

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO EN MUESTRAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

A.C. Carreras* y J. Britch**

*Facultad de Matemática Astronomía y Física (FaMAF) - Universidad Nacional De Córdoba
Haya De La Torre y Medina Allende - (5000) - Córdoba - Argentina

**Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba
Alvarez de Arenales 230 - (5000) - Córdoba - Argentina

En este trabajo se realiza la caracterización global de muestras de polvo atmosférico (PM10) mediante fluorescencia de rayos x. Se muestran resultados en concentraciones volumétricas para doce elementos y se compara con estándares de calidad del aire. Se utiliza una técnica estadística de análisis multivariado (análisis de factores) para la identificación de fuentes y para la determinación de la contribución relativa de cada una de ellas.

In this paper, the global characterization of environmental particulate samples (PM10) by means of x-ray fluorescence is performed. Results of volume concentrations for twelve elements are shown and compared with air quality standards. A statistical technique of multivariate analysis (factor analysis) is used for the identification of sources and for the determination of their relative contributions.

I. INTRODUCCIÓN

Los aerosoles atmosféricos se componen de partículas generadas por diferentes mecanismos, por lo cual presentan una diversidad de formas y composiciones químicas. Sus efectos sobre la salud dependen de su morfología y composición, además de su concentración⁽¹⁾. En un plan de lucha contra la contaminación ambiental resulta esencial la identificación de fuentes de emisión con el fin de controlar la fracción antropogénica y alcanzar los estándares de calidad del aire.

Suponiendo que la composición de los aerosoles es el producto de la superposición de lo emitido por las fuentes, lo cual es una buena hipótesis porque se analizan elementos y no compuestos, puede aplicarse una técnica estadística de análisis multivariado para la determinación de los perfiles de emisión de las fuentes.

Con el objeto de identificar las fuentes y determinar la contribución relativa de cada una de ellas en periodos breves, se utilizó el método de análisis de factores⁽²⁾⁽³⁾ con un grupo reducido de muestras. Se determinó el número de muestras a ser incluidas en el análisis para obtener un error que permita la discriminación de los elementos mayoritarios en cada fuente.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se colectaron muestras de la fracción no sedimentable del polvo atmosférico en la zona céntrica de la ciudad de San Luis, a 15 m de altura y en la zona universitaria de la ciudad de Córdoba a 4 m de altura, por el método de filtración simple⁽⁴⁾. Para ello se

utilizaron filtros de membrana millipore de 0.22 μm de tamaño medio de poro. El equipo colector contiene una mini estación meteorológica para el monitoreo automático de temperatura, presión y velocidad y dirección del viento, durante la colección.

En la tabla 1 se resumen las características generales de las muestras colectadas.

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS COLECTADAS

	Volumen filtrado [m ³]	Depósito [mg]	Temp. Media [°C]	Presión media [hPa]	Veloc. [Km/h]	Direc. media
1	15.32	1.52	29	963	3.2	NO
2	17.9	1.81	35	955	2.4	NO
3	21.78	1.93	31	959	3	N
4	21.46	1.58	32	959	1.1	NNO
5	22.79	1.48	22	967	0.3	NOO
6	16.90	1.66	28	965	0.6	NNE
7	17.84	1.48	26	965	1.1	NOO
8	17.00	1.46	23	958	1.8	N

Las muestras fueron analizadas en equipos de FRX, uno dispersivo en energías perteneciente al Grupo de Espectroscopia Atómica y Nuclear de la FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, y otro dispersivo en longitudes de onda, del departamento de Química Analítica de la Universidad Nacional de San Luis.

Un análisis cualitativo realizado con el equipo dispersivo en longitudes de onda permitió detectar la presencia de: Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni,

* Becario doctoral CONICOR.

** Becario posdoctoral CONICET.

Cu, Zn y Pb. Se realizaron determinaciones cuantitativas de estos elementos (excepto Na y Mg) utilizando las técnicas de rectas de calibración y de adición estándar, válidas en la aproximación de muestras delgadas⁽⁵⁾.

En la figura 1 se muestra el gráfico de una recta de calibración, en la que se observa la linealidad entre la intensidad de la línea $K\alpha$ del hierro y la densidad superficial del depósito, en el rango de concentraciones estudiado, lo cual corrobora el método empleado.

