159	10	47
9	28-Jul	29	1953	85	134	196	27	5	<3	11	312	3	16	104	10	27
10	30-Jul	19	1938	74	62	30	6	ND	<3	2	55	2	5	43	9	13
11	1-Ago	18	1254	126	50	107	13	<5	<3	10	158	1	9	87	16	28
12	3-Ago	16	1080	112	73	151	17	<5	<3	8	157	2	6	58	12	23
13	5-Ago	14	739	117	32	74	6	<5	<3	3	70	1	5	43	5	10
14	7-Ago	22	2112	80	74	114	17	8	3	7	134	2	10	80	8	27
15	9-Ago	13	614	131	32	93	13	ND	<3	10	115	2	6	83	9	21
16	11-Ago	20	1123	117	73	127	13	ND	ND	8	143	2	7	71	16	22
17	13-Ago	11	638	60	44	29	<6	<5	6	3	56	1	7	40	4	16
18	15-Ago	7	552	40	20	26	<6	<5	ND	2	50	1	4	17	<4	7
19	17-Ago	22	875	139	190	242	38	<5	<3	16	379	1	12	93	10	39
20	19-Ago	20	1998	91	113	168	18	<5	3	9	213	1	9	72	8	35
21	21-Ago	14	633	81	18	94	7	ND	<3	5	105	2	9	46	5	20
22	23-Ago	22	1605	110	63	127	13	<5	3	12	175	2	13	142	7	47
23	25-Ago	13	515	102	40	98	16	<5	ND	8	153	2	7	56	6	24
24	27-Ago	20	1744	63	55	61	9	<5	<3	5	86	2	6	51	9	32
25	29-Ago	20	1411	85	58	137	19	ND	3	8	156	2	15	96	9	65
26	31-Ago	19	1539	62	78	138	14	11	<3	7	147	3	8	81	5	34
27	2-Sep	21	1883	79	55	115	13	11	<3	5	99	3	7	41	7	32
28	4-Sep	15	1679	77	51	83	9	ND	ND	5	95	2	6	35	<4	19
29	6-Sep	14	1050	81	53	103	15	ND	<3	4	129	1	7	48	6	12
30	8-Sep	33	2805	113	244	151	19	<5	ND	8	171	3	11	70	10	20
31	10-Sep	16	1831	87	172	76	6	<5	<3	4	73	2	23	226	8	41
32	12-Sep	15	1328	91	75	127	14	<5	<3	8	158	2	11	92	7	30
33	14-Sep	11	1789	80	61	112	14	<5	<3	8	149	3	10	96	5	29
34	16-Sep	11	846	76	141	52	<6	ND	<3	<2	52	1	3	23	5	26
35	18-Sep	16	1506	78	53	137	7	<5	ND	7	130	1	7	56	4	20
36	20-Sep	11	324	91	21	122	9	<5	<3	4	126	2	10	46	<4	14
37	22-Sep	12	866	78	12	117	9	<5	ND	3	87	1	3	14	4	4
38	24-Sep	23	2008	77	92	57	<6	<5	<3	3	86	3	15	38	8	28
39	26-Sep	8	320	96	64	137	9	ND	<3	10	144	1	8	75	5	28
40	28-Sep	19	2564	83	71	176	15	47	<3	11	159	10	11	71	5	30

ND - No Detectado

Concentraciones elementales (ng/m³) para partícula fina (PM_{2.5}) en el sitio de PLATEROS.

