



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE ELEMENTOS PRESENTES EN FILTROS AMBIENTALES DE LA  
ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE TOLUCA USANDO ESPECTROMETRÍA  
DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**SALOMÓN PINEDA SILVA**



**MÉXICO, AÑO 2016**

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **Ciro Eliseo Márquez Herrera**

**VOCAL:** Profesor: **Olivia Zamora Martínez**

**SECRETARIO:** Profesor: **Juan Carlos Hernández Chacón**

**1er. SUPLENTE:** Profesor: **Marcos Francisco Villanueva Hernández**

**2° SUPLENTE:** Profesor: **Blanca Paz Díaz.**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio 208-209, Edificio D, Facultad de Química. Laboratorio 103, Departamento de Química Analítica Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, México DF.

**ASESOR DEL TEMA:** Dr. **Ciro Eliseo Márquez Herrera**

**SUPERVISOR TÉCNICO:** M. en C. **Ana Larissa Barbosa Sánchez**

**SUSTENTANTE:** **Salomón Pineda Silva**

## Acrónimos

<b>Acrónimo</b>	
PROFEPA	Procuraduría General de Protección al Ambiente
ZMVT	Zona Metropolitana del Valle de Toluca
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
RAMA	Red Automática de Monitoreo Ambiental
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América
OMS/WHO	Organización Mundial de la Salud
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
PM	Partículas Atmosféricas.
PST	Partículas suspendidas totales.
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
OSHA	Administración de seguridad y Salud Ocupacional
CENAM	Centro Nacional de Metrología
AA	Absorción Atómica
PESA	Dispersión elástica de protones
STIM	Microscopía óptica de transmisión de barrido
SEM-DES	Microscopía electrónica de barrido con fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
NAA	Análisis de activación de neutrones
XRF	Fluorescencia de Rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
ICP-OES	Espectroscopía óptica de emisión con plasma acoplado inductivamente.
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
PIXE	Emisión de Rayos X Inducida por Partículas
WDXRF	Espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda

## RESUMEN

En los últimos años el análisis de partículas ambientales ha tenido cierto auge, debido principalmente al riesgo de exposición que presenta la fracción fina de las partículas atmosféricas ( $PM_{2.5}$ ) para la población humana, las cuales repercuten directamente en la salud, provocando enfermedades agudas y crónicas, y aumentando las estadísticas de morbilidad y mortalidad. Las medidas adoptadas en algunos países se han reflejado en los reportes de su calidad de aire y la disminución de los límites de concentración de partículas en sus regulaciones ambientales, sin embargo algunas ciudades de países en vías de desarrollo, que han logrado implementar con éxito redes automáticas de monitoreo ambiental, no han podido mejorar su calidad de aire, siendo insuficientes la normatividad y los esfuerzos realizados, por lo cual es necesario desarrollar nuevas alternativas que permitan subsanar los problemas actuales de contaminación de las ciudades que en la última década experimentaron una rápida transición de zonas rurales a zonas metropolitanas.

El desarrollo de nuevos instrumentos de medición ha permitido conocer la composición elemental de algunas matrices de interés ambiental; esto permite establecer una relación causa-efecto, sin embargo, es necesario que el suministro de resultados analíticos y su interpretación sea la base de una toma de decisiones correcta, fundamentada principalmente en la investigación, el soporte en el desarrollo de técnicas y métodos analíticos, lo que puede servir para crear posibles medidas regulatorias en materia ambiental.

La Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT) ha experimentado un crecimiento poblacional acelerado en las últimas décadas, aumentando considerablemente los problemas ambientales, entre los que se encuentra la contaminación atmosférica. El aumento en el crecimiento de la población y su movilidad, han repercutido en el gasto de combustibles e infraestructura urbana; sin embargo, los parques industriales y el aeropuerto ubicados en las

inmediaciones de la ciudad no están exentos como fuente de los elementos químicos arrojados a la atmósfera que forman parte de la mezcla de contaminantes, que ha impactado directamente en la población, por lo que es necesario conocer la composición elemental de los principales elementos que forman parte de las  $PM_{2.5}$  de las partículas ambientales de la ZMVT.

Para este estudio se recolectó la fracción fina de las partículas  $PM_{2.5}$  en cuatro estaciones de monitoreo pertenecientes a la Red Automática de Monitoreo Ambiental (RAMA) de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca en el periodo de Noviembre del 2013 a Mayo del 2014, el muestreo se realizó en un lapso de 24 h con una frecuencia de 6 días empleando tres muestreadores de medio volumen y un muestreador de alto volumen.

Para el análisis de los filtros ambientales se empleó la técnica de Espectrometría de Masas con plasma acoplado inductivamente. Los filtros fueron sometidos a un proceso de extracción ácida; durante el proceso de análisis químico se establecieron diferentes controles de calidad para establecer algunos parámetros de validación y determinar la confiabilidad del método empleado. Para lograr una mayor certidumbre en el estudio fueron utilizados materiales de referencia certificados, sometidos a las mismas condiciones que las muestras.

Los resultados de las pruebas de linealidad probaron que el método permite obtener un intervalo de trabajo lineal para los 59 elementos analizados con excepción del azufre. Los resultados de los límites de detección y cuantificación varían para cada tipo de filtro: para los filtros de medio volumen los límites más altos obtenidos corresponden al silicio con LD de 1.24 mg/L y LC de 3.25 mg/L, el resto de los elementos presenta límites inferiores a 1 mg/L encontrándose valores de  $2 \times 10^{-6}$  mg/L, para el caso de los filtros de alto volumen, los límites fueron generalmente más altos que los filtros de medio volumen, siendo el bario, el sodio y el potasio los elementos con los límites más altos. Aun así, algunos elementos presentaron límites de detección bajos cercanos a  $2 \times 10^{-5}$  mg/L.

Los controles de calidad reportaron poca o nula contaminación durante el proceso de preparación de muestras, estos resultados fueron empleados en la corrección de los resultados de las muestras. Los resultados de las pruebas de la eficiencia del método indicaron que la eficiencia variaba de elemento a elemento, lo cual hace necesaria una optimización del proceso de extracción.

De los cuatro sitios de muestreo, la estación de Aeropuerto presentó las mayores concentraciones atmosféricas de los elementos analizados, siendo también el sitio con las mayores concentraciones de los elementos asociados a la actividad industrial y potencialmente tóxicos. El sitio con las menores concentraciones determinadas fue el poblado de San Mateo.

# CONTENIDO

1.	MARCO TEÓRICO.....	12
1.1.	Partículas Atmosféricas.....	12
1.1.1.	Clasificación de las partículas atmosféricas.....	12
1.1.2.	Efectos de las partículas en la salud de la población.....	14
1.1.3.	Legislación ambiental sobre las PM <sub>2,5</sub> .....	16
1.1.4.	Estudios de Monitoreo de Partículas.....	18
1.2.	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.....	22
1.2.1.	Características de la técnica.....	22
1.2.2.	Instrumental.....	22
1.2.3.	Interferencias.....	27
1.3.	Validación de un método analítico.....	31
1.3.1	Parámetros de validación de un método analítico.....	32
2.	OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	36
2.1.	Objetivos.....	36
2.2.	Objetivos Secundarios.....	36
2.3.	Hipótesis.....	37
3.	METODOLOGÍA.....	38
3.1.	Muestreo.....	39
3.2.	Validación de muestras.....	39
3.3.	Control de Calidad.....	40
3.4.	Preparación de la mezcla de extracción.....	40
3.5.	Preparación de los filtros.....	41
3.6.	Preparación de los materiales de referencia.....	41
3.7.	Extracción.....	42
3.8.	Transferencia y filtrado de extractos.....	43
3.9.	Análisis.....	43
3.9.1.	Estándares empleados.....	43
3.9.2.	Preparación de los estándares de calibración.....	44
3.9.3.	Optimización del equipo.....	45
3.9.4.	Calibración y análisis.....	46
3.10.	Metodología de Cálculos.....	47

3.10.1.	Límites de detección y cuantificación .....	47
3.10.2.	Corrección con blancos y controles de calidad .....	49
3.10.3.	Eficiencia del método empleado.....	50
3.10.4.	Evaluación de los controles de Calidad .....	52
3.10.5.	Concentración atmosférica .....	53
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1.	Calibración y linealidad .....	54
4.2.	Límites de detección y Límites de cuantificación.....	56
4.3.	Controles de calidad.....	58
4.3.1.	Controles de cortado.....	59
4.3.2.	Controles de extracción .....	60
4.3.3.	Controles de transferencia.....	61
4.3.4.	Controles de filtrado .....	61
4.3.5.	Blancos de la RAMA .....	61
4.3.6.	Blancos de campo .....	62
4.4.	Eficiencia del método empleado.....	63
4.5.	Concentraciones atmosféricas determinadas.....	67
4.5.1.	Concentraciones atmosféricas máximas.....	67
4.5.2.	Concentraciones mínimas .....	69
4.5.3.	Elementos asociados a la actividad industrial.....	70
4.5.4.	Sobre la toxicidad de los elementos detectados: .....	72
5.	CONCLUSIONES .....	75
6.	RECOMENDACIONES .....	77
7.	ANEXO .....	78
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	87

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Normatividad sobre PM <sub>2.5</sub> establecidos por la OMS, la EPA y el INECC	17
Tabla 2. Resumen de estudios de partículas atmosféricas en México	20
Tabla 3. Resumen de los estudios de partículas atmosféricas PM <sub>2.5</sub> en diferentes países	21
Tabla 4. Especificaciones de los estándares de calibración y control empleados	43
Tabla 5. Estándares de calibración para la curva a puntos altos	44
Tabla 6. Estándares de calibración para la curva a puntos bajos	44
Tabla 7. Criterios para el Daily Performance Check	45
Tabla 8. Condiciones de trabajo del equipo de ICP-MS	46
Tabla 9. Elementos e isótopos analizados	47
Tabla 10. Coeficientes de correlación y pendientes para los elementos de puntos bajos	55
Tabla 11. Coeficientes de correlación y pendientes para los elementos de puntos altos	56
Tabla 12. Comparación de los límites de detección y cuantificación de filtros PTFE para PM <sub>2.5</sub>	58
Tabla 13. Resultados del análisis del agua desionizada Fermont®	58
Tabla 14. Resultados del análisis del agua desionizada en el laboratorio	59
Tabla 15. Recobro de los elementos presentes en el NIST 2783	64
Tabla 16. Recobro de los elementos presentes en el NIST 1648 (% m/m)	65
Tabla 17. Recobro de los elementos presentes en el NIST 1648 (mg/Kg)	65
Tabla 18. Elementos detectados en mayor concentración	68
Tabla 19. Elementos detectados en menor concentración	70
Tabla 20. Concentración límite de algunos elementos establecidos por la OSHA y el IARC	73
Tabla 21. Límites de detección y cuantificación del método para los filtros de medio volumen	78
Tabla 22. Límites de detección y cuantificación del método para los filtros de alto volumen	79

Tabla 23. Límites de detección y cuantificación instrumentales para los filtros de medio volumen. ....	80
Tabla 24. Límites de detección y cuantificación instrumentales para los filtros de alto volumen. ....	81
Tabla 25. Resultados de los controles de cortado y diferencia con el blanco. ....	82
Tabla 26. Resultados de los controles de la extracción con agua Fermont®. ....	82
Tabla 27. Resultados de los controles de la extracción con agua desionizada en el laboratorio. ....	83
Tabla 28. Resultados de los controles de transferencia. ....	83
Tabla 29. Resultados de los controles de filtrado. ....	83
Tabla 30. Resultados de los filtros del lote 4036. ....	84
Tabla 31. Resultados de los filtros del lote 2014. ....	84
Tabla 32. Resultados de los filtros de fibra de vidrio. ....	85
Tabla 33. Resultados de los blancos de campo de los filtros de medio volumen. .	85
Tabla 34. Resultados de los blancos de campo de los filtros de alto volumen. ....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de la deposición de partículas atmosféricas en el sistema respiratorio, adaptado de (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).....	15
Figura 2: Diagrama de un equipo de ICP-MS básico.....	23
Figura 3: Esquema de la metodología empleada en el proyecto.....	38
Figura 4: Procedimiento de calibración.....	46
Figura 5: Curva de calibración del Be.....	54
Figura 6: Curva de calibración del Mg.....	54
Figura 7: Curva de calibración del Sn.....	54
Figura 8: Curva de calibración del Zr.....	54
Figura 9: Elementos asociados a la actividad industrial en los cuatro sitios de muestreo.....	71
Figura 10: Elementos potencialmente tóxicos en los sitios de muestreo.....	72

# **1. Marco Teórico**

## **1.1. Partículas Atmosféricas.**

Las partículas atmosféricas, o PM (del inglés *Particulate matter*), consisten en una mezcla de partículas sólidas y líquidas presentes en el aire. Su origen es variado, incluyendo fuentes naturales y fuentes antropogénicas. Debido a esta razón, las PM poseen un amplio rango de características morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas (Wilson et al., 2002). Algunas partículas, como el polvo, tierra, o humo, presentan un tamaño y opacidad que las hace detectables a simple vista, otras son tan pequeñas que solo pueden ser detectadas mediante el empleo de microscopios electrónicos.

La mayoría de las partículas carecen de una forma esférica y poseen un amplio rango de densidades dependiendo de su composición. Por esta razón, sus diámetros son frecuentemente descritos como diámetros “equivalentes”, el más empleado de estos es el diámetro aerodinámico, el cual es definido como el diámetro de una partícula esférica con una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$  y que posee una velocidad de sedimentación igual a la partícula en cuestión (Wilson et al., 2002).

Ahora bien, existen cuatro procesos de formación de PM, el primero de ellos es la nucleación: condensación de sustancias con baja presión de vapor, formadas por su vaporización a altas temperaturas o por reacciones químicas en la atmósfera, para formar nuevas partículas (núcleos). El segundo es la condensación de gases de baja presión de vapor sobre partículas existentes. El tercer proceso es la coagulación de partículas en partículas de mayor tamaño (Wilson et al., 2002). Por último, el cuarto proceso es la formación mediante procesos mecánicos en la corteza terrestre, tanto naturales como antropogénicos.

### **1.1.1. Clasificación de las partículas atmosféricas.**

La distribución de las partículas con respecto al tamaño es un parámetro físico muy importante que “gobierna” su comportamiento. Es conveniente clasificar estas

partículas por sus propiedades aerodinámicas debido a: (a) éstas propiedades determinan el transporte y remoción de partículas del aire; (b) éstas también rigen la deposición dentro del sistema respiratorio y (c) ellos se encuentran asociados con la composición química así como las fuentes de las partículas (WHO, 2003).

Debido a esto, en el ámbito internacional, se emplea el tamaño de partícula (diámetro aerodinámico) para clasificarlas, el convenio más utilizado divide a las partículas en tres grupos principales: partículas gruesas, partículas finas y partículas ultrafinas. Las partículas gruesas son aquellas que poseen un diámetro aerodinámico menor o igual a  $10\ \mu\text{m}$  y se denominan  $\text{PM}_{10}$ , las partículas finas son aquellas con un diámetro aerodinámico menor o igual a  $2.5\ \mu\text{m}$  o  $\text{PM}_{2.5}$ , y las partículas ultrafinas son aquellas con un diámetro aerodinámico menor o igual a  $1\ \mu\text{m}$   $\text{PM}_1$  (WHO, 2003; Wilson et al., 2002).

El origen de las partículas tiene influencia sobre el tamaño de las mismas, las de la fracción gruesa, modo grueso o  $\text{PM}_{10}$ , son usualmente producidas por la ruptura mecánica de partículas sólidas de mayor tamaño o por la erosión de la corteza terrestre. La cantidad de energía requerida para fragmentar estas partículas se incrementa conforme el tamaño disminuye, lo que establece un límite inferior para la producción de partículas gruesas de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ .

Las partículas de la fracción fina, modo fino o  $\text{PM}_{2.5}$ , son formadas principalmente a partir de la nucleación y condensación de gases. Las partículas más pequeñas, menores a  $0.1\ \mu\text{m}$ , son generadas por nucleación, y se originan mediante coagulación o condensación. La eficiencia de la coagulación y la condensación disminuye conforme el tamaño de partícula aumenta, lo que establece un límite superior para el tamaño posible de estas partículas, el cual es aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ . Por esta razón, las partículas finas tienden a “acumularse” entre  $0.1$  y  $1\ \mu\text{m}$ , en lo que se conoce como la zona de acumulación (WHO, 2003)

### **1.1.2. Efectos de las partículas en la salud de la población.**

La relación entre las partículas atmosféricas y los problemas de salud humana ha sido objeto de diversos estudios epidemiológicos y experimentales. Las evidencias obtenidas han demostrado que la exposición aguda y la exposición crónica a las partículas de contaminantes atmosféricos, en particular a la fracción fina ( $PM_{2.5}$ ), se encuentran asociadas con problemas de morbilidad y mortalidad cardiovascular, respiratoria y por cáncer (Martinelli, Olivieri, & Girelli, 2013; WHO Regional Office for Europe, 2013).