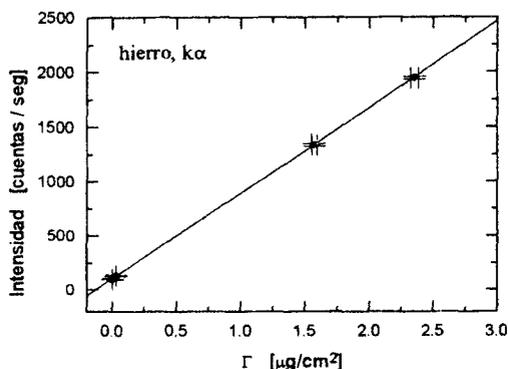


Figura 1: Recta de calibración de intensidad en función de la densidad superficial para la línea $K\alpha$ del hierro.

III. RESULTADOS

La tabla 2 resume los resultados de las concentraciones volumétricas de los elementos estudiados, las cuales pueden observarse graficadas en la figura 2.

TABLA 2: CONCENTRACIONES VOLUMÉTRICAS DE LOS ELEMENTOS ANALIZADOS EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

muestra	Al	Si	S	K	Ca	Ti
1	1.88	0.16	0.76	0.12	0.62	0.06
2	1.50	0.14	0.79	0.10	0.52	0.05
3	1.55	0.10	0.80	0.10	0.52	0.05
4	1.48	0.15	1.06	0.08	0.44	0.04
5	1.36	0.13	1.04	0.07	0.37	0.03
6	1.32	0.12	0.85	0.07	0.37	0.04
7	1.44	0.11	0.73	0.09	0.43	0.04
8	1.58	0.09	0.84	0.10	0.48	0.05

muestra	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
1	0.034	0.19	0.040	0.011	0.090	0.084
2	0.028	0.12	0.016	0.006	0.038	0.080
3	0.031	0.08	0.036	0.007	0.077	0.083
4	0.026	0.17	0.039	0.013	0.093	0.086
5	0.032	0.16	0.025	0.012	0.062	0.095
6	0.029	0.16	0.032	0.011	0.075	0.086
7	0.025	0.15	0.028	0.009	0.065	0.071
8	0.028	0.12	0.033	0.010	0.074	0.080

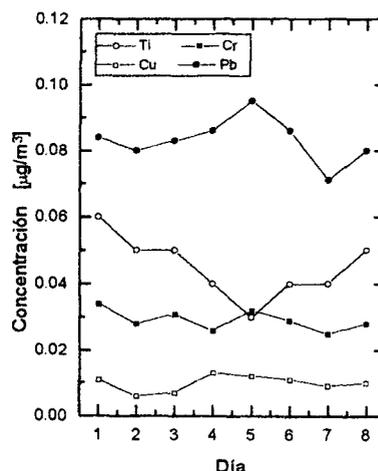
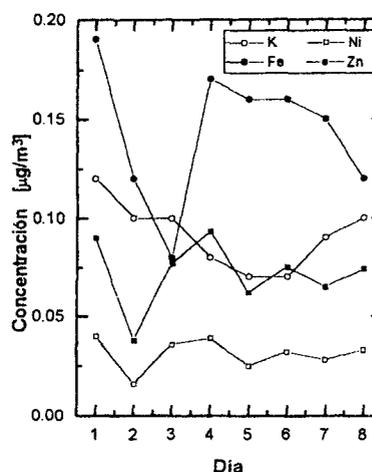
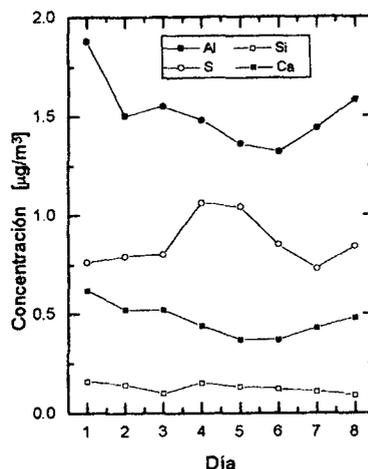


Figura 2: Evolución de las concentraciones volumétricas de los doce elementos analizados en ocho días sucesivos.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El 17 de julio de 1997 la Environmental Protection Agency estableció el siguiente estándar de calidad del aire para el material particulado PM10:

Media anual: $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Media diaria: $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De los datos de la tabla 1 se observa que las concentraciones volumétricas obtenidas (masa total por unidad de volumen de aire) son menores que $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto en la muestra 2, lo cual satisface el estándar de media diaria. En cambio resulta llamativo que siempre se haya excedido el estándar anual, si bien se analizó un escaso número de muestras y las mismas fueron colectadas entre las 10:00 y las 12:00 hs., horario de alta concentración de partículas según datos del observatorio ambiental de la ciudad de Córdoba.