No.	FECHA 2000	MPF (µg/m ³)	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	
			36	21	10	7	6	5	3	2	2	1	1	1	4	5	
1	12-Jul	11	455	92	23	64	12	<5	7	5	100	2	5	39	10	8	
2	14-Jul	27	1767	88	116	168	26	9	7	14	262	3	11	105	13	58	
3	16-Jul	20	1664	76	124	149	13	8	ND	5	152	5	9	49	13	32	
4	18-Jul	27	3431	62	148	181	19	18	8	11	211	6	7	63	10	36	
5	20-Jul	18	1048	95	104	250	23	<5	4	9	257	2	7	34	11	20	
6	22-Jul	23	1553	117	107	137	20	ND	9	15	204	3	15	122	10	30	
7	24-Jul	17	879	64	119	189	32	<5	ND	15	328	1	9	64	6	31	
8	26-Jul	31	2228	95	198	220	32	<5	<3	22	383	3	19	210	20	58	
9	28-Jul	50	3025	124	177	259	43	8	<3	17	451	6	22	167	18	58	
10	30-Jul	25	2539	101	100	53	12	<5	3	3	75	1	9	61	14	27	
11	1-Ago	29	1830	98	88	149	22	ND	<3	13	210	1	13	141	18	58	
12	3-Ago	18	1169	87	92	190	16	<5	7	10	193	2	7	76	9	59	
13	5-Ago	17	856	112	44	87	9	<5	ND	7	112	2	9	147	10	25	
14	7-Ago	19	1828	51	67	97	10	9	6	7	118	3	10	76	8	15	
15	9-Ago	11	510	98	38	76	11	<5	<3	10	118	1	5	86	9	32	
16	11-Ago	11	1577	121	120	170	20	<5	<3	15	199	2	12	122	9	44	
17	13-Ago	20	1034	94	63	45	10	<5	7	6	82	1	12	125	12	37	
18	15-Ago	29	1822	103	73	83	14	5	8	10	186	2	22	89	10	43	
19	17-Ago	25	932	95	202	276	40	<5	11	15	426	3	13	122	10	49	
20	19-Ago	23	1894	62	111	155	16	<5	9	9	209	2	9	74	9	45	
21	21-Ago	23	1098	107	43	85	9	<5	<3	10	165	2	13	76	5	64	
22	23-Ago	19	1338	80	56	121	16	<5	3	13	168	1	10	139	6	50	
23	25-Ago	13	574	105	48	110	14	<5	ND	11	173	1	8	75	11	36	
24	27-Ago	25	2273	105	97	85	10	<5	<3	9	119	3	9	68	9	57	
25	29-Ago	15	1107	99	53	113	17	<5	<3	10	169	2	16	95	5	57	
26	31-Ago	18	1374	95	71	115	12	8	4	8	135	3	10	86	7	50	
27	2-Sep	22	2046	82	82	141	13	25	<3	8	140	6	11	66	8	61	
28	4-Sep	18	1805	68	72	90	10	<5	<3	7	123	2	6	65	6	57	
29	6-Sep	13	1122	85	68	97	12	<5	<3	8	144	2	8	55	7	25	
30	8-Sep	43	2885	101	200	183	20	<5	<3	12	219	3	16	117	10	34	
31	10-Sep	18	1925	73	110	74	8	ND	<5	<3	5	78	2	15	169	6	48
32	12-Sep	17	1494	89	109	157	19	<5	<3	10	189	2	14	111	10	46	
33	14-Sep	24	1793	111	79	112	12	<5	<3	11	168	1	9	131	4	58	
34	16-Sep	14	883	175	219	63	ND	ND	<3	2	51	ND	5	28	6	39	
35	18-Sep	15	1580	85	71	130	13	<5	<3	6	123	1	6	60	<4	22	
36	20-Sep	14	355	91	30	82	10	ND	ND	3	4	106	2	10	60	5	32
37	22-Sep	11	718	93	22	65	11	ND	ND	3	116	1	3	27	ND	6	
38	24-Sep	28	2418	139	139	76	11	ND	<5	<3	3	94	1	15	50	18	33
39	26-Sep	10	327	71	71	174	16	ND	3	13	180	2	12	91	15	34	
40	28-Sep	21	2621	87	87	192	17	43	3	13	196	9	9	86	17	34	

ND - No Detectado

258 39 71 179 15 47 3 11 153 10 11 71 3 33

Concentraciones elementales (ng/m³) para partícula fina (PM_{2.5}) en el sitio de TLALPAN.