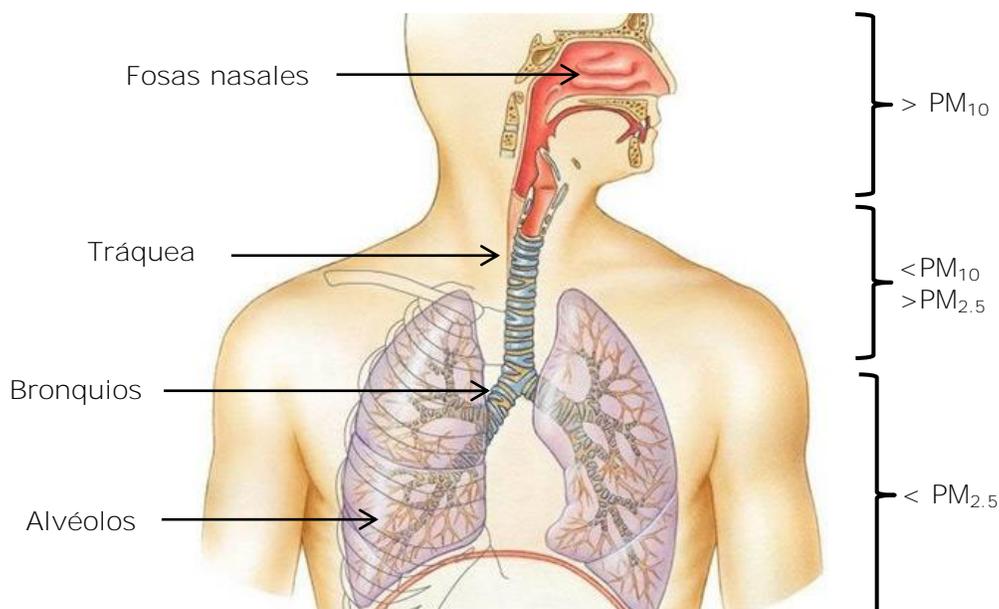
Exposiciones prolongadas a  $PM_{2.5}$  han sido asociadas con un incremento en la mortalidad cardiovascular, así como indicadores de riesgo cardiovascular, indicadores histopatológicos de lesiones inflamatorias crónicas pulmonares, aterosclerosis latente, evidencia de estrés oxidativo e inflamación sistémica, vasoconstricción arterial (Pope & Dockery, 2006), a éstas, otros estudios suman accidentes cerebrovasculares y tromboembolismo venoso (Martinelli et al., 2013).

Los problemas respiratorios mayormente asociados a las  $PM_{2.5}$  son la inflamación pulmonar y el cáncer pulmonar, así como el aumento en la propensión al asma (IARC, 2013; Pope & Dockery, 2006; Tecer, Alagha, Karaca, Tuncel, & Eldes, 2008). Tanto en los problemas respiratorios como en los cardiovasculares, al parecer, son las  $PM_{2.5}$  las causantes de la mayoría de los efectos negativos, la OMS reporta un aumento en el riesgo de mortalidad por la exposición diaria que aumenta de 0.2-0.6% por cada  $10 \mu g/m^3$  de  $PM_{10}$  en la atmósfera, además de esto, también reporta, un incremento en el riesgo de mortalidad cardiopulmonar entre un 6-13% por  $10 \mu g/m^3$  of  $PM_{2.5}$  (WHO Regional Office for Europe, 2013)

La diferencia existente entre los efectos a corto y largo plazo de las fracciones gruesas y finas radica en la profundidad a la que estas partículas penetran en el sistema respiratorio y el tiempo que permanecen en el mismo. Las partículas de mayor tamaño ( $PM_{10}$ ) que son inhaladas, son retenidas en el tracto respiratorio superior, el cual se encuentra cubierto por una capa de mucosa que se desplaza

continuamente hacia arriba por el movimiento de pequeñas protuberancias, similares al cabello, denominadas cilios. Las partículas grandes son desplazadas hacia arriba junto con la mucosa y finalmente ingeridas por el esófago (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Las partículas finas y ultrafinas ( $PM_{2.5}$  y  $PM_1$ ) pueden alcanzar la región de intercambio de gases en los alvéolos. Esta región no se encuentra protegida por la mucosa pulmonar, y el tiempo en el que se despejan las partículas depositadas es mucho mayor que en el tracto respiratorio superior; por tanto el potencial que tienen estas partículas sobre los efectos a la salud es mayor (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Phalen, 2008)



**Figura 1: Esquema de la deposición de partículas atmosféricas en el sistema respiratorio, adaptado de (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).**

Los grupos que se ven especialmente afectados por la exposición a  $PM_{2.5}$  son aquellos con enfermedades pulmonares o cardíacas previas, así como personas de la tercera edad, vulnerables principalmente a ataques cerebrovasculares, y niños, que ven afectado el desarrollo de su sistema pulmonar y cardiovascular (Barnett et al., 2005; Kettunen et al., 2007). Hasta la fecha no existe evidencia de un nivel seguro de exposición o de un umbral bajo en el cual no hayan efectos

sobre la salud (WHO Regional Office for Europe, 2013). La exposición es ubicua e involuntaria, incrementando la importancia de este factor sobre la salud de los grupos vulnerables y de la población en general.

Otro punto a considerar sobre el riesgo que presentan las PM<sub>2.5</sub> a la salud es su composición. Ciertos metales aumentan el riesgo de padecer enfermedades, ya sea por exposición aguda o crónica, siendo la más común la ingestión de altas cantidades de estos metales en comidas o bebidas; sin embargo la inhalación de los metales presentes en el ambiente es también una forma de exposición que acarrea sus propios riesgos. Solo algunos elementos están considerados tóxicos por inhalación aguda o crónica: Ag, Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Rh, Tl y Zn (OSHA, 2006a).

### **1.1.3. Legislación ambiental sobre las PM<sub>2.5</sub>**

A causa del riesgo que representan las partículas suspendidas, y otros contaminantes, a la salud de los seres vivos, con especial atención a los seres humanos, varios gobiernos a nivel mundial han establecido instituciones nacionales e internacionales con el fin de emitir normas que establecen los límites de concentración atmosférica para los contaminantes criterio identificados por cada institución. En México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) es el encargado de emitir y promover normas para la regulación de contaminantes ambientales, incluidas las PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Este es un organismo público descentralizado de la administración federal, con personalidad jurídica, patrimonio propio y autonomía de gestión, sectorizado en la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), de conformidad con las disposiciones de la Ley Federal de las Entidades Paraestatales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012). Otras instituciones importantes a considerar son la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (En inglés: *Environmental Protection Agency*, EPA) y la Organización mundial de la Salud (OMS). Los límites que estas organizaciones establecen para la

concentración de PM<sub>2.5</sub> en el aire se resumen en la **Tabla 1**. Es importante mencionar que ninguna de las organizaciones a nivel mundial tiene legislación relacionadas con la composición de las partículas, únicamente con su masa presente en el aire.

**Tabla 1. Normatividad sobre PM<sub>2.5</sub> establecidos por la OMS, la EPA y el INECC**

Organización	Inicio	Límite PM <sub>2.5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]		Condición
		Media anual	Media 24 h	
<b>OMS</b> <sup>[1]</sup>	2014	10	25	Vigente
<b>EPA</b> <sup>[2]</sup>	2012	12	35	Vigente
<b>México</b> <sup>[3][4]</sup>	2005	15	65	Derogada
	2014	12	45	Vigente

Notas: <sup>[1]</sup>(OMS, 2005) <sup>[2]</sup>(Esworthy, 2013) <sup>[3]</sup>(Secretaría de Salud, 2005) <sup>[4]</sup>(Secretaría de Salud, 2014)

La legislación vigente en México sobre las partículas suspendidas está dada por la **Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente y criterios para su evaluación**. Esta ley se publicó en el Diario Oficial de la Federación el 20 de agosto de 2014 y entró en vigor el 19 de octubre del 2014 (Secretaría de Salud, 2014).

La entrada en vigor de esta norma deja sin efecto la **Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado. Valor de concentración máxima de material particulado para partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM<sub>10</sub> y partículas menores de 2.5 micrómetros PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población, para quedar como Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM<sub>10</sub> y**

**partículas menores de 2.5 micrómetros PM<sub>2.5</sub> de la calidad del aire ambiente. Criterios para evaluar la calidad del aire.** (Secretaría de Salud, 2014) la cual había permanecido en vigencia durante los últimos 8 años, desde noviembre del 2005.

Para la implementación de las normas antes mencionadas es necesario el adecuado funcionamiento de los equipos y las estaciones que se encargan de realizar la medición de estos contaminantes. La norma encargada de la legislación de la parte técnica es la **Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición** (SEMARNAT, 1993).

Esta norma contiene la información técnica necesaria para llevar a cabo la preparación del instrumental requerido para la toma de muestras así como la metodología necesaria para llevar a cabo un análisis adecuado de los datos adquiridos durante los procesos de muestreo de aire. Si bien esta norma hace referencia a la determinación de la concentración de partículas suspendidas totales, es posible emplearla para la determinación de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>.

#### **1.1.4. Estudios de Monitoreo de Partículas.**

Los estudios de PM han aumentado su número e importancia debido al descubrimiento de los efectos adversos que las partículas suspendidas en el aire provocan en los seres humanos, la mayoría de estos estudios son impulsados por los organismos de monitoreo ambiental de distintos países o por organismos de investigación de diferentes universidades.

La **Tabla 2** resume algunos de los resultados obtenidos por los estudios llevados a cabo en México en cuanto a monitoreo de partículas con determinación de la composición química; el número de este tipo de estudios publicados es muy

reducido, la mayoría de los estudios sobre monitoreo ambiental del aire hacen referencia únicamente a la concentración gravimétrica de  $PM_{10}$  o  $PM_{2.5}$ , sin realizar estudios a los componentes de las partículas.

En cuanto a los elementos determinados en estos estudios, casi todos los casos se incluyen el análisis de metales como el plomo, manganeso, hierro y cobre, pues existe evidencia de que estos elementos tienen un mayor potencial tóxico para la salud humana.

Otro aspecto importante de los estudios en México, es la zona de monitoreo, la mayoría de las investigaciones se llevan a cabo en las grandes urbes del país, siendo las zonas más monitoreadas la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y la Ciudad de Toluca. Sin embargo se han realizado escasos estudios fuera de la región central del país (**Tabla 2**).

Por otro lado, el número de estudios internacionales sobre la composición de PM es predeciblemente mayor a los realizados en México, la **Tabla 3** contiene un breve resumen de estudios publicados en diferentes países. Como puede observarse, los elementos que se determinan casi siempre incluyen a los metales antes mencionados. Otro punto en común es la realización de estudios de composición en zonas urbanas o industriales, dejando fuera, la mayoría de las veces, a las zonas rurales

Una diferencia notable es la técnica de análisis empleada en los estudios más recientes a nivel internacional, pues la mayoría de ellos emplea técnicas de ICP con espectrometría de masas (ICP-MS) o de emisión atómica u óptica (ICP-AES o ICP-OES), técnicas con límites de detección bajos y de alta eficiencia. La otra técnica de análisis instrumental mayormente reportada es la Fluorescencia de Rayos X (XRF), o variaciones de ésta, que es una técnica de alta eficiencia y notablemente más económica que el ICP-MS, pero con límites de detección altos.

**Tabla 2. Resumen de estudios de partículas atmosféricas en México**

Estado	Distrito Federal <sup>[1]</sup>	Distrito Federal <sup>[2]</sup>	Estado de México <sup>[3]</sup>	Distrito Federal <sup>[4]</sup>	Distrito Federal <sup>[5]</sup>	Estado de México <sup>[6]</sup>	Estado de México <sup>[7]</sup>	Guanajuato <sup>[8]</sup>
Región	Ciudad de México	Ciudad de México	Toluca	ZMVM	Ciudad de México	Toluca	Toluca	Salamanca
Año	1991	1994	1999	2002	2006	2008	2009	2012
Tipo de partícula	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>15</sub> -PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	TSP	PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>
Muestras	121	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	143	170	140
Sitios de muestreo	1	2	4	6	1	1	3	1
Tipo de zona	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana
Tiempo y periodo de muestreo	Abril, Julio, Nov, 1988. Ene 1989	Sep 1990 Feb-Mar 1991 6 h	24 h	24 h 23 Feb a 2 Mar, 1997	3 Abril-4 Mayo 2003	24 h, cada 3 días, Marzo 2006, Abril 2007	24 h	48 h, Nov 2006 a Nov 2007
Rango de masas PM <sub>2.5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	N.D.	42±4, 39 ±3	N.D.	38.74-183.70	N.D.	N.D.	N.D.	15-97
Media PM <sub>2.5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	N.D.		N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	45
Metales	Na-Pb	H, C, Na, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Pb	Br, Cl, Ce, Cr, Mn, V, Pb	Al-U	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sn	S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se Br, Rb, Sr, Pb	C, F, Na, Al, Si, K, Ca, Fe, Ti, Cu, Cr, Pb	Al, Si, P, S, Ca, Ti, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb
Método	PIXE	PIXE, PESA, LIMP	NAA, AA	XRF	PIXE, PESA, STIM	PIXE	MEB	SEM-EDS

Notas: [1](Aldape, Flores, & Diaz, 1991)[2](Miranda, Cahill, & Moral, 1994)[3](Díaz-Ramírez, García-Sosa, Iturbide-García, Granados-Correa, & Sánchez-Meza, 1999)[4](Chow, Watson, Edgerton, & Vega, 2002)[5](Johnson et al., 2006)[6](Aldape, Flores, & Martínez-Pontón, 2008)[7](Cuellar, Borja, Ordoñez, & Rodríguez, 2009)[8](Herrera Murillo et al., 2012); PIXE: Emisión de Rayos X Inducida por Partículas, PESA: Dispersión elástica de protones, NAA: Analisis de activación de neutrones, AA: Absorción Atómica, XRF: Fluorescencia de Rayos X, STIM: Microscopía óptica de transmisión de barrido, MEB: Microscopía electrónica de barrido, SEM-EDS: Microscopía electrónica de barrido con fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

**Tabla 3. Resumen de los estudios de partículas atmosféricas PM<sub>2.5</sub> en diferentes países.**

País	Canadá <sup>[1]</sup>	Chile <sup>[2]</sup>	Grecia <sup>[3]</sup>	Brasil <sup>[4]</sup>	China <sup>[5]</sup>	Corea del Sur <sup>[6]</sup>	China <sup>[7]</sup>
<b>Año</b>	2010	2013	2013	2013	2014	2014	2015
<b>Tipo de partícula</b>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
<b>Muestras</b>	1378	202	116	160	ND	299	60
<b>Sitios de muestreo</b>	7	2	1	3	1	2	2
<b>Tipo de zona</b>	Urbano y Rural	Urbano	Urbano	Urbano y Rural	Urbano	Urbano	Urbano
<b>Frecuencia de muestreo</b>	24 h, cada tres días	24 h, frecuencia variada.	N.D.	24 h, cada seis días	N.D.	24 h	23 h
<b>Rango de masas PM<sub>2.5</sub> [µg/m<sup>3</sup>]</b>	5-11	61-19.5 47.9-19.5	4-100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<b>Media PM<sub>2.5</sub> [µg/m<sup>3</sup>]</b>	N.D.	N.D.	20	12.4±8.8; 12.1±8.5; 12.1±7.4	45.5	23 (1); 19.7 (2)	ND
<b>Metales</b>	Be, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb	Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, W, Pb, Bi, Th, U	Al, Si, Fe, Ca, S, Ti, K, Mg, Zn, Mn, V, Pb, Cu, Ni	Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Gd, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Ti, V, Zn	Al, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, V, Zn	Pb, Ni, Cd, Cr, Zn, As, Cu, Al, Si, Ca, Fe, Mn, K	Ni, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Hg, As, Mn
<b>Método</b>	ICP-MS	ICP-MS	WDXRF, ICP-MS	ICP-OES, ICP-MS	ICP-OES, ICP-MS	XRF	ICP-MS

Notas: [1] (Celo & Dabek-Zlotorynska, 2011)[2](Valdés, Polvé, Munoz, Toutain, & Morata, 2013)[3](Remoundaki, Kassomenos, Mantas, Mihalopoulos, & Tsezos, 2013)[4](Mateus, Monteiro, Rocha, Saint’Pierre, & Gioda, 2013)[5](Jiang, Yang, Chan, & Ning, 2014)[6](Han, Kim, Cho, Kim, & Kim, 2015)[7](Chen, Bi, Zhang, Wu, & Feng, 2014) ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, WDXRF: Espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda, Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente.