Cabe destacar que la velocidad del viento durante la colección de muestras fue siempre relativamente pequeña e incapaz de levantar importantes cantidades de polvo del suelo, y la presión atmosférica no presenta valores bajos para la época del año, que justifiquen la abundancia del material colectado debido a una condición de inversión térmica.

V. ANÁLISIS DE FACTORES

El principal objetivo del análisis de factores es la descripción de las relaciones de covarianza existentes entre muchas variables, en términos de algunas pocas variables aleatorias subyacentes pero no observables llamadas factores. Se supone que las variables pueden ser agrupadas por sus correlaciones, es decir que todas las variables dentro de un grupo se encuentran altamente correlacionadas entre ellas y poco correlacionadas con variables de otros grupos. Una buena descripción de la técnica puede leerse en Massart et al⁽⁶⁾ o en Johnson et al⁽²⁾, mientras que su aplicación para la separación de las fuentes en el análisis de la polución ambiental puede encontrarse en Malinowski⁽⁷⁾. El análisis de factores permite estimar el número de fuentes y los perfiles de las mismas, directamente de la estructura de la matriz de datos. El perfil de una fuente se describe como la abundancia relativa de cada una de las especies químicas emitidas por dicha fuente.

Los datos de la tabla 2 fueron utilizados como ingreso para un método de análisis de factores. Los resultados obtenidos mediante este análisis pueden verse en la tabla 3.

Se detectaron cuatro fuentes principales, a saber:

Factor 1: polvo derivado del suelo.

Factor 2: industria.

Factor 3: polvo del suelo con compuestos del azufre gaseosos o líquidos adsorbidos en su superficie.

Factor 4: tráfico - combustión.

Los factores 2 y 4 son antropogénicos. Las contribuciones relativas de cada una de las fuentes se aprecian en la figura 3.

Se observa que el polvo derivado del suelo es la fuente más importante. Sin embargo la misma puede estar relacionada con actividades humanas, como lo muestra el factor 3, debido al probable origen humano de los compuestos de S adsorbidos en la superficie de las partículas. Obsérvese también como el Fe correspondiente al suelo se encuentra asociado con S (factor 3). Esta situación podría ser explicada si se verifica que las partículas que contienen Fe presentan además una elevada rugosidad, lo cual favorece la adsorción de los gases en la superficie de las mismas.

TABLA 3: PERFILES DE LOS FACTORES DETERMINADOS POR AF EN ng/m^3 .

elem.	Factor 1 Suelo	Factor 2 Industria	Factor 3 Suelo-S	Factor 4 Tráf-Comb
Al	920 ± 110	276 ± 52	154 ± 66	147 ± 69
Si	19 ± 14		(80 ± 90)	(22 ± 74)
S		230 ± 140	270 ± 150	360 ± 160
K	86 ± 29	ND		ND
Ca	400 ± 110	ND	(26 ± 47)	(33 ± 49)
Ti	(41 ± 52)	ND		
Cr	ND	ND	ND	(18 ± 80)
Fe		(33 ± 71)	108 ± 88	ND
Ni	ND	(25 ± 31)	ND	ND
Cu		ND	ND	ND
Zn	ND	54 ± 39	ND	ND
Pb		ND	ND	59 ± 34

Nota: Los casilleros en blanco representan la inexistencia del elemento en el factor correspondiente. El símbolo ND representa los resultados en los cuales el error es mayor que el valor correspondiente al menos en un orden de magnitud. Los valores entre paréntesis son aquellos en los cuales el error es mayor pero del mismo orden de magnitud y son mostrados pues marcan tendencia.

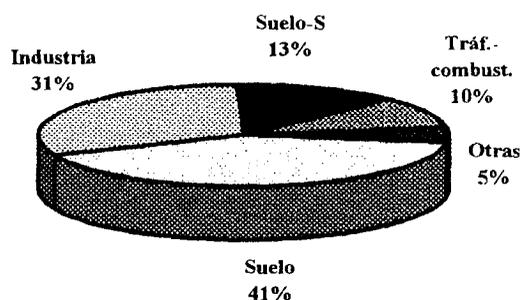


Figura 3: Contribuciones relativas de las fuentes a la masa total.