No.	FECHA 2000	MPF (µg/m ³)	S	Cl	K	Ca	LDM (ng/m ³)									
			36	21	10	7	6	5	3	2	2	1	1	1	4	5
1	12-Jul	9	365	75	<10	83	10	<5	ND	4	98	1	3	20	7	6
2	14-Jul	28	1605	93	121	180	26	6	<3	11	263	1	15	70	16	47
3	16-Jul	17	1229	67	91	155	17	<5	<3	5	156	2	6	33	9	20
4	18-Jul	29	3233	60	166	181	20	11	ND	10	213	4	9	49	8	20
5	20-Jul	13	997	67	92	211	25	<5	<3	6	241	2	5	20	7	18
6	22-Jul	22	1428	78	88	139	19	<5	<3	10	175	1	11	92	13	38
7	24-Jul	57	790	79	118	264	30	<5	<3	12	319	2	6	45	8	18
8	26-Jul	23	1327	68	130	149	26	<5	ND	13	267	2	10	79	10	19
9	28-Jul	32	2081	79	126	227	30	5	<3	11	326	4	14	80	12	38
10	30-Jul	21	2227	70	59	54	7	ND	<3	2	65	3	4	24	4	14
11	1-Ago	26	1213	84	89	149	12	<5	ND	9	167	1	7	73	9	23
12	3-Ago	19	1119	76	83	155	20	<5	<3	9	184	3	5	59	<4	31
13	5-Ago	15	785	87	41	89	6	<5	ND	8	110	2	6	34	10	ND
14	7-Ago	27	2312	83	97	190	48	8	<3	12	206	3	13	91	8	21
15	9-Ago	15	520	91	23	67	11	ND	3	6	116	1	5	73	9	20
16	11-Ago	25	1246	66	81	145	20	<5	3	10	183	2	11	83	9	33
17	13-Ago	14	785	80	35	48	<6	ND	ND	<2	51	2	10	30	9	29
18	15-Ago	25	1451	74	53	86	13	<5	3	9	145	2	14	60	7	9
19	17-Ago	26	847	73	153	335	48	<5	3	15	472	3	9	72	10	29
20	19-Ago	24	1881	187	114	205	47	5	3	12	244	2	12	88	8	46
21	21-Ago	22	807	172	30	72	11	ND	<3	4	117	2	10	55	13	19
22	23-Ago	17	1485	198	59	120	32	ND	ND	13	185	2	13	104	6	38
23	25-Ago	14	475	165	35	97	18	<5	ND	8	138	1	6	52	6	29
24	27-Ago	23	1792	212	95	83	9	<5	3	7	105	3	10	54	13	24
25	29-Ago	20	1283	176	62	94	11	ND	ND	7	144	2	15	99	8	42
26	31-Ago	18	1549	168	73	104	13	14	3	9	143	5	12	82	6	36
27	2-Sep	19	1880	190	68	123	9	10	ND	5	112	3	12	45	4	47
28	4-Sep															
29	6-Sep	15	1062	153	56	126	12	<5	<3	7	153	1	4	36	<4	13
30	8-Sep	37	2648	102	193	182	16	<5	ND	9	214	3	10	64	14	27
31	10-Sep	20	1956	69	108	68	11	<5	<3	5	90	2	12	137	6	20
32	12-Sep	18	1361	69	69	162	16	ND	3	9	190	2	7	75	8	23
33	14-Sep	22	1505	81	51	91	16	<5	<3	9	150	2	8	97	7	27
34	16-Sep	11	844	80	168	56	<6	ND	<3	2	52	1	6	36	8	30
35	18-Sep	14	1356	63	48	103	9	ND	ND	6	122	2	7	46	5	26
36	20-Sep	8	248	108	<10	81	18	ND	ND	2	85	1	9	43	6	26
37	22-Sep	12	949	74	15	61	7	<5	ND	3	82	2	4	23	6	7
38	24-Sep	27	2124	91	89	71	8	6	<3	4	93	2	12	60	8	16
39	26-Sep	8	268	91	34	115	11	ND	<3	7	138	1	6	64	<4	13
40	28-Sep	27	204	159	73	182	15	58	ND	11	188	10	12	90	6	37

ND - No Detectado

18-Jul	20	2223	70	166	191	20	<5	ND	10	213	2	4	40	5	20
20-Jul	17	257	67	177	211	15	<5	<3	2	227	2	2	35	7	13
22-Jul	22	1128	78	80	139	19	<5	<3	10	75	1	1	22	11	30
24-Jul	27	190	4	110	264	30	<5	<3	12	319	2	6	43	6	18
26-Jul	20	1327	68	120	149	22	<5	ND	10	267	2	3	37	10	19

**ESTA TESIS FUE DESARROLLADA EN EL INSTITUTO NACIONAL DE
INVESTIGACIONES NUCLEARES ININ, EN EL DEPARTAMENTO DE
ESTUDIOS DEL AMBIENTE DE LA GERENCIA DE CIENCIAS
AMBIENTALES, CONTANDO CON EL APOYO DEL OIEA**

1-Sep	19	1858	105	65	123	9	<5	ND	5	112	3	12	43	4	47
4-Sep					Se poró el nivel de controla eléctrico										
6-Sep	19	1002	153	36	126	12	<5	<3	7	158	1	4	36	4	13
8-Sep	27	2648	102	193	182	19	<5	ND	5	214	3	10	31	14	27
10-Sep	20	1650	60	108	65	11	<5	<3	5	92	2	12	157	8	20
12-Sep	18	1301	60	68	62	13	ND	3	5	180	2	7	76	3	23
14-Sep	22	1505	67	61	91	18	<5	<3	3	52	2	8	37	7	27
15-Sep	21	244	60	153	56	16	ND	<3	2	32	1	6	26	5	30
16-Sep	24	1050	63	48	103	9	ND	ND	9	122	1	7	46	6	26
20-Sep	3	248	108	110	61	16	ND	ND	6	68	1	9	43	5	26
22-Sep	12	240	74	15	61	7	<5	ND	2	22	2	4	23	4	7
24-Sep	17	1124	91	80	71	8	<5	<3	4	82	3	10	21	8	16
28-Sep	3	266	91	34	116	11	ND	<3	7	100	1	2	64	14	13
28-Sep	27	204	150	73	182	15	58	ND	11	181	10	12	60	6	37