## **1.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente**

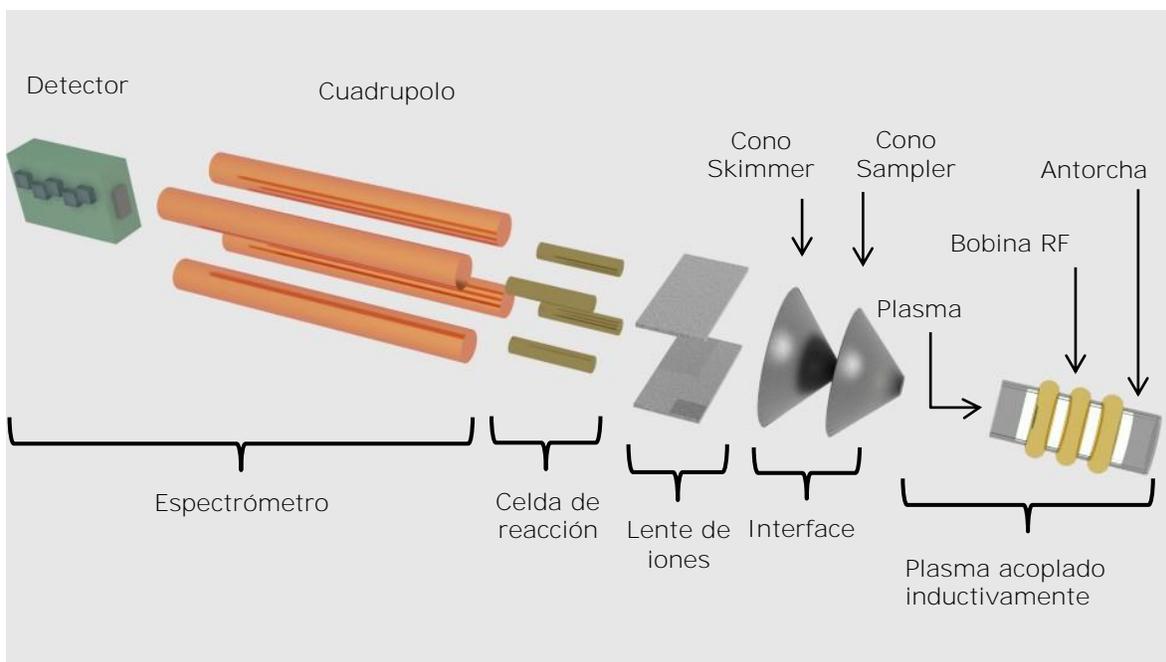
### **1.2.1. Características de la técnica**

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente es una técnica de análisis elemental e isotópico que se ha desarrollado, con diversos resultados y diversas aplicaciones, en las últimas dos décadas. Es también una de las técnicas que más se ha empleado en los estudios de monitoreo ambiental más recientes a nivel internacional, como se puede ver en la **Tabla 3**. La técnica posee la capacidad para identificar y cuantificar casi todos los elementos de la tabla periódica además de poder llevar a cabo la determinación de los elementos en un análisis multielemental que provee la composición de la muestra analizada. Puede además llevar a cabo la cuantificación de la composición isotópica y estudios de la estabilidad de isótopos traza (Taylor, 2001). Otra característica importante es que posee la habilidad de detectar y medir concentraciones de analitos a niveles de trazas y ultrazas, detectando concentraciones de partes por trillón de analito en disolución (ppt, ng/L). Estos límites de detección exceden la capacidad de la mayoría de las técnicas modernas para análisis, además de que posee un amplio intervalo de trabajo lineal, alta exactitud y alta precisión de medida (Taylor, 2001).

La técnica de ICP-MS supera en precisión y sensibilidad a las técnicas de absorción atómica e ICP-OES. Sin embargo, presenta dos problemas: primero, sus bajos límites de detección la hacen susceptible a la presencia de contaminantes en la muestra; segundo, si bien elimina las interferencias espectrales presentes en el ICP-OES, existen ciertos iones que pueden interferir con la detección de otros, generando resultados falso positivos (Nelms, 2005).

### **1.2.2. Instrumental**

Un equipo de ICP-MS consiste de los siguientes componentes:



**Figura 2: Diagrama de un equipo de ICP-MS básico.**

### **1.2.2.1. Sistema de introducción de muestra**

La mayoría de las aplicaciones del ICP-MS involucran el análisis de muestras líquidas, a pesar de que se ha podido adaptar la técnica para el análisis de sólidos. Si bien existen muchas formas de introducir una muestra líquida al equipo, todas ellas terminan generando un aerosol fino a partir de la muestra, que puede ser ionizado eficientemente en el plasma. Actualmente la eficiencia de esta área es muy baja, pues se estima que solo entre el 1-2% de la muestra introducida logra alcanzar el plasma (Thomas, 2001a).

El sistema general de introducción de muestras consta de dos partes: un nebulizador y una cámara de spray. El nebulizador genera un aerosol a partir de la muestra, empleando para ello un flujo de gas que dispersa el líquido en pequeñas gotas. Posteriormente el aerosol entra a la cámara de spray cuya función es permitir que solo las gotas de tamaño adecuado pasen a la zona del plasma, descartando las gotas de mayor tamaño que podrían crear problemas analíticos si llegasen a la antorcha (Litter, Armienta, & Farías, 2009; Thomas, 2001a).

### **1.2.2.2. Antorcha de ICP y bobina de radiofrecuencias:**

El ICP tiene como finalidad deshidratar la muestra, atomizarla, excitar los átomos presentes y por último ionizarlos; ésto se logra gracias a las altas temperaturas, de 6000 a 8000 K, que alcanza el plasma. El plasma es generado pasando argón a través de la antorcha, la cual es una serie de tres tubos concéntricos usualmente de cuarzo y que se encuentra envuelta en un extremo por una bobina de radiofrecuencias. Posteriormente se suministra una corriente de RF a la bobina mediante un generador de radiofrecuencias, esto genera una corriente oscilante dentro de la bobina, que ocasiona un campo magnético de gran intensidad en la salida de la antorcha; una chispa de alto voltaje es aplicada al gas, generando iones de argón los cuales son capturados por el campo magnético y originan una reacción en cadena de ionización que termina en la transformación del gas en plasma (Thomas, 2001b)

### **1.2.2.3. Interface**

La función de la interface es permitir que el plasma y el sistema de lentes puedan coexistir; así como que los iones generados por el plasma, a altas temperaturas y presión atmosférica, pasen a la región de las lentes, a temperatura ambiente y alto vacío. Esta es el área más crítica de todo el sistema de ICP-MS. Esta región de interface consiste en dos conos metálicos con orificios muy pequeños, el espacio entre ellos se mantiene a alto vacío por una bomba rotatoria y se denomina cámara de expansión. El primer cono se denomina *sampler*, está conectado a sistemas disipadores de calor y está conectado a tierra, a través de este cono el plasma con muestra es succionado dentro de la cámara. Dentro de ésta se encuentra el chorro de iones que se expande y toma la forma de un cono. El segundo de los conos es denominado *skimmer*, su función es permitir que solo la línea de iones cercanos al eje del cono formado durante la expansión pase a la zona de lentes, pues se considera esta zona como representativa de la muestra analizada (Litter et al., 2009; Thomas, 2001c).

#### **1.2.2.4. Sistema de vacío**

El sistema de vacío se encarga de remover las moléculas de gas presentes dentro del espacio que existe entre la interface y el detector del equipo, este sistema se encuentra compuesto por una combinación de bombas turbomoleculares y de bombas mecánicas. La bomba turbomolecular es capaz de alcanzar presiones de  $1 \times 10^{-5}$  torr o menos. La bomba mecánica apoya a la bomba turbomolecular y evacúa la región de interface.

#### **1.2.2.5. Lente de iones**

La función de esta parte del equipo de ICP-MS es la de transportar el máximo número de iones analitos de la región de interface al dispositivo de separación de masas, al mismo tiempo que rechaza la mayor cantidad de componentes de la matriz y especies que no son analitos. Estos lentes no son lentes ópticos tradicionales, sino que son una serie de platos, barriles o cilindros metálicos que tienen un potencial fijo en ellos. Cumplen con dos funciones importantes; 1) transportar los iones de la salida del cono *skimmer* al analizador de masa, 2) detener todas las partículas, especies neutrales, y fotones para evitar que lleguen a la zona del analizador de masas. Estas especies pueden causar inestabilidad de la señal e incrementar el ruido de fondo, además, las partículas presentes en la matriz pueden depositarse sobre los lentes y en casos críticos, llegar al analizador de masas (Thomas, 2001d).

#### **1.2.2.6. Celda de reacción/colisión**

La celda de reacción, también denominada celda de colisión, es empleada en los equipos de ICP-MS para detener la aparición de interferencias espectrales ocasionadas por el argón. La celda se localiza antes del cuadrupolo analizador. Los iones salen de la zona de interface y entran a la celda, un gas de colisión/reacción como el hidrógeno o el helio es inyectado en la celda, la cual consiste de un multipolo (cuadrupolo, hexapolo u octapolo), usualmente operado en el rango de las radiofrecuencias. Este campo de radiofrecuencias (RF) no

separa las masas como un cuadrupolo tradicional, sino que enfoca el haz de iones para que colisionen y reaccionen con el gas inyectado. Estas reacciones ocasionan que las especies interferentes se conviertan en especies no interferentes, o que el analito se convierta en otro ion sin interferencias. Tras esto los iones pasan al cuadrupolo analizador para la separación de masas (Thomas, 2002a).

#### **1.2.2.7. Espectrómetro de masas**

El espectrómetro separa los iones monocargados de cada isótopo de acuerdo a su masa. El más común de los espectrómetros es el cuadrupolo, el cual consiste en cuatro cilindros idénticos, montados de forma equidistante entre ellos, alrededor de una circunferencia, y sometidos a una combinación de corrientes continuas (DC) y radiofrecuencias RF. Cuando un voltaje particular de DC/RF es aplicado a las varillas, el potencial atraerá el ion analito de interés a través del cuadrupolo hasta la salida del mismo, donde emergerá y generará una señal eléctrica en el detector. Los iones con relaciones masa carga diferentes al ion analito serán eyectados a través de los espacios del cuadrupolo (Litter et al., 2009; Thomas, 2001e).

#### **1.2.2.8. Detector**

Los dos tipos de detectores más empleados en los equipos de ICP-MS son los sistemas multiplicadores de electrones, para un bajo número de cuentas, y los colectores de Faraday, para un alto número de cuentas. Los multiplicadores de electrones funcionan generando una cascada de electrones secundarios a partir del impacto de un ion en el detector, generando una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de impactos de iones del analito, la cual es medida y relacionada con la concentración de analito (Nelms, 2005). Actualmente la mayoría de los equipos de ICP-MS empleados para análisis de ultratrazas emplean sistemas de película activa o dinodos discretos de multiplicadores de electrones. Para algunas aplicaciones donde los límites de detección de

ultratrazas no son requeridos, el haz de iones del analizador de masas es dirigido hacia un electrodo metálico simple, o copa de Faraday (Thomas, 2001f).

### **1.2.3. Interferencias**

Aunque las interferencias son razonablemente bien conocidas en ICP-MS, frecuentemente puede ser difícil y de lento proceso compensar las interferencias, particularmente en matrices de muestras complejas. Tener un previo conocimiento de las interferencias asociadas con un particular grupo de muestras, frecuentemente dictaminará los pasos para su preparación y la metodología instrumental para analizarlas (Thomas, 2002b).

Las interferencias en ICP-MS se clasifican en tres grandes grupos: espectrales, de matriz y físicas. Cada una de ellas tiene el potencial de ser problemática por sí sola, pero la instrumentación moderna y el software adecuado, combinados con metodologías de análisis adecuadas, han minimizado su impacto negativo en la determinación de elementos a nivel de trazas (Taylor, 2001; Thomas, 2002b).

#### **1.2.3.1. Interferencias espectrales**

Las interferencias que afectan la medición de corriente de iones de isótopos específicos en el espectro de masas son denominadas interferencias espectrales. Estas son, posiblemente, el tipo de interferencias más serias presentes en la técnica de ICP-MS. En general este tipo de interferencias da como resultado errores positivos en la medición de la corriente del ion analito. Existen cuatro tipos básicos de interferencias espectrales: interferencias isobáricas, traslape de ion molecular poliatómico, especies múltiplemente cargadas e interferencias del ruido de fondo (Taylor, 2001).

- *Interferencias isobáricas:* se originan cuando dos elementos diferentes tienen un isótopo con la misma masa atómica, como consecuencia ambos elementos pueden interferir con el resultado del otro y generar un falso positivo.

Generalmente los isótopos con valores nones de  $m/z$  se encuentran libres de las interferencias isobáricas, mientras que aquellos con valores pares de  $m/z$  sufren de estas interferencias. Debajo de la relación  $m/z$  36 ningún isótopo exhibe interferencias isobáricas. Los espectrómetros de masas con un poder de resolución suficientemente alto permiten la medición de corrientes de iones sin interferencia alguna. A mayor cantidad de elementos presentes en la muestra a concentraciones altas, mayor la posibilidad de que ocurran estos traslapes isobáricos (Taylor, 2001; Thomas, 2002b).

- *Interferencias espectrales poliatómicas:* ocurren cuando los iones poliatómicos llegan al detector y generan un falso positivo para algún ion analito. La formación de estos iones moleculares depende de una gran variedad de factores, pero son usualmente asociados con el gas usado en el plasma/nebulizador, componentes de la matriz en el solvente o la muestra, otros elementos en la muestra o la filtración del oxígeno/nitrógeno del aire exterior. Al igual que con las interferencias isobáricas, un espectrómetro de masas de alta resolución puede separar los iones moleculares del analito, reduciendo la interferencia (Thomas, 2002b). Los iones poliatómicos más comunes son producidos por elementos en la muestra que se combinan con  $H^+$ ,  $^{16}O^+$ , o  $^{16}OH^+$  para formar iones de hidruros moleculares ( $+H^+$ ), óxidos ( $+^{16}O^+$ ), e hidróxidos ( $+^{16}OH^+$ ), que se detectan a masas 1, 16 y 17, respectivamente, más altas que la masa del elemento. Estas interferencias son típicamente producidas en las regiones más frías del plasma, inmediatamente antes de la región de interfase y son más serias cuando tierras raras o elementos de tipo refractarios se encuentran presentes en la muestra debido a que muchos de estos forman rápidamente especies moleculares (particularmente óxidos), que crean traslapes espectrales con otros elementos en el mismo grupo. Si el óxido es derivado de la entrada de aire alrededor del plasma, puede ser reducido usando un tubo externo largo hacia la antorcha, o usando un escudo metálico entre la antorcha y la bobina de RF (Thomas, 2002b).

- *Especies doblemente cargadas*: se encuentran asociadas con los traslapes espectrales de óxidos, estas especies se forman cuando un ion es generado con una carga positiva doble en oposición a la carga única normal, produciendo un pico isotópico a la mitad de su masa. Si el valor  $m/z$  de este ion doblemente cargado se traslapa con el de un ion monocargado analito, se genera una interferencia isobárica. Este tipo de interferencia afecta la medición de iones con masa par únicamente, los iones de masa impar doblemente cargados generan una señal que no interfiere con otros isótopos. La formación de las especies doblemente cargadas se relaciona con las condiciones de ionización en el plasma y pueden ser minimizadas por una cuidadosa optimización del flujo de gas del nebulizador, de la potencia de la RF y de la posición de muestreo dentro del plasma (Taylor, 2001; Thomas, 2002b).
- *Ruido de fondo*: el ruido de fondo es la cantidad de cuentas detectadas en ausencia de cualquier especie en el valor  $m/z$  donde un analito es medido para análisis cuantitativo. No debe ser confundido con el espectro del blanco. Las cuentas detectadas generalmente son resultado de iones ajenos al analito, los cuales colisionan en el cátodo del multiplicador de electrones sin relación alguna con el analizador de masas; fotones, resultados de luz dentro del espectrómetro de masas; y ruido electrónico aleatorio generado en el detector (usualmente como resultado de la temperatura) (Taylor, 2001). La alta sensibilidad de las mediciones con ICP-MS y su relativamente constante ruido de fondo hacen que los procedimientos de corrección usados en otras técnicas de cuantificación no sean normalmente requeridos al trabajar con ICP-MS. Sin embargo, la medición del ruido de fondo es llevada a cabo usualmente como herramienta de diagnóstico para asegurarse si el equipo y la instrumentación se encuentran trabajando apropiadamente o requieren mantenimiento (Taylor, 2001).

### **1.2.3.2. Interferencias de matriz**

La matriz de la muestra puede afectar la calidad de los análisis realizados de dos formas básicas, la primera de ellas, y la más simple de resolver, es resultado del

transporte de la muestra y es una supresión física de la señal del analito, esto es consecuencia de un alto nivel de sólidos disueltos o de una alta concentración de ácidos en la muestra. Se origina por una mal formación de las gotas en el nebulizador o por una mala selección del tamaño de gotas en la cámara de spray. En el caso de matrices orgánicas es usualmente causado por variaciones en la velocidad de bombeo de disolventes de diferente viscosidad. El otro tipo de interferencia de matriz es propiciada cuando la muestra afecta las condiciones de ionización del plasma, esto da como resultado la supresión de la señal de la muestra en forma variada dependiendo de la concentración de los componentes de la matriz (Taylor, 2001; Thomas, 2002b).

#### **1.2.3.3. Efectos físicos**

Las principales interferencias físicas son causadas por un alto contenido de sólidos disueltos en la muestra. Un aumento en la concentración de los sólidos totales incrementa la posibilidad de que la señal de la corriente de iones del analito sea desviada. Este problema se relaciona con la formación de sales en el orificio que va del cono *sampler* a la interfase, lo que disminuye el diámetro de la entrada y decrece la corriente de iones de los analitos (Taylor, 2001).

Otros tipos de interferencias físicas incluyen aquellas que afectan el proceso de la nebulización/introducción de la muestra. Estos problemas de transporte de la muestra se resuelven mediante la dilución de la misma (Taylor, 2001).

Otro problema muy serio se origina por la contaminación del sistema analítico por una alta concentración de los analitos presentes en las soluciones de muestra. Un análisis descuidado de múltiples muestras puede mitigar la calidad de las determinaciones analíticas. El acarreo de analitos se relaciona con las propiedades químicas de las especies de analitos. Algunos analitos, como el boro, se adsorben fuertemente a la superficie del aparato, mientras que otros no muestran ninguna afinidad en particular. La cámara de nebulización es la parte más propensa del aparato a sufrir la adsorción de los analitos, esto debido a su

gran volumen y a la gran cantidad de aerosol con analito necesario para llevar a cabo el análisis, la mayor parte del cual se queda adherido a la superficie de la cámara y que requiere un enjuague (generalmente con aerosol de agua desionizada), para eliminar los residuos (Taylor, 2001).

Un lavado adecuado con agua desionizada o con una disolución de componentes químicos que revierten el proceso de adsorción (usualmente ácidos minerales o agentes complejantes de metales) permite disminuir e incluso eliminar la interferencia ocasionada por el acarreo de analitos. Mientras más complicado sea el sistema de introducción de muestras, mayor el tiempo de enjuague que es requerido (Taylor, 2001).

### **1.3. Validación de un método analítico**

La validación de un método analítico es un requerimiento muy importante en las actuales normas de control de calidad. De acuerdo con la Organización Internacional de Estandarización (ISO) en la norma ISO 9000:2000 la validación es la confirmación y provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos para un uso o aplicación prevista (CENAM & EURACHEM, 2005). Para el caso de mediciones analíticas, la ISO define validación como el proceso de establecer las características de desempeño y las limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden cambiar esas características y en qué medida. Así también, se incluye dentro de la definición el proceso de verificar que un método es apropiado para un propósito dado (BIMP, 2008; CENAM & EURACHEM, 2005; Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A. C., 2006).

La validación permite que las mediciones o análisis llevados a cabo por un método cuenten con un nivel de confianza para que cualquier decisión basada en éstos, y por tanto en el método mismo, puedan ser tomada con confianza. En el caso de los análisis químicos, la validación de un método proporciona una herramienta a los especialistas para probar que un método es adecuado para un propósito

específico, además de proveer resultados confiables que eviten cualquier controversia (CENAM & EURACHEM, 2005).

### **1.3.1 Parámetros de validación de un método analítico**

#### **1.3.1.1 Límite de detección**

De acuerdo al Centro Nacional de Metrología (CENAM), es el valor del analito o de la propiedad relacionada que puede detectarse de manera confiable por el método, eso es un valor que produzca una respuesta significativamente diferente de la señal del blanco o ruido de fondo. La ISO define este límite como el “valor mínimo detectable de la variable de estado definida”, en el contexto químico se traduce como la “concentración mínima detectable”. Existen diferentes métodos para la determinación del LD, siendo el más sencillo la aproximación matemática mostrada en la ecuación 1 (CENAM & EURACHEM, 2005; Miller & Miller, 2002a)

Ecuación 1

$$LD = \delta_B + 3 \cdot s_B$$

Dónde:

$\delta_B$ : Señal promedio del analito en los blancos

$s_B$ : Desviación estándar del analito en los blancos

#### **1.3.1.2 Límite de cuantificación**

Es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad, es decir, es la cantidad que es posible reportar con una cantidad de incertidumbre máxima aceptable. En su forma más sencilla de determinar es con la ecuación 2 (CENAM & EURACHEM, 2005; Miller & Miller, 2002b)

Ecuación 2

$$LC = \delta_B + 10 \cdot s_B$$

Dónde:

$\delta_B$ : Señal promedio del analito en los blancos

$s_B$ : Desviación estándar del analito en los blancos

### **1.3.1.3 Exactitud**

Es la cercanía de un resultado obtenido por mediciones al valor verdadero. Este parámetro sirve para evaluar los errores sistemáticos y aleatorios sobre los resultados. De acuerdo al CENAM la exactitud se compone de la veracidad y la precisión. La veracidad de un método es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados obtenidos por el método respecto al valor real. Esta definición de veracidad es frecuentemente empleada como la definición de la exactitud misma, considerando a la precisión como un parámetro independiente (CENAM & EURACHEM, 2005).

### **1.3.1.4 Precisión**

De acuerdo con el CENAM, la precisión es una medida de la concordancia entre los resultados obtenidos del análisis de una misma muestra. La ISO lo define como el grado de concordancia entre los valores analíticos obtenidos en mediciones repetitivas de un analito bajo condiciones específicas. La precisión usualmente se reporta como la desviación estándar del conjunto de resultados y expresa la repetibilidad y reproducibilidad del método (BIMP, 2008; CENAM & EURACHEM, 2005)

### **1.3.1.5 Intervalo de trabajo, intervalo lineal y linealidad**

Es el intervalo de valores de la propiedad medida sobre la cual el método puede aplicarse, esto se refiere no únicamente a las muestras de trabajo, sino también a cualquier otro componente del sistema de trabajo analizado, tal como disoluciones de calibración. Este intervalo se encuentra limitado por el límite de detección y/o

de cuantificación en su extremo inferior. En su extremo superior las limitaciones no se encuentran claramente definidas y son impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento (CENAM & EURACHEM, 2005).

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, y dentro de este intervalo la señal de respuesta tendrá una relación lineal con el mensurando. La extensión de este intervalo lineal es determinada durante la evaluación del intervalo de trabajo y, en la mayoría de los casos, el intervalo de trabajo empleado es el intervalo donde existe una respuesta lineal; dentro de este intervalo existe la propiedad del método denominada linealidad, la cual es la capacidad de un método para obtener resultados que sean proporcionales al mensurando (CENAM & EURACHEM, 2005).

La forma más común de evaluar la linealidad y, por tanto, verificar el intervalo de respuesta lineal es el coeficiente de determinación, comúnmente denominado “ $R^2$ ”, el cual es el cuadrado del Coeficiente de Correlación de Pearson (“ $r$ ”) sin embargo de acuerdo al CENAM el cálculo de este parámetro es insuficiente para establecer linealidad recomendando una inspección visual y de residuales y el empleo de otras pruebas estadísticas, tal como el estadístico  $t$  o el análisis de varianza (ANOVA) (CENAM & EURACHEM, 2005; Miller & Miller, 2002a).

#### **1.3.1.6      *Recuperación***

Es un parámetro empleado como medida de la eficiencia del método para determinar todo el analito presente, se expresa como porcentaje. Debido a que usualmente no se conoce la cantidad que está presente de un analito particular en una porción de prueba, es difícil estar seguros de qué tan exitoso ha sido el método para extraer el analito de la matriz. Las dos formas más comunes de evaluar la recuperación son: a) mediante la medición del analito en muestras fortificadas, con la desventaja de que se está midiendo un analito débilmente

anclado a la matriz lo cual produce resultados irreales de la eficiencia del método, y b) mediante el análisis de materiales de referencia certificados, donde las desventajas son su alto costo y un limitado número de materiales disponibles (CENAM & EURACHEM, 2005).

El porcentaje de recuperación es calculado mediante la siguiente ecuación:

Ecuación 3:

$$R(\%) = 100 \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{C_3}$$

Donde

$R(\%)$ : Porcentaje de recuperación.

$C_1$ : Concentración determinada en la muestra fortificada.

$C_2$ : Concentración determinada en la muestra no fortificada.

$C_3$ : Concentración de fortificación.

Cuando se emplean materiales de referencia certificados la recuperación se calcula mediante la Ecuación 4:

Ecuación 4:

$$R(\%) = 100 \cdot \frac{V_E}{V_C}$$

Donde:

$R(\%)$ : Porcentaje de recuperación.

$V_E$ : Valor obtenido experimentalmente.

$V_C$ : Valor certificado.

## **2. Objetivos e hipótesis**

### **2.1. Objetivos**

Optimización y aplicación de una metodología de extracción y análisis de metales y no metales en filtros ambientales  $PM_{2.5}$  empleando Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente.

Determinación de los elementos potencialmente tóxicos presentes en los filtros ambientales para  $PM_{2.5}$  recolectados.

### **2.2. Objetivos Secundarios**

Operar y optimizar un equipo de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente.

Verificar la eficiencia del método de extracción empleando un material de referencia certificado.

Implementar controles de calidad a lo largo de los procesos de extracción y análisis.

Entender la importancia del análisis elemental de los filtros ambientales en el monitoreo ambiental.

### **2.3. Hipótesis**

Empleando un método de extracción ácida y análisis con Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente será posible determinar los elementos presentes en las partículas atmosféricas de diámetro inferior a 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) con resultados confiables.

### 3. Metodología

La metodología empleada durante el proyecto se ilustra en el gráfico de la figura 3.

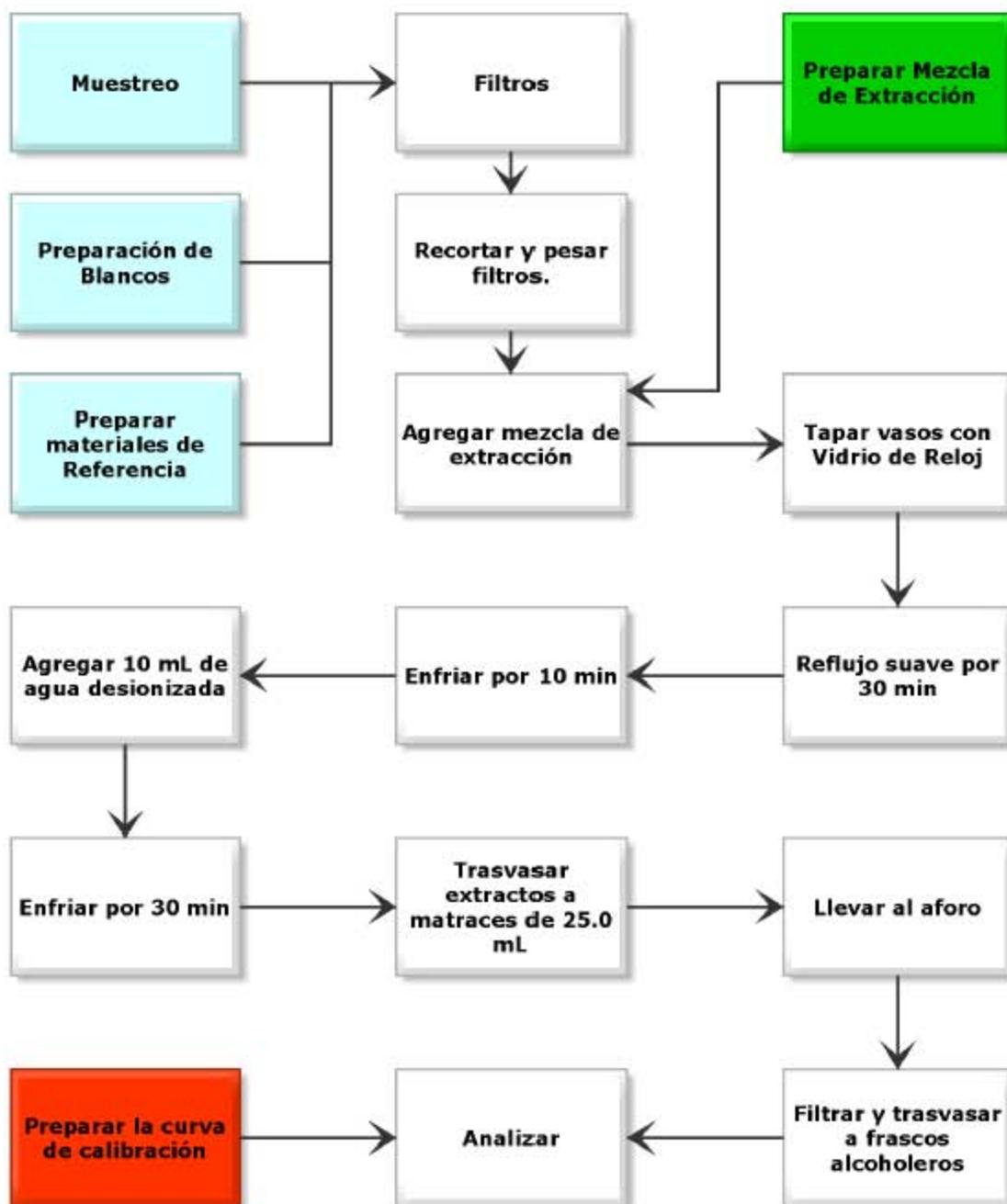


Figura 3: Esquema de la metodología empleada en el proyecto.

### **3.1. Muestreo**

El muestreo se llevó a cabo en cuatro estaciones de monitoreo de la Red Automática de Monitoreo Ambiental (RAMA) de la Zona metropolitana del Valle de Toluca, empleando para ello la infraestructura proporcionada por la dependencia encargada de la Red. Los sitios se eligieron en función de su practicidad.

Las muestras fueron recolectadas simultáneamente en los cuatro sitios de muestreo usando un equipo de alto volumen Environmental Tisch, modelo TE-2.5I, equipado con filtros Whatman G653 de 8x10 pulgadas, y tres equipos de medio volumen TCR Tecora, modelo Echo PM equipado con filtros de 2µm de PTFE con un diámetro de 46.2 mm con anillo soporte. El muestreo fue hecho durante un periodo de 24 horas, con un intervalo de seis días entre cada toma, desde noviembre del 2013 a mayo del 2014.

Los filtros fueron pesados antes de su colocación por la RAMA. Tras su exposición en campo fueron nuevamente pesados para la determinación gravimétrica de la concentración de partículas atmosféricas en su fracción PM<sub>2.5</sub>.

### **3.2. Validación de muestras**

Los filtros muestreados fueron evaluados con base en el tiempo de muestreo total y la integridad física. Se estableció un intervalo de aceptación de tiempo de muestreo de 24±1 h de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993, aquellas muestras con un tiempo fuera de este periodo fueron descartadas. Las muestras que durante el muestreo hayan sido afectadas en su integridad física también fueron descartadas.

### 3.3. Control de Calidad

Se establecieron diferentes controles de calidad durante el proyecto:

- a) Blancos de reactivos: blanco de los ácidos a utilizar, tomados al momento de realizar la extracción.
- b) Blancos de disolventes: blancos de los distintos disolventes empleados durante el proyecto.
- c) Blancos de filtros de la RAMA: filtros tomados del empaque, acondicionados de 24-48 h a temperatura y humedad controlada (posteriormente pesados estos filtros solo fueron expuestos en la RAMA, nunca se sacaron del laboratorio).
- d) Blancos de los filtros: filtros tomados directamente del empaque, estos blancos de filtros fueron utilizados para el cálculo de LD y LC.
- e) Blancos de campo: blancos de los filtros cuyo principal propósito es captar las posibles partículas que se pueden captar en los filtros durante el recorrido para la colocación de filtros.
- f) Controles de contaminación: a lo largo de cada una de las etapas se preparó un blanco con disolvente, se empleó el mismo volumen que el final de los extractos, 25.0 mL. Se empleó un blanco para cada una de las etapas de preparación de muestras y extracción, cada blanco fue expuesto al ambiente del laboratorio durante cada uno de los pasos y, posteriormente, almacenado para su análisis.

### 3.4. Preparación de la mezcla de extracción.

Se preparó una mezcla de ácidos al 5.55% de HNO<sub>3</sub> ultrapuro y 16.75% de HCl ultrapuro, se empleó agua destilada y desionizada como disolvente.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> **Nota:** Al inicio del proyecto se empleó agua desionizada Fermont®, posteriormente se empleó agua destilada y desionizada en el laboratorio, la cual se obtuvo empleando sistemas purificadores de agua Elix® 5 y Millipore Milli-Q® Academic. Estos dos últimos equipos fueron utilizados para la preparación del agua triplemente desionizada.

### **3.5. Preparación de los filtros.**

#### *Filtros de medio volumen*

A cada filtro le fue cortada una cuarta parte, la porción más grande de los filtros fue pesada cuidadosamente dentro de un vaso de precipitados de 100 mL, al colocarse en el recipiente se procuró que la superficie con materia filtrada estuviera orientada hacia el fondo del vaso. Cada vaso se identificó debidamente, con la clave correspondiente al filtro y se sometió al proceso de extracción ácida.

#### *Filtros de alto volumen*

Se cortó un fragmento de cada filtro de aproximadamente 1 pulgada de ancho por 8 de largo, midiendo cuidadosamente el área expuesta durante el muestreo. Cada fragmento fue cuidadosamente cortado y pesado dentro de un vaso de precipitados etiquetado con el código del filtro. Posteriormente se sometió al proceso de extracción.

### **3.6. Preparación de los materiales de referencia**

#### *NIST 2783: Partículas atmosféricas en filtro (Air Particulate on filter media)*

Este material contaba con dos filtros blancos (B1 y B2) y el filtro certificado, todos ellos filtros de PTFE de 47 mm con anillo soporte, y del mismo tipo de filtro empleado en el muestreo de medio volumen. Estos tres componentes fueron sometidos al mismo proceso de extracción que sus equivalentes de muestreo.

#### *NIST 1648: Partículas atmosféricas urbanas (Urban Particulate Matter)*

Se colocó el estándar de polvo urbano en un desecador por 24 h. Se pesaron 0.10 g y se transfirieron a un vaso de precipitados de 100 mL por triplicado.

### 3.7. Extracción.

El método de extracción empleado en los filtros, blancos y materiales de referencia se obtuvo del “Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air”. *Air Monitoring Methods - Inorganic (IO) Compendium Methods*. Capítulo IO-3, de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency, 1999).

A cada vaso con filtro o material de referencia se le agregaron 10 mL de la mezcla de ácidos ultrapuros, el vaso se tapó con un vidrio de reloj y se calentó en la campana hasta reflujo suave. Se mantuvo el reflujo durante 30 minutos, evitando siempre que las muestras llegaran a sequedad.

Cada uno de los recipientes fue retirado de la parrilla y dejado en reposo, a temperatura ambiente, durante 10 minutos. Posteriormente se enjuagaron las paredes de cada vaso y el vidrio de reloj con 10 mL de agua desionizada. Se dejaron reposar nuevamente, debidamente tapados, 30 minutos a temperatura ambiente.

Los extractos fueron transferidos a un matraz volumétrico de 25.0 mL el cual fue debidamente identificado con el correspondiente código del filtro. Cada vaso fue debidamente enjuagado con agua destilada y desionizada, en adición los enjuagues fueron transferidos al matraz con el extracto correspondiente. Durante este proceso se evitó, en lo posible, la transferencia de sólidos de los vasos al matraz. Finalmente, se llevó el volumen de líquido de los matraces a la marca de aforo con agua desionizada.

### 3.8. Transferencia y filtrado de extractos

Los extractos obtenidos fueron transferidos a un frasco alcoholero de PVC limpio, debidamente identificado con el código del filtro correspondiente. Aquellos extractos con sólidos demasiado grandes fueron filtrados durante la transferencia empleando papel filtro Whatman® sin cenizas, grado 41 de 125 mm de diámetro.

### 3.9. Análisis

#### 3.9.1. Estándares empleados

Durante el transcurso de este proyecto se emplearon diferentes estándares multielementales, tanto en los procesos de calibración como de optimización del equipo, la **Tabla 4** muestra los estándares empleados y los elementos contenidos en los mismos.

**Tabla 4. Especificaciones de los estándares de calibración y control empleados.**

<b>Estándar</b>	<b>Marca</b>	<b>Elementos</b>	<b>Matriz</b>
<b>Daily</b>	PerkinElmer	10 µg/L Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Pb, Ce, U	1% HNO <sub>3</sub>
<b>Multi-Element Calibration Standart 2</b>	PerkinElmer	10 mg/L Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb	5% HNO <sub>3</sub>
<b>Quality Control Standart 7<sup>a</sup></b>	PerkinElmer	1000 mg/L K 500 mg/L Si 100 mg/L Al, B, Ba, Na 50 mg/L Ag	5% HNO <sub>3</sub> . Tr HF
<b>Quality Control Standart 21</b>	PerkinElmer	100 mg/L As Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, Ti, V, Zn,	5% HF, 5% HNO <sub>3</sub> , 5% Acido Tártrico
<b>Multi-Element Calibration Standart 4</b>	PerkinElmer	10 mg/L Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te	10% HCl, 1% HNO <sub>3</sub>
<b>Multi-Elemental Calibration Standart 5</b>	PerkinElmer	10 mg/L B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr	H <sub>2</sub> O/Tr. HF/ Tr. HNO <sub>3</sub>

### 3.9.2. Preparación de los estándares de calibración

Para proceder con la etapa de análisis se preparó primero una curva de calibración externa para el equipo, para ello fueron preparadas disoluciones estándar de modo que se pudiera construir la curva de calibración, empleando como disolución matriz los estándares multielementales de calibración de PerkinElmer® para ICP-MS, **Tabla 4**.

La curva de calibración se diseñó en puntos altos y puntos bajos, de acuerdo a la sensibilidad reportada por el fabricante sobre cada elemento. Para aquellos elementos con alta sensibilidad, la curva de calibración se elaboró conforme a lo reportado en la **Tabla 5**, Para los elementos donde la sensibilidad del equipo es relativamente baja, la curva de calibración se elaboró como se reporta en la **Tabla 6**

**Tabla 5. Estándares de calibración para la curva a puntos altos.**

Elementos	Concentración [ppm]				
	Estándar 1	Estándar 2	Estándar 3	Estándar 4	Estándar 5
<b>Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, Ti, V, Zn, Al, Ba, B, Na.</b>	0.01	0.1	0.4	1	5
<b>K</b>	0.1	1	4	10	50
<b>Si</b>	0.05	0.5	2	5	25
<b>Ag</b>	0.005	0.05	0.2	0.5	2.5

**Tabla 6. Estándares de calibración para la curva a puntos bajos.**

Elementos	Concentración [ppb]			
	Estándar 6	Estándar 7	Estándar 8	Estándar 9
<b>Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Ta, Ti, W, Zr.</b>	0.4	1	10	100

### 3.9.3. Optimización del equipo

Este proceso se realizó ajustando las condiciones del equipo mediante su software, realizando el Daily Performance Check, alineando la antorcha y ajustando los lentes.

#### 3.9.3.1. Daily Performance Check

Esta optimización se realiza analizando la solución Daily (**Tabla 4**). En esta prueba se verifica la sensibilidad del equipo en el intervalo de trabajo, para ello se analizan tres masas diferentes de acuerdo a su tamaño: baja, media y alta. El resultado permite evaluar si el sistema de detección, la alineación de la antorcha y el nebulizador están configurados correctamente. Se debe verificar si existe ruido de fondo midiendo masas que ningún elemento posee. Finalmente se verifica si el flujo del nebulizador es adecuado cuantificando óxidos de cerio. Los criterios de aceptación para esta prueba se muestran en la **Tabla 7**.

**Tabla 7. Criterios para el Daily Performance Check.**

No	Analito	Criterio	Objetivo
1	Be 9.0122	>	2000
2	Mg 23.985	>	15000
3	In 114.904	>	40000
4	U 238.05	>	30000
5	Ruido de Fondo 220	≤	1
6	CeO 155.9/Ce 139.905	≤	0.025
7	Ce++ 69.9527/Ce 139.905	≤	0.03

#### 3.9.3.2. Alineación de la antorcha.

La alineación de la antorcha se realizó manualmente, midiendo el estándar Daily entre cada alineación. El objetivo de este paso es situar la antorcha en una posición donde la cantidad de iones que pasan por el orificio del cono *Sampler* sea la máxima posible.

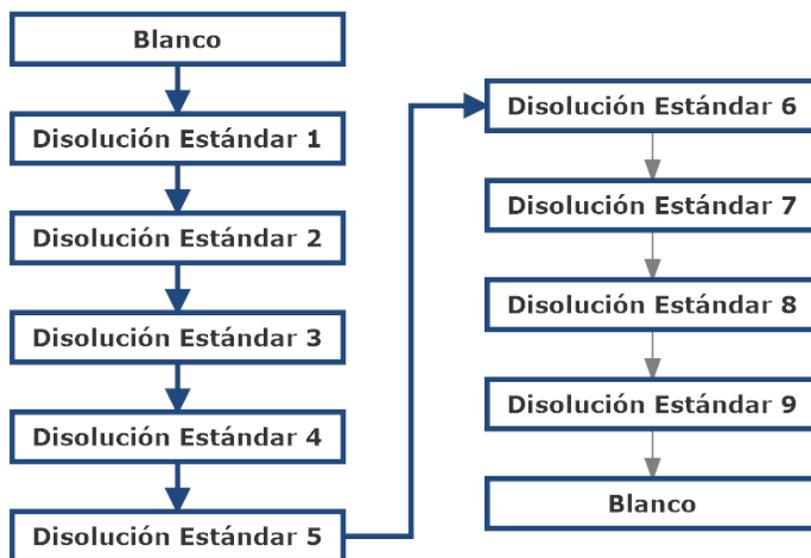
### 3.9.4. Calibración y análisis.

Los extractos de muestras, blancos y materiales de referencia fueron analizados con un equipo ICP-MS ELAN® DRCE de PerkinElmer. Las condiciones de trabajo del equipo se resumen en la **Tabla 8**

**Tabla 8. Condiciones de trabajo del equipo de ICP-MS.**

Condiciones	Valores
Flujo de Ar para plasma	18 L/min
Flujo de Ar para gas auxiliar	1.2 L/min
Flujo de Ar para nebulizar	0.87 L/min
Potencia	1600 W
Flujo de bomba peristáltica	1 mL/min
Voltaje del deflector	-8.5

Se diseñó un método instrumental indicando los elementos e isótopos a analizar (**Tabla 9**), las concentraciones de los mismos en los estándares de calibración (**Tablas 5 y 6**) y el tiempo de análisis de cada muestra. Posteriormente se llevó a cabo la calibración del equipo tal y como se indica en el esquema de la **figura 5**



**Figura 4: Procedimiento de calibración**

**Tabla 9. Elementos e isótopos analizados.**

<b>Elemento</b>	<b>Isótopo</b>	<b>Elemento</b>	<b>Isótopo</b>	<b>Elemento</b>	<b>Isótopo</b>
<b>Ag</b>	107	<b>Ir</b>	193	<b>S</b>	32
<b>Al</b>	27	<b>K</b>	39	<b>Sb</b>	121
<b>As</b>	75	<b>La</b>	139	<b>Sc</b>	45
<b>Au</b>	197	<b>Li</b>	7	<b>Si</b>	28
<b>B</b>	11	<b>Lu</b>	175	<b>Sm</b>	152
<b>Ba</b>	138	<b>Mg</b>	24	<b>Sn</b>	118
<b>Be</b>	9	<b>Mn</b>	55	<b>Sr</b>	88
<b>Ca</b>	43	<b>Mo</b>	98	<b>Ta</b>	181
<b>Cd</b>	111	<b>Na</b>	23	<b>Tb</b>	159
<b>Ce</b>	140	<b>Nb</b>	93	<b>Th</b>	232
<b>Co</b>	59	<b>Nd</b>	142	<b>Ti</b>	47
<b>Cr</b>	52	<b>Ni</b>	60	<b>Tl</b>	205
<b>Cu</b>	63	<b>P</b>	31	<b>Tm</b>	169
<b>Dy</b>	164	<b>Pb</b>	208	<b>V</b>	51
<b>Er</b>	166	<b>Pd</b>	106	<b>W</b>	184
<b>Eu</b>	153	<b>Pr</b>	141	<b>Y</b>	89
<b>Fe</b>	57	<b>Pt</b>	195	<b>Yb</b>	174
<b>Gd</b>	158	<b>Re</b>	187	<b>Zn</b>	66
<b>Hf</b>	180	<b>Rh</b>	103	<b>Zr</b>	90
<b>Ho</b>	165	<b>Ru</b>	102		

Tras la calibración del equipo se procedió a llevar a cabo el análisis de las muestras, así como los blancos de filtros, reactivos y los controles de calidad. Cada 20 muestras se llevó a cabo la medición de un estándar de calibración intermedio para verificar la validez de la curva de calibración, si la diferencia de los valores obtenidos del estándar era mayor al 10% se llevaban a cabo las correcciones necesarias sobre los resultados obtenidos.

### **3.10. Metodología de Cálculos**

#### **3.10.1. Límites de detección y cuantificación**

Los límites de detección y cuantificación del método se calcularon en dos sistemas de unidades; primero, para llevar a cabo la discriminación de los resultados de las muestras, se calcularon los límites en la misma concentración que la curva de

calibración [ $\text{mg L}^{-1}$ ]. Para comparar los resultados de este estudio con otros estudios reportados, se calcularon los límites en unidades de ( $\text{mg filtro}^{-1}$ ).

Los límites se calcularon de acuerdo a lo establecido por el CENAM como el valor promedio de la concentración del elemento E en los extractos de los blancos (en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) más tres veces la desviación estándar de los mismos valores (CENAM & EURACHEM, 2005). Para el caso de los límites de cuantificación se empleó la convención del promedio más diez veces la desviación estándar del resultado de los blancos. Las ecuaciones 5 y 6 ilustran el método de cálculo empleado en los cálculos para los límites en unidades de la curva de calibración.

Ecuación 5:

$$LDI_E = \bar{X}_E^0 + 3 \cdot DS_E^0$$

Ecuación 6:

$$LCI_E = \bar{X}_E^0 + 10 \cdot DS_E^0$$

Donde:

$LDI_E$ : Límite de detección del elemento E [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

$LCI_E$ : Límite de cuantificación instrumental del elemento E [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

$\bar{X}_E^0$ : Promedio de la concentración del elemento E [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

$DS_E^0$ : Desviación estándar de la concentración del elemento E [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

Para evaluar la capacidad de detección del método sobre los filtros, se determinaron los límites de detección y cuantificación de cada elemento sobre los dos tipos de filtros empleados en el muestreo. Para ello se modificaron las ecuaciones 5 y 6 en la forma de las ecuaciones 7 y 8.

Ecuación 7:

$$LDF_E = \frac{\sum_{i=1}^n X_E^0 \cdot V^0 \cdot 1000}{n} + 3 \cdot S_E^0$$

Ecuación 8:

$$LCF_E = \frac{\sum_{i=1}^n X_E^0 \cdot V^0 \cdot 1000}{n} + 10 \cdot S_E^0$$

Donde:

$LDF_E$ : Límite de detección del elemento E en el filtro [ $\mu\text{g}/\text{filtro}$ ]

$LCF_E$ : Límite de cuantificación del elemento E en el filtro [ $\mu\text{g}/\text{filtro}$ ]

$X_E^0$ : Concentración del elemento E en los extractos de los blancos [ $\text{mg}/\text{L}$ ]

$V^0$ : Volumen del extracto de los blancos [ $\text{L}$ ]

$n$ : Número de blancos extraídos

1000: Factor de conversión  $\mu\text{g}/\text{mg}$

$S_E^0$ : Desviación estándar de los resultados del producto  $X_E^0 \cdot V^0 \cdot 1000$  [ $\mu\text{g}/\text{filtro}$ ]

### 3.10.2. Corrección con blancos y controles de calidad

Durante cada proceso se llevó a cabo la preparación de blancos de agua desionizada de extracción, cada uno de ellos de volumen similar al de los extractos finales. Estos controles, fueron analizados y se calculó un factor de corrección para cada lote de filtros analizado, el protocolo de cálculo se describe en la ecuación 9.

Ecuación 9:

$$G = \bar{B}_L + \bar{B}_C + \bar{Q}_C + \bar{Q}_E + \bar{Q}_F + \bar{Q}_T$$

Donde:

$G$ : Factor de corrección del elemento E en la muestra [ $\text{mg}/\text{L}$ ]

$\bar{B}_L$ : Concentración del elemento E en los blancos del lote de filtros [ $\text{mg}/\text{L}$ ]

$\bar{B}_C$ : Concentración del elemento E en los blancos de campo [ $\text{mg}/\text{L}$ ]

$\bar{Q}_C$ : Concentración del elemento E en los controles de cortado [ $\text{mg}/\text{L}$ ]

$\bar{Q}_E$ : Concentración del elemento E en los controles de extracción [mg/L]

$\bar{Q}_F$ : Concentración del elemento E en los controles de filtrado [mg/L]

$\bar{Q}_T$ : Concentración del elemento E en los controles de transferencia [mg/L]

La corrección de los valores obtenidos se realizó de la siguiente forma:

Ecuación 10:

$$C_c = C - G$$

Donde:

$C_c$ : Concentración corregida del elemento E en la muestra [mg/L]

$C$ : Concentración determinada del elemento E en la muestra [mg/L]

$G$ : Factor de corrección del elemento E en los filtros [mg/L]

### 3.10.3. Eficiencia del método empleado

La eficiencia del método se evaluó de acuerdo al porcentaje de recuperación (%R) de los materiales de referencia NIST 2783 y NIST 1648 sometidos al proceso de extracción descrito en la metodología.

El cálculo del porcentaje de recuperación se realizó de acuerdo a lo establecido por la guía de validación del CENAM, como se indica en la ecuación 11, llevando a cabo las modificaciones necesarias de acuerdo a la metodología de análisis del material de referencia (CENAM & EURACHEM, 2005).

Ecuación 11:

$$\%R = \frac{\text{Valor Obtenido}}{\text{Valor Certificado}} \cdot 100\%$$

*Material de Referencia 1: NIST 2783: Air Particulate on Filter Media*

Los resultados obtenidos de las mediciones con el ICP-MS se trataron de acuerdo a la ecuación 12, el cálculo se realizó únicamente para los elementos especificados por el proveedor.

Ecuación 12:

$$\%R_E = \frac{(X_E - \bar{B}_E) \cdot V_E \cdot 10^6}{F_E^R} \cdot 100\%$$

Donde:

- $X_E$ : Concentración del elemento E en el filtro certificado [mg/L].
- $\bar{B}_E$ : Promedio de concentración del elemento E en los blancos certificados 1 y 2 [mg/L].
- $V_E$ : Volumen del extracto de los filtros [L]
- $F_E^R$ : Valor certificado del elemento E en el filtro [ng]
- $10^6$ : Factor de conversión ng/mg

*Material de Referencia 2: NIST 1648: Urban Particulate Matter*

Los elementos certificados se encontraban divididos en dos grupos de acuerdo a sus unidades de concentración. La ecuación 13 describe el protocolo de cálculo para los elementos certificados como %m/m, la ecuación 14, para los elementos certificados como mg/kg.

Ecuación 13:

$$\%R_E = \left( \frac{X_E \cdot V_E}{U_E^R \cdot 1000} \cdot 100\% \right) \cdot \frac{1}{M_E^R} \cdot 100\%$$

Donde:

- $X_E$ : Concentración del elemento E en el filtro certificado [mg/L].

- $V_E$ : Volumen del extracto de los filtros [L]
- $U_E^R$ : Masa pesada del material certificado [g]
- $M_E^R$ : %m/m certificado del elemento E en el material de referencia.
- 1000: Factor de conversión mg/g

Ecuación 14:

$$\%R_E = \frac{X_E \cdot V_E \cdot 1000}{M_E^R \cdot U_E^R} \cdot 100\%$$

Donde:

- $X_E$ : Concentración del elemento E en el filtro certificado [mg/L].
- $V_E$ : Volumen del extracto de los filtros [L]
- $U_E^R$ : Masa pesada del material certificado [g]
- $M_E^R$ : Valor certificado del elemento E en el material de referencia [mg/kg].
- 1000: Factor de conversión g/kg

### 3.10.4. Evaluación de los controles de Calidad

Para evaluar el nivel de contaminación de los controles de calidad establecidos a lo largo del proceso de extracción se empleó la ecuación 15:

Ecuación 15:

$$\%D = 100 \cdot \frac{Q - B}{B}$$

Donde:

$B$ : Concentración del elemento E en los blancos de disolvente [mg/L]

$Q$ : Concentración del elemento E en el control evaluado [mg/L]

Cuando los valores del elemento E en el blanco eran inferiores al límite de detección se calculaba como 0.

### 3.10.5. Concentración atmosférica

Para calcular la concentración de cada elemento a nivel de filtro y a nivel atmosférico se emplearon las ecuaciones 16 y 17, la primera para calcular a nivel de filtros y la segunda a nivel atmosférico.

Ecuación 16:

$$C_f = \frac{C_c \cdot V_{ext} \cdot A_T}{A_E}$$

Donde:

$C_c$ : Concentración corregida del elemento E en la muestra [mg/L]

$V_{ext}$ : Volumen del extracto [L]

$A_T$ : Área total del filtro [cm<sup>2</sup>]

$A_E$ : Área del filtro sometida a extracción [cm<sup>2</sup>]

$C_f$ : Concentración atmosférica del elemento E [µg/m<sup>3</sup>]

Ecuación 17:

$$C_{atm} = \frac{C_c \cdot V_{ext} \cdot A_T \cdot 1000 \frac{\mu g}{mg}}{A_E \cdot V_m}$$

Donde:

$C_c$ : Concentración corregida del elemento E en la muestra [mg/L]

$V_{ext}$ : Volumen del extracto [L]

$A_T$ : Área total del filtro [cm<sup>2</sup>]

$A_E$ : Área del filtro sometida a extracción [cm<sup>2</sup>]

$V_m$ : Volumen de aire muestreado [m<sup>3</sup>]

$C_{atm}$ : Concentración atmosférica del elemento E [µg/m<sup>3</sup>]

## 4. Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el proyecto de trabajo, iniciando con los resultados de las pruebas de validación del método.

### 4.1. Calibración y linealidad

La linealidad se evaluó empleando el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) las curvas de calibración. Las figuras 5 y 6 muestran dos ejemplos de curvas de calibración a altas concentraciones, las figuras 7 y 8 ilustran dos ejemplos de curvas de calibración a bajas concentraciones.

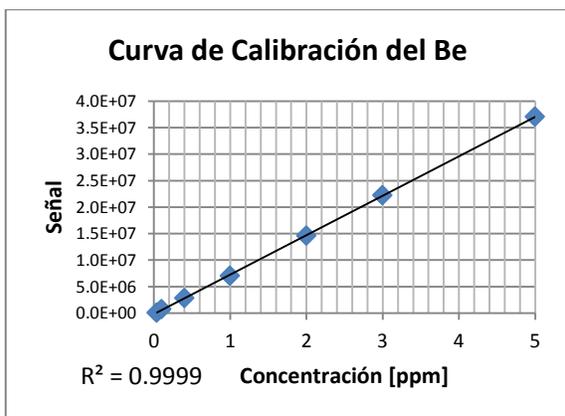


Figura 5: Curva de calibración del Be.

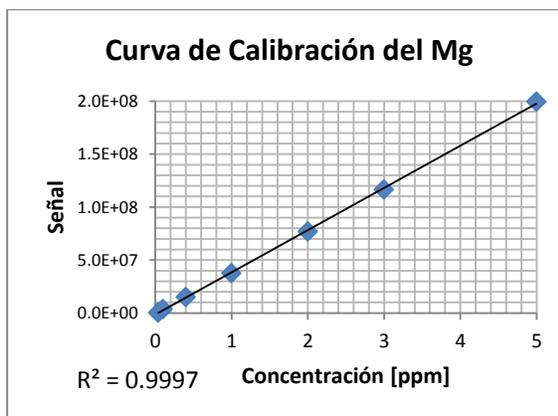


Figura 6: Curva de calibración del Mg

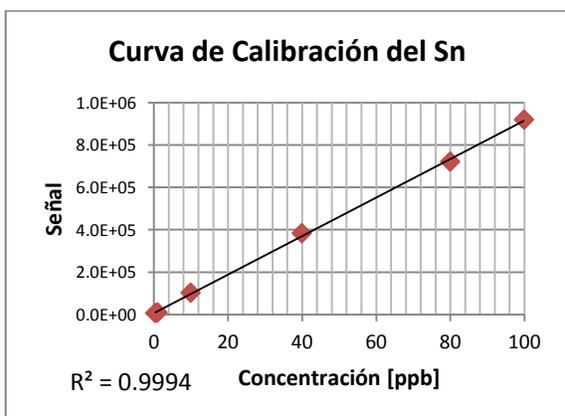


Figura 7: Curva de calibración del Sn

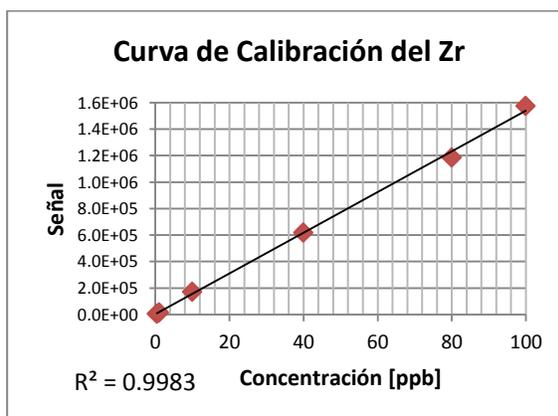


Figura 8: Curva de calibración del Zr.

La **Tabla 10** resume los resultados de  $R^2$  obtenidos para los elementos en concentraciones bajas y la **Tabla 11** presenta el resumen de los resultados para los elementos en concentraciones altas, se incluyen además las pendientes obtenidas de las curvas de calibración. Como puede observarse, la mayoría de los elementos presentaron un coeficiente de correlación muy cercano a 1, mayor a 0.99, haciendo de las curvas de calibración obtenidas las adecuadas para trabajar, y mostrando que existe linealidad en el intervalo de trabajo. Para los fines de este proyecto se considera una  $r \geq 0.99$  aceptable para trabajar.

**Tabla 10. Coeficientes de correlación y pendientes para los elementos de puntos bajos.**

<b>Elemento</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Pendiente</b>	<b>Elemento</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Pendiente</b>
<b>Au</b>	0.99995	584097	<b>Pt</b>	0.99998	346644
<b>Ce</b>	0.99997	3918164	<b>Re</b>	0.99998	1042345
<b>Dy</b>	0.99997	906782	<b>Rh</b>	1.00000	4888063
<b>Er</b>	0.99997	969520	<b>Ru</b>	0.99998	1986799
<b>Eu</b>	0.99996	1799735	<b>S</b>	0.16167	39663039
<b>Gd</b>	0.99996	872967	<b>Sc</b>	0.99947	2085812
<b>Hf</b>	0.99990	886450	<b>Sm</b>	0.99996	1019303
<b>Ho</b>	0.99998	2960223	<b>Sn</b>	0.99943	1293330
<b>Ir</b>	0.99994	917560	<b>Ta</b>	0.99952	1924405
<b>La</b>	0.99998	4130078	<b>Tb</b>	0.99997	3217721
<b>Lu</b>	0.99998	2510819	<b>Th</b>	0.99973	648334
<b>Nb</b>	0.99993	4336874	<b>Tm</b>	0.99998	2831194
<b>Nd</b>	0.99996	1073788	<b>W</b>	0.99984	545723
<b>P</b>	0.99077	45101	<b>Y</b>	0.99999	6098345
<b>Pd</b>	0.99996	1215280	<b>Yb</b>	0.99997	858910
<b>Pr</b>	0.99996	4250391	<b>Zr</b>	0.99829	2613004

El único elemento con valor inadecuado de “ $R^2$ ”, fue el azufre, cuyos resultados indican una pobre linealidad en el intervalo de calibración; haciendo así el método de análisis inadecuado para la determinación de azufre en este intervalo, por este motivo los resultados del azufre serán omitidos en el resto del tratamiento de resultados, pues no son confiables.

**Tabla 11. Coeficientes de correlación y pendientes para los elementos de puntos altos.**

Elemento	R <sup>2</sup>	Pendiente	Elemento	R <sup>2</sup>	Pendiente
<b>Ag</b>	0.99931	724929	<b>Mg</b>	0.99972	124845
<b>Al</b>	0.99799	226329	<b>Mn</b>	0.99932	2128957
<b>As</b>	0.99888	438483	<b>Mo</b>	0.99958	959445
<b>B</b>	0.99929	10879	<b>Na</b>	0.99917	169947
<b>Ba</b>	0.99970	2430822	<b>Ni</b>	0.99863	425391
<b>Be</b>	0.99991	7494	<b>Pb</b>	0.99742	387467
<b>Ca</b>	0.99928	4414	<b>Sb</b>	0.99960	1210150
<b>Cd</b>	0.99903	463268	<b>Si</b>	0.99721	633230
<b>Co</b>	0.99900	1942615	<b>Sr</b>	0.99963	3920687
<b>Cr</b>	0.99899	1365606	<b>Ti</b>	0.99964	124873
<b>Cu</b>	0.99796	946061	<b>Tl</b>	0.99910	871265
<b>Fe</b>	0.99895	54473	<b>V</b>	0.99918	1665046
<b>K</b>	0.99957	8616939	<b>Zn</b>	0.99815	340912
<b>Li</b>	0.99921	9672			

#### 4.2. Límites de detección y Límites de cuantificación.

Los resultados obtenidos de los cálculos para los filtros de medio volumen se muestran en las **Tablas 21 y 23** en el Anexo final, los resultados para los filtros de alto volumen se encuentran en las **Tablas 22 y 24**.

Los límites de detección y cuantificación calculados difieren para cada elemento, en el caso de los filtros de medio volumen los límites más altos obtenidos corresponden al silicio con LD de 1.24 mg/L y LC de 3.25 mg/L, el resto de los elementos presenta límites inferiores a 1 mg/L alcanzándose valores de hasta  $2 \times 10^{-6}$  mg/L.

Para el caso de los filtros de alto volumen los límites fueron más altos; además, para varios elementos los límites superaron el valor de 1 mg/L, siendo el bario, el sodio y el potasio los elementos con los límites más altos. En estos filtros los límites de detección más bajos fueron cercanos a  $2 \times 10^{-5}$ .

Debido a la transformación matemática, realizada para calcular los límites de detección y cuantificación a nivel de filtro, la relación de todos los valores se mantuvo constante en ambos tipos de filtros. Para los límites de los filtros de medio volumen, el silicio fue el elemento con los valores más altos, LD 31.1 mg/Filtro y LC 81.2 mg/Filtro. Los límites de detección y cuantificación más bajos corresponden al rodio y al europio, con LD  $4.4 \times 10^{-5}$  mg/Filtro y  $1.3 \times 10^{-4}$  LC mg/Filtro. Los filtros de alto volumen mantuvieron al potasio bario y sodio como los elementos con los límites más altos, siendo el potasio con LC 37.6 mg/Filtro y LD 75 mg/Filtro el elemento con los mayores límites calculados, y el rutenio, LC  $5.8 \times 10^{-6}$  mg/Filtro y LD  $9.9 \times 10^{-6}$  mg/Filtro, el elemento con los límites más bajos.

Estos resultados muestran que empleando ambos tipos de filtros es posible llegar a detectar elementos en concentraciones bajas en los extractos y, por tanto, en los filtros y en la atmósfera, así pues, son preferibles los filtros de medio volumen por presentar los límites de detección y cuantificación más bajos.

Sin embargo, una comparación realizada entre los límites de detección de nuestro método y los calculados en otros estudios (**Tabla 12**) muestran que los límites obtenidos en este proyecto son elevados. Este estudio realizado por Rasmussen *et al* en el 2006 obtuvo límites de detección y cuantificación considerablemente más bajos empleando la técnica de ICP-MS para analizar filtros de PTFE similares a los empleados en este estudio (37 mm de diámetro con anillo soporte contra 47 mm de diámetro con anillo soporte). Si bien esta comparación puede interpretarse de forma negativa hacia los resultados obtenidos, las diferencias entre el tamaño de los filtros, la marca de los mismos y las condiciones de extracción y análisis impiden realizar una comparación adecuada. Ahora bien, estos resultados también indican que mediante un proceso de optimización de los diferentes pasos de preparación y análisis de las muestras es posible llegar a obtener límites de detección y cuantificación más bajos.

**Tabla 12. Comparación de los límites de detección y cuantificación de filtros PTFE para PM<sub>2.5</sub>.**

Elemento	Resultados experimentales		Resultados reportados <sup>[1]</sup>	
	LOD [ng/filtro]	LOQ [ng/filtro]	LOD [ng/filtro]	LOQ [ng/filtro]
<b>Cd</b>	19	58	0.2	0.7
<b>As</b>	2.8×10 <sup>3</sup>	4×10 <sup>3</sup>	0.6	2.0
<b>Mn</b>	31	54	0.8	2.7
<b>Pb</b>	14	27	2	7
<b>Ni</b>	8.8	18	2	7
<b>Zn</b>	1.5×10 <sup>3</sup>	4.2 ×10 <sup>3</sup>	3	10
<b>Cr</b>	700	1 ×10 <sup>3</sup>	3	10
<b>Al</b>	3.7 ×10 <sup>3</sup>	6.2 ×10 <sup>3</sup>	20	67

[1] Reportados por (Rasmussen, Wheeler, Hassan, Filiatreault, & Lanouette, 2007)

#### 4.3. Controles de calidad

Los resultados de los blancos preparados permiten determinar la presencia de fuentes de contaminación que pudieron afectar las muestras durante su preparación o durante su posterior análisis. Los blancos de reactivos de agua y la mezcla de ácidos fueron los primeros en ser analizados, sirviendo estos como blancos “limpios”. Los resultados bajo el límite de detección fueron eliminados durante el tratamiento de resultados de todas las pruebas realizadas.

**Tabla 13. Resultados del análisis del agua desionizada Fermont®.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]
<b>K</b>	0.042	<b>Fe</b>	0.010	<b>Pb</b>	1.22×10 <sup>-4</sup>
<b>Ba</b>	8.50×10 <sup>-6</sup>	<b>Li</b>	3.27×10 <sup>-4</sup>	<b>Sr</b>	5.40×10 <sup>-5</sup>
<b>Na</b>	0.057	<b>Mg</b>	1.22×10 <sup>-3</sup>	<b>P</b>	0.0845
<b>Ag</b>	1.80×10 <sup>-5</sup>	<b>Mn</b>	3.09×10 <sup>-4</sup>	<b>W</b>	1.33×10 <sup>-6</sup>
<b>Be</b>	1.63×10 <sup>-5</sup>	<b>Mo</b>	1.43×10 <sup>-5</sup>	<b>Ir</b>	4.33×10 <sup>-6</sup>
<b>Co</b>	5.67×10 <sup>-6</sup>	<b>Ni</b>	6.05×10 <sup>-5</sup>	<b>Pd</b>	6.67×10 <sup>-7</sup>

Los resultados de los blancos de agua desionizada (Tablas 13 y 14) muestran una baja concentración en los elementos detectados -la mayoría de los elementos se encontraban bajo el límite de detección-, indicando una baja contaminación de los

disolventes. A partir de estos resultados pudimos afirmar que los disolventes empleados durante el proyecto eran adecuados para su uso durante el resto de la metodología.

**Tabla 14. Resultados del análisis del agua desionizada en el laboratorio.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]
<b>K</b>	$2.63 \times 10^{-2}$	<b>Fe</b>	$5.34 \times 10^{-3}$	<b>W</b>	$6.00 \times 10^{-6}$
<b>Ba</b>	$3.13 \times 10^{-5}$	<b>Li</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	<b>Ir</b>	$1.54 \times 10^{-5}$
<b>Na</b>	$2.52 \times 10^{-3}$	<b>Mg</b>	$5.57 \times 10^{-4}$	<b>Pd</b>	$1.50 \times 10^{-6}$
<b>Ag</b>	$4.08 \times 10^{-5}$	<b>Mo</b>	$1.14 \times 10^{-4}$	<b>Dy</b>	$1.00 \times 10^{-6}$
<b>Be</b>	$1.26 \times 10^{-5}$	<b>Ni</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	<b>Nd</b>	$1.00 \times 10^{-6}$
<b>Co</b>	$4.80 \times 10^{-6}$	<b>Pb</b>	$8.33 \times 10^{-6}$	<b>Th</b>	$1.00 \times 10^{-6}$
<b>Cu</b>	$1.69 \times 10^{-4}$	<b>Sr</b>	$2.24 \times 10^{-5}$		

Para determinar la diferencia existente entre los valores de los blancos de cortado se empleó la ecuación 13 de la sección de la metodología. Los resultados de estos cálculos se reportan en las **Tablas 25-29** en el Anexo. En los casos donde el valor de los blancos fue inferior al límite de detección los cálculos se realizaron asignándoles el valor de 0 lo cual resulta en  $\%D = \frac{x}{0}$ , estos elementos se reportan como ND. Cuando los resultados de los controles fueron inferiores al valor de los blancos de disolvente,  $\%D < 0$ , los elementos se reportaron como IN.

#### 4.3.1. Controles de cortado

El cortado de los filtros fue el primer paso del tratamiento de las muestras después del muestreo y transporte; los resultados de los controles de calidad implementados se resumen en la **Tabla 25**

Algunos de los resultados fueron superiores a los determinados en los blancos, indicando así que hubo contaminación durante el cortado de los filtros. Además, se cuantificaron elementos que en los blancos se encontraron en concentraciones inferiores al límite de detección, lo que también indica que hubo contaminación del disolvente control.

El origen de estos contaminantes se atribuye los vapores generados por otras muestras y/o los equipos en el laboratorio, el cual es un laboratorio de análisis y de formación donde las actividades son continuas y abundantes, especialmente durante el período que ocupó el cortado de las muestras. Debido a la alta actividad y diversidad en las muestras externas e internas analizadas en el laboratorio es imposible determinar una fuente específica de los elementos contaminantes. Cabe mencionar que este paso fue el más largo de todos durante la preparación y extracción de muestras, de modo que el tiempo de exposición del disolvente control puede considerarse como un factor importante en la cantidad de contaminantes detectados.

#### **4.3.2. Controles de extracción**

La extracción fue el segundo paso del tratamiento de muestras. Se utilizaron el agua desionizada Fermont® y el agua destilada en el laboratorio como controles durante el proceso de extracción. Los resultados se resumen en las **Tablas 26 y 27** (Anexo). La **Tabla 26** muestra los resultados con agua Fermont® como disolvente control y la **Tabla 27** resume los resultados obtenidos del control con agua destilada y desionizada en el laboratorio.

Los resultados del análisis de los controles del agua desionizada Femron® y el agua de laboratorio indican que, a pesar de las precauciones tomadas, existió contaminación durante el proceso de extracción de los filtros. En la mayoría de los casos el grado de contaminación es bajo, pero en algunos como el bario (**Tabla 26**), níquel y plomo (**Tabla 27**) es demasiado elevado al compararse con el blanco de disolventes. Al igual que en el control del cortado, los contaminantes en su mayoría son metales y su fuente más cercana son los vapores emitidos en el laboratorio de análisis de metales, sitio en el cual se llevó a cabo la extracción. Para disminuir la contaminación de las muestras es necesario realizar este paso en un ambiente lo más aislado posible. Esta recomendación es también útil para el resto de los pasos mencionados, especialmente el paso de cortado.

#### 4.3.3. Controles de transferencia

Durante este paso la contaminación fue baja, en comparación con los otros pasos de la preparación de las muestras, encontrándose la mayor contaminación sobre el níquel. La razón de la baja contaminación de este control es la velocidad a la cual se llevó a cabo la transferencia de extractos.

#### 4.3.4. Controles de filtrado

En el caso del filtrado, los controles de calidad mostraron la menor contaminación de los cuatro grupos de controles, estos resultados se resumen en la **Tabla 29** (Anexo). Al igual que el paso de transferencia, el proceso fue realizado rápidamente, el elemento con mayor concentración es el paladio.

#### 4.3.5. Blancos de la RAMA

Los blancos de 47 mm preparados por la RAMA produjeron resultados diferentes para cada lote de blancos, motivo por el cual la corrección de los resultados de los blancos de 47 mm fue llevada a cabo por lote, la **Tabla 30** contiene los resultados del Lote 4036, la **Tabla 31** contiene los resultados del lote 2014. En la **Tabla 32** se resumen los resultados de los blancos de fibra de vidrio (Anexo)

Los resultados de los filtros de 47 mm muestran que el lote 4036 tiene una presencia de elementos mucho mayor que los filtros del lote 2014. El lote 4036 alcanza concentraciones fuera del intervalo de trabajo, como en el caso del silicio. Otros elementos en concentraciones relativamente altas al resto son K, Na, V, P, B, Al y Fe. El resto de las concentraciones detectadas oscila en el intervalo de 7 ppm a  $1 \times 10^{-4}$  ppm. Por otro lado, la máxima concentración detectada en el lote 2014 fue de 0.27, correspondiente al calcio.

Esta diferencia entre los resultados de ambos lotes de filtros se pueden atribuir a dos causas, la primera es que los filtros de ambos lotes hayan sido expuestos a condiciones extremadamente diferentes en su manejo lo que propiciaron la contaminación del primer lote pero no la del segundo lote. La segunda causa posible es una diferencia en el proceso de fabricación de ambos lotes. La última causa indica un posible problema de control de calidad por parte de la empresa proveedora de los filtros; sin embargo esta causa es la más probable debido a la consistencia existente entre los resultados obtenidos de los filtros de un mismo lote, dicha consistencia permitió llevar a cabo la corrección de los resultados de las muestras de una forma más adecuada.

Aun así, estas observaciones hacen presente la importancia de llevar a cabo controles de calidad durante el análisis con las muestras ambientales y hacen ver la necesidad de ser cuidadoso al seleccionar los filtros a emplear.

Los resultados de los filtros de fibra de vidrio mostraron una gran concentración de ciertos elementos en los blancos, detectándose una presencia elevada de boro, potasio, zinc y sodio, cuyo origen podemos atribuir a la fabricación de estos filtros; el elemento con en concentración más baja fue el iridio,  $4.8 \times 10^{-6}$  mg/L. Estos resultados fueron considerados al momento de llevar a cabo la corrección de resultados como se indica en la sección de la metodología.

#### **4.3.6. Blancos de campo**

Debido a los resultados obtenidos con los blancos de filtros de la RAMA, el lote de los filtros de campo fue un factor importante a considerar durante el análisis de resultados. Las **Tablas 33 y 34** (Anexo) contienen el promedio de las concentraciones de los blancos de campo de acuerdo al lote que corresponden.

Como puede apreciarse, al igual que en los blancos de filtros de la RAMA, las concentraciones detectadas en los extractos del lote 4036 fueron superiores a las correspondientes al lote 2014. Esto puede ser causa de una diferencia significativa

de los contaminantes a los que los diferentes filtros estuvieron expuestos durante su transporte como blancos de campo, sin embargo, debido al precedente, la causa principal de esta diferencia es la contaminación intrínseca del lote 4036.

Comparando las concentraciones detectadas en los blancos de campo con las concentraciones de los blancos de la RAMA se pueden observar que para 33 de los 58 elementos reportados las concentraciones detectadas en los extractos parecen disminuir en los blancos de campo, un resultado diferente a lo esperado; esto se puede deber a dos causas, la primera es una fuente de contaminación no detectada en los laboratorios de la RAMA, la segunda, que los contaminantes intrínsecos de los filtros sean compuestos volátiles que se liberaran a la atmósfera durante el recorrido de los blancos, sin embargo no fue posible probar ninguna de estas hipótesis durante el presente proyecto.

En los filtros del lote 2014 (**Tabla 34**) se encontraron elementos cuya concentración disminuía en los filtros de campo, sin embargo, el número de casos fue menor al número de casos del lote 4036 (17 casos contra 33). A pesar de ello y al igual que en el caso del lote 4036, las causas fueron imposibles de determinar.

#### **4.4. Eficiencia del método empleado**

La eficiencia del método se evaluó como el porcentaje de recuperación (%R) de los materiales de referencia NIST 2783 y NIST 1648 sometidos al proceso de extracción, tal como se describe en la metodología. El cálculo del porcentaje de recuperación se realizó de acuerdo a lo establecido por la guía de validación del CENAM, como se indica en las ecuaciones 4 y 11, llevando a cabo las modificaciones necesarias de acuerdo a la metodología de análisis del material de referencia.

*Material de Referencia 1: NIST 2783: Air Particulate on filter media*

Los resultados obtenidos de los cálculos se muestran en la **Tabla 15**. Es importante mencionar que para este proyecto se considera un %R superior al 80% como bueno.

**Tabla 15. Recobro de los elementos presentes en el NIST 2783.**

<b>Elemento</b>	<b>Valor certificado (ng/filtro)</b>	<b>Valor Experimental (ng/filtro)</b>	<b>Recobro (%)</b>
<b>K</b>	5280	1022	19
<b>Al</b>	23210	7548	33
<b>Ba</b>	335	190	57
<b>Ca</b>	13200	7161	54
<b>Co</b>	7.7	6.4	83
<b>Cr</b>	135	127	94
<b>Cu</b>	404	368	91
<b>Fe</b>	26500	24822	94
<b>Mg</b>	8620	5018	58
<b>Mn</b>	320	267	83
<b>Ni</b>	68	116	171
<b>Pb</b>	317	213	67
<b>Sb</b>	71.8	59.6	83
<b>Ti</b>	1490	217	15
<b>V</b>	48.5	332.9	686
<b>Zn</b>	1790	1376	77

*Material de Referencia 2: NIST 1648: Urban Particulate Matter*

De acuerdo con la información del certificado del material, los elementos certificados se encontraban divididos en dos grupos, de acuerdo a las unidades de concentración, las **Tablas 16 y 17** resumen los resultados de la recuperación para este material de referencia. Los cálculos se realizaron empleando las ecuaciones 13 y 14 explicadas en la sección de metodología.

**Tabla 16. Recobro de los elementos presentes en el NIST 1648 (% m/m).**

<b>Elemento</b>	<b>Valor Certificado [%m/m]</b>	<b>Valor Obtenido [%m/m]</b>	<b>%R</b>
<b>K</b>	1.05	0.67	64
<b>Al</b>	3.42	1.65	48
<b>Na</b>	0.425	0.35	81
<b>Fe</b>	3.91	3.11	80
<b>Pb</b>	0.655	0.43	65
<b>Zn</b>	0.476	0.46	96

**Tabla 17. Recobro de los elementos presentes en el NIST 1648 (mg/Kg).**

<b>Elemento</b>	<b>Valor Certificado [mg/Kg]</b>	<b>Valor Obtenido [mg/Kg]</b>	<b>%R</b>
<b>As</b>	115	90	78
<b>Cd</b>	75	54	71
<b>Cr</b>	403	102	25
<b>Cu</b>	609	661	109
<b>Mn</b>	786	894	114
<b>Ni</b>	82	74	90
<b>V</b>	127	240	189

La eficiencia de la extracción del método prueba ser adecuada para algunos elementos e inadecuada para otros, en el caso de partículas atmosféricas en filtro el potasio, aluminio y titanio el porcentaje de recuperación fue muy bajo, indicando una fuerte unión entre estos elementos y la matriz del filtro, así como un inadecuado proceso de extracción. Para otros elementos, como el caso del bario, calcio, magnesio y zinc la eficiencia fue mucho mayor pero aun así baja. Los porcentajes de recuperación más cercanos a 100% fueron los del cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso y antimonio.

Para los valores que excedieron el 100%, níquel y vanadio, la dos posibles causas son: una contaminación del material durante el proceso de extracción o la presencia de una interferencia en el equipo que genere valores falso positivos, siendo la segunda la más probable, debido a que los controles establecidos

durante el trayecto del trabajo no mostraron alguna contaminación apreciable (**Tablas 25-29** en el Anexo).

Para el segundo material de referencia la eficiencia del método varió para cada uno de los elementos certificados, el Cr fue el elemento con el menor porcentaje de extracción, 25%, un valor contrastante con el 94% obtenido en el primer estándar, lo cual indica una extracción afectada por la matriz del filtro y de las partículas. La mayoría de los elementos restantes presentan porcentajes de recuperación que van desde regulares a buenos; el cobre, el zinc y el manganeso son los elementos con los porcentajes de extracción más cercanos al 100%.

Sin embargo, al igual que en el material de referencia anterior, el resultado del vanadio excedió en gran medida el 100%, por lo que se puede asumir que existe un elemento en común en ambos materiales de referencia durante el proceso que ocasiona un resultado superior al especificado, reforzando la hipótesis de que la causa es una interferencia. Considerando la metodología con HCl como parte de la mezcla de ácidos, la interferencia responsable es  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ , esta interferencia genera un falso positivo en el valor de masa 51 (Thomas, 2002b), valor empleado en las determinaciones de vanadio con ICP-MS al ser el isótopo de más abundante del mismo.

En el caso de los resultados de extracción bajos, la causa reside en un inadecuado proceso de extracción con ácido. El porcentaje de extracción depende de las propiedades químicas del metal en la muestra, así como de la especie química en la que se encuentren, especies químicas solubles en agua presentarán porcentajes de recuperación de moderados a buenos, tal es el caso de elementos como el Ni, Co, Fe y Mg. Si, por el contrario, los metales se encuentran formando complejos con compuestos orgánicos insolubles, la extracción de los mismos será baja. Elementos como el Fe y el Cu presentaron un alto porcentaje de recuperación, estos metales forman sales solubles y compuestos de coordinación

solubles, pueden extraerse empleando únicamente agua, obteniéndose un %R aceptable (Smichowski, Polla, & Gómez, 2005).

#### **4.5. Concentraciones atmosféricas determinadas**

Partiendo de los resultados del análisis elemental de los filtros recolectados, se calcularon las concentraciones de los elementos presentes en la atmósfera al momento de muestreo; con el fin de no saturar el presente trabajo con información se presentan únicamente los elementos con concentraciones promedio máximas y mínimas de cada sitio de muestreo durante el periodo de trabajo.

Es importante mencionar que estos resultados no consideran el porcentaje de recuperación calculado previamente, debido a que no fue posible determinar dicho dato para cada uno de los elementos analizados en el presente trabajo.

##### **4.5.1. Concentraciones atmosféricas máximas**

A partir de la concentración determinada por el equipo se determinaron las concentraciones atmosféricas de elementos en cada una de las zonas analizadas empleando las ecuaciones 7 y 8, posteriormente se promediaron las concentraciones atmosféricas obtenidas. Sin embargo, para aquellas concentraciones determinadas por el equipo cuyos valores fueron superiores al límite máximo del intervalo de calibración, este proceso no se llevó a cabo pero los datos no fueron descartados.

Un valor superior al límite máximo de un elemento es un indicador de una alta concentración atmosférica de dicho elemento, mas no es posible reportar con seguridad el valor de la misma. En estos casos, el valor de concentración atmosférica para cada elemento es reportado como “mayor a” el resultado que se obtendría cuando dichos elementos se encontraran en la concentración máxima de la curva de calibración en el extracto empleando la ecuación 15

La **Tabla 18** muestra los 10 elementos presentes en mayor concentración en cada uno de los sitios de muestreo, para los cálculos se empleó la ecuación 15 indicada en la sección de metodología. Los elementos cuyas concentraciones superaron el valor máximo del intervalo de trabajo aparecen indicados como “>VM”.

**Tabla 18. Elementos detectados en mayor concentración.**

<b>Oxtotitlan</b>		<b>San Mateo</b>		<b>Aeropuerto</b>		<b>San Cristobal</b>	
<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>
<b>K</b>	>9.011	<b>Na</b>	>6.951	<b>Si</b>	>34.749	<b>Si</b>	>34.749
<b>Si</b>	>4.505	<b>Li</b>	2.8242	<b>Na</b>	>6.9498	<b>Al</b>	>6.9498
<b>Na</b>	>0.901	<b>Ba</b>	2.236	<b>Al</b>	>6.9498	<b>Na</b>	>6.9498
<b>Zn</b>	>0.901	<b>Sr</b>	1.399	<b>Zn</b>	>6.9498	<b>Ca</b>	>6.9498
<b>Al</b>	>0.901	<b>Si</b>	1.392	<b>Cr</b>	>6.9498	<b>Fe</b>	>6.9498
<b>Ca</b>	>0.901	<b>Ag</b>	1.186	<b>V</b>	>6.9498	<b>K</b>	8.7366
<b>Ba</b>	>0.901	<b>Pb</b>	0.8096	<b>Ca</b>	>6.9498	<b>Zn</b>	5.992
<b>Li</b>	0.649	<b>Cu</b>	0.791	<b>K</b>	16.326	<b>Cr</b>	5.704
<b>Mg</b>	0.112	<b>Zn</b>	0.507	<b>Fe</b>	6.8724	<b>Ba</b>	0.993
<b>Fe</b>	0.09085	<b>Cd</b>	0.4531	<b>Mg</b>	6.2483	<b>Ti</b>	1.7281

Aeropuerto es el sitio con las mayores concentraciones estimadas, este resultado es acorde a la información acerca de la actividad humana cercana a este sitio. En segundo lugar se encuentra el sitio de San Cristóbal Huichotitlán. El sitio de Oxtotitlán presenta también concentraciones altas estimadas, pero debido a la imprecisión de estos resultados es imposible determinar si el sitio que posee las menores concentraciones es éste o San Mateo.

En los cuatro sitios de muestreo se encontraron algunos elementos en común entre los diez de mayor concentración: silicio, sodio, potasio y calcio. Además, el hierro y aluminio se encontraron en altas concentraciones en tres de los cuatro sitios. Debido a las consideraciones realizadas no es posible reportar un valor absoluto, sin embargo, es posible notar que el silicio se encuentra en altas concentraciones en los cuatro sitios, con la mayor concentración estimada en la Zona de Aeropuerto y San Cristóbal Huichotitlan. Este elemento es un

constituyente muy abundante en la corteza terrestre y su principal fuente natural son los silicatos del suelo (Xu et al., 2013), los cuales son liberados a la atmósfera por la erosión de la corteza terrestre que se da de forma natural pero también es aumentada por las actividades de transporte y construcción. Otros elementos también liberados de la corteza terrestre y detectados en altas concentraciones son el calcio (Xu et al., 2013), el aluminio y el sodio (Senlin et al., 2008). El calcio se encuentra en la corteza terrestre en forma de carbonatos o hidróxidos, los cuales son ampliamente empleados en la construcción (Reyner-Canham, 2000). El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, principalmente en formas de arcillas, su presencia en la atmósfera es consecuencia, al igual que el silicio y el calcio, de los procesos de desgaste del suelo. Otra fuente puede ser el desgaste de la maquinaria y de los recubrimientos de aluminio anodizado.

Por su parte el sodio es abundante en forma de sales (halogenuros, carbonatos y sulfatos) las cuales son liberadas a la atmósfera como parte de los procesos de desgaste naturales y antropogénicos, de la corteza terrestre.

El potasio, con alta presencia en tres de los cuatro sitios, se encuentra asociado a la quema de biomasa (Senlin et al., 2008; Ventura et al., 2014) motivo por el cual no es de extrañar su presencia en ambientes urbanos y rurales, pues la quema de madera y carbón forma parte importante de la vida cotidiana.

El hierro, elemento liberado a la atmósfera como resultado de actividades industriales y de procesos llevados a cabo en los motores de combustión (Heal, Hibbs, Agius, & Beverland, 2005; Senlin et al., 2008; Xu et al., 2013), fue igualmente detectado en elevadas concentraciones.

#### **4.5.2. Concentraciones mínimas**

La **Tabla 19** presenta los diez elementos en menor concentración en los cuatro sitios de muestreo

En los cuatro sitios, los elementos presentes en menor concentración son principalmente tierras raras y elementos poco abundantes, con la excepción del arsénico y el cromo. El renio se encontró únicamente en dos de los sitios de muestreo, haciendo de éste el elemento con la menor presencia detectada en este proyecto. Otros elementos presentes en muy bajas concentraciones fueron rodio, rutenio, iterbio, terbio y holmio, elementos que tienen algunas aplicaciones industriales como catalizadores (Balke, 1935; Buckman, 2000; Rodríguez et al., 2009).

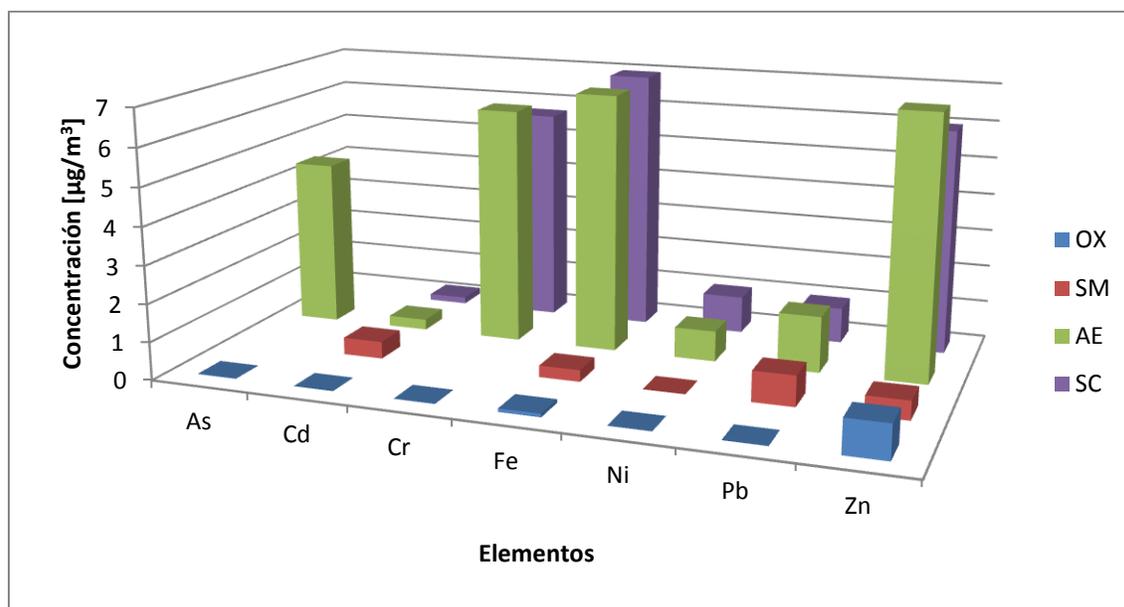
**Tabla 19. Elementos detectados en menor concentración.**

<b>Oxtotitlán</b>		<b>San Mateo</b>		<b>Aeropuerto</b>		<b>San Cristobal</b>	
<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>	<b>Elemento</b>	<b>[<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>
<b>Ta</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	<b>Yb</b>	$6.7 \times 10^{-5}$	<b>Ta</b>	0.0013	<b>Ta</b>	$9.2 \times 10^{-4}$
<b>Dy</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	<b>Er</b>	$5.8 \times 10^{-5}$	<b>Er</b>	0.0012	<b>Tl</b>	$9.1 \times 10^{-4}$
<b>Hf</b>	$1.4 \times 10^{-4}$	<b>Ir</b>	$1.3 \times 10^{-6}$	<b>Tb</b>	0.0012	<b>Tm</b>	$7.3 \times 10^{-4}$
<b>Gd</b>	$1.3 \times 10^{-4}$	<b>As</b>	<LD	<b>Rh</b>	0.0011	<b>Tb</b>	$6.0 \times 10^{-4}$
<b>Ru</b>	$7.8 \times 10^{-5}$	<b>Cr</b>	<LD	<b>Yb</b>	0.0011	<b>Ho</b>	$5.4 \times 10^{-4}$
<b>Au</b>	$5.1 \times 10^{-5}$	<b>Hf</b>	<LD	<b>Ho</b>	$8.0 \times 10^{-4}$	<b>Lu</b>	$4.4 \times 10^{-4}$
<b>Th</b>	$4.4 \times 10^{-5}$	<b>Ho</b>	<LD	<b>Lu</b>	$7.1 \times 10^{-4}$	<b>Rh</b>	$4.0 \times 10^{-4}$
<b>Tb</b>	$3.7 \times 10^{-5}$	<b>Lu</b>	<LD	<b>Tm</b>	$6.1 \times 10^{-4}$	<b>Re</b>	$1.2 \times 10^{-4}$
<b>Rh</b>	$1.2 \times 10^{-5}$	<b>Re</b>	<LD	<b>Re</b>	$3.5 \times 10^{-4}$	<b>As</b>	<LD
<b>Re</b>	<LD	<b>Tm</b>	<LD	<b>Ru</b>	$2.2 \times 10^{-4}$	<b>Ru</b>	<LD

#### 4.5.3. Elementos asociados a la actividad industrial

Con el fin de comprobar el efecto de la actividad humana sobre los elementos presentes en la atmósfera, se compararon las concentraciones promedio de los principales metales asociados a procesos industriales. Las mayores fuentes industriales de metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con el procesamiento del hierro, como el níquel. Las fábricas de baterías, que pueden emitir cantidades considerables de plomo. Los metales asociados con áreas altamente industrializadas incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio. Los motores de combustión interna empleadas en los medios de transporte humano y de material también son fuente

importante de estas emisiones a la atmósfera. Una comparación de los elementos mencionados, con excepción del mercurio, en los cuatro sitios de muestreo es mostrada en la figura 9.



**Figura 9: Elementos asociados a la actividad industrial en los cuatro sitios de muestreo.**

Como puede observarse las zonas de Aeropuerto y San Cristóbal Huichotitlan contienen la mayor cantidad de elementos asociados a los procesos industriales. Otra fuente abundante en la zona son los vehículos motorizados empleados para el transporte de carga y transporte público, los cuales se encuentran relacionados, junto con las emisiones industriales, a la emisión de metales como el Pb, V, As, Cu y Fe (Heal et al., 2005; Senlin et al., 2008; Ventura et al., 2014; Xu et al., 2013).

La zona de Oxtotitlán es la que presenta menor concentración de metales, sin embargo presentan una concentración relativamente alta de zinc, metal asociado a los motores de combustión interna, y a la industria del acero y zinc, además de ser emitido como parte de los procesos de erosión y construcción en la corteza terrestre (Heal et al., 2005).

#### 4.5.4. Sobre la toxicidad de los elementos detectados:

La Figura 10 muestra las concentraciones promedio de los metales considerados tóxicos por inhalación aguda o crónica de acuerdo a la OSHA (con excepción del mercurio), estos metales están indicados en la sección 1.1.2 del presente trabajo.

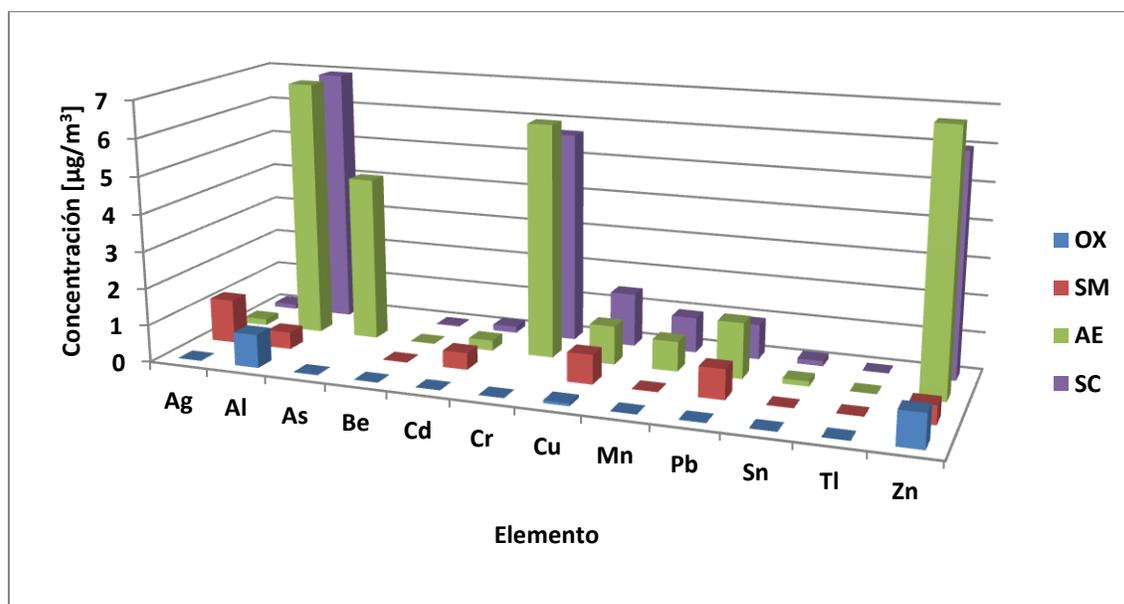


Figura 10: Elementos potencialmente tóxicos en los sitios de muestreo

Las estaciones de Aeropuerto y San Cristóbal Huichotitlán son las estaciones con la mayor concentración de elementos potencialmente tóxicos en la atmósfera. Muchos de ellos, como el plomo, el cobre, el cromo y el zinc, son liberados al ambiente por la actividad industrial, ya sea por el procesamiento directo de estos metales o por el desgaste de la maquinaria y el instrumental empleado en las actividades realizadas en estas zonas.

Es conveniente mencionar que no todos los elementos mencionados presentan toxicidad como especie metálica simple, la mayoría de las veces la toxicidad es asociada con determinadas especies iónicas o compuestos, tal es el caso del estaño (Graf, 2000), cuyos compuestos organometálicos llegan a ser tan tóxicos como el cianuro. Esta información hace evidente la necesidad de llevar a cabo

procesos de extracción y análisis diferentes para determinar la presencia de especies potencialmente tóxicas dentro del material particulado recolectado.

Actualmente en el país no existe una legislación sobre la concentración de elementos metálicos con potencial tóxico en aire, imposibilitando evaluar los resultados obtenidos en el estudio con un marco de referencia nacional. Los criterios de evaluación fueron tomados de la Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos de América (OSHA), que establece valores límites permisibles para la exposición a diferentes especies químicas en aire de ambientes cerrados (OSHA, 2006a), y de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC). La **Tabla 20** muestra los límites establecidos por la OSHA y el IARC para los elementos seleccionados.

**Tabla 20. Concentración límite de algunos elementos establecidos por la OSHA y el IARC.**

Elemento*	Concentración límite	
	[mg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]
<b>Ag</b>	0.01	
<b>Al</b>	5	
<b>As</b>	0.5	
<b>Be</b>		2-5
<b>Cd</b>	0.6	
<b>Cr</b>	1	
<b>Cu</b>	0.1-1	
<b>Mn</b>	5	
<b>Pb</b>	NA	
<b>Sn</b>	2	
<b>Tl</b>	0.1	
<b>Zn</b>	5	

(IARC, 1993; OSHA, 2006a, 2006b)

Comparado los resultados de los elementos analizados con los límites en la tabla 20 es posible observar que las concentraciones de los elementos encontrados en nuestro estudio se encuentran en concentraciones inferiores a los límites establecidos por la OSHA, por lo cual se puede asumir que los riesgos a la salud por la exposición a estos elementos son bajos.

Es importante considerar que el estudio fue realizado en un ambiente abierto al aire libre y los límites de impuestos por la OSHA consideran un ambiente de trabajo cerrado. El sistema abierto aumenta la variabilidad de la concentración atmosférica de los contaminantes analizados con respecto al tiempo y a la distancia al sistema muestreador. Esta variabilidad puede acarrear consigo episodios de concentraciones elevadas de los contaminantes de interés aumentando los riesgos a la salud. Esto es, sin embargo, imposible llevar a cabo un análisis de la misma con los resultados del presente estudio.

## 5. Conclusiones

Fue posible llevar a cabo el análisis de metales y no metales en filtros ambientales de PM<sub>2.5</sub> empleando una metodología de extracción y análisis con ICP-MS.

Los parámetros de validación indicaron que el método es adecuado para la determinación de algunos elementos seleccionados: cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, antimonio, sodio, zinc y níquel, siendo estos los elementos con un porcentaje de recobro entre el rango aceptable de 100% ± 20%. Las pruebas de eficiencia mostraron que a pesar de que se tiene un intervalo de trabajo lineal, el método no es lo suficientemente bueno para el análisis de elementos como el titanio, calcio, potasio, aluminio, bario, etc., elementos con un porcentaje de recuperación menor al 80%. Además, los resultados de arsénico y vanadio muestran la presencia de interferencias que generan resultados falsos positivos, haciendo necesario el uso de correcciones matemáticas para obtener resultados confiables.

El análisis multielemental de este estudio incluyó elementos que no se encontraban certificados en los materiales de referencia, por lo cual es necesario llevar a cabo pruebas de validación adicionales para comprobar la eficiencia del método en estos elementos.

Se obtuvieron límites de detección y cuantificación para 58 elementos en cada uno de los dos tipos de filtros. Los límites se encontraron en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$  mg/L (Ir) a 1.2 mg/L (Si) en los filtros de medio volumen y de  $8 \times 10^{-6}$  mg/L (Ir) a 218 mg/L (Na) para los filtros de alto volumen. Se demostró que el método permite la determinación de elementos en concentraciones atmosféricas bajas  $0.0001 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Ca)

La eficiencia del método de extracción empleado presenta variabilidad entre todos los elementos seleccionados, esto hace necesaria la optimización del método con

el fin de obtener mejores resultados, la fuente de esta variabilidad radica en la fuerza de la unión entre los distintos elementos con la matriz de las partículas y de los filtros.

Los controles de calidad implementados probaron ser de suma utilidad en el tratamiento de los resultados, ya que permitieron identificar la presencia de contaminantes externos durante las diferentes etapas del proyecto. La alta sensibilidad del equipo de ICP-MS hace que la presencia de contaminantes aún en bajas concentraciones pueden afectar los resultados, ya que en muchos casos sus concentraciones son del mismo orden de magnitud que las concentraciones presentes en las muestras. Los controles implementados durante el trabajo permitieron eliminar parte de las interferencias generadas por los contaminantes e hicieron posible obtener resultados exactos.

Fue posible determinar la concentración atmosférica de los elementos en los sitios de muestreo, determinándose que los sitios