Otra explicación basada en reacciones químicas entre las partículas y los gases de la atmósfera necesita del auxilio de la química, por lo que va más allá del alcance de este trabajo. Sin embargo, dada la claridad con la que el factor 1 es diferenciado del 3, cualquiera de las dos hipótesis debe considerarse de elevado potencial.

Es importante notar que en todo este análisis sólo se han utilizado 8 muestras, dando cuenta de un 94% del material total, mientras que en un reciente trabajo⁽⁸⁾ la identificación de fuentes requirió de al menos 60 muestras. En éste, se utilizaron datos de concentraciones elementales obtenidos por PIXE (Particle Induced X ray Emission) en la ciudad de México durante todo el año 1995. El esquema de análisis por factores es el mismo, dando como resultado cuatro factores identificados como suelo, industria, Cl-Zn y combustóleo. Dado que los errores experimentales en las concentraciones elementales obtenidas con ambas técnicas son comparables, se supone que el resultado del análisis de factores no dependería de la técnica analítica utilizada.

Se analizó la sensibilidad del actual análisis de factores con respecto al número de muestras utilizadas. Para ello se realizó el análisis con subgrupos de 7 y 6 muestras, observándose comportamientos que son independientes del subgrupo utilizado. En el primero de los casos (grupos de 7 muestras) se mantienen los mismos factores, pero hay un mayor porcentaje de material que no puede asignarse al espacio reducido de los factores (se asigna un 87%). Los errores se incrementan pero los perfiles mantienen la misma tendencia. En el segundo caso (6 muestras) el factor 4 (tráfico - combustión) desaparece. Además los errores se incrementan a valores tales que el Ti, Cr y Ni pasan a ser no detectables (ND) de acuerdo a la definición dada en la tabla 3, y el porcentaje de material que es asignado eficientemente pasa a ser en promedio de un 72%.

Por otra parte se comprobó que los resultados no se alteran sustancialmente si el análisis se realiza con 9 o 10 muestras. Los errores de los perfiles en promedio mejoran un 2% en ambos casos, pero como se puede observar de la tabla 3, esto no altera los perfiles en el sentido de que los ND y los () siguen en la misma condición, no aparecen nuevos factores y el porcentaje de material asignado no supera el 96%.

VI. CONCLUSIONES

Se ha logrado cuantificar satisfactoriamente las densidades volumétricas de los doce elementos identificados y la masa total, en muestras de polvo atmosférico. Mediante el análisis de factores se encontró que ocho muestras son suficientes para identificar fuentes, sus elementos mayoritarios y determinar la presencia de los minoritarios, lo cual permite detectar con mayor precisión temporal la potencial aparición de nuevas fuentes y los episodios aislados.

La buena resolución temporal obtenida con un escaso número de muestras, principal ventaja de este método, provoca una pobre resolución en la determinación de los perfiles, debido al error propio del método de análisis. Por lo tanto, la aplicación de esta técnica al análisis rutinario debería realizarse a través de la evaluación en periodos cortos (varios días) y largos (varios meses), logrando así buena resolución en ambos aspectos.

Referencias

- 1 - Seinfeld, J. H. "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley-Interscience, New York, (1986)
- 2 - Johnson, R. A. and D. W. Wichern, "Applied Multivariate Statistical Analysis", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 3rd Edition (1988).
- 3 - Friedlander, S.K., Environ. Sci. Technol., 7, 235 (1973).
- 4 - Britch, J. "Caracterización de Partículas de Polvo Atmosférico Mediante XRF, EPMA y XRI" Tesis doctoral, FaMAF - UNC (1998).
- 5 - Carreras, A.C. "Análisis de aerosoles atmosféricos mediante fluorescencia de rayos x" Trabajo especial de Licenciatura en Física, FaMAF - UNC (1999).
- 6 - Massart, D. L., B. G. M. Van de Ginste, S. N. Deming, Y. Michotte and L. Kaufman, "Chemometrics: A Textbook", Amsterdam: Elsevier, (1988).
- 7 - Malinowski, E. R. and D. G. Howery "Factor Analysis in Chemistry", New York, John Wiley & Sons, (1980)
- 8 - Miranda, J., I. Crespo, y M. A. Morales. Avances en análisis por técnicas de rayos x, vol. IX, pag 206 (1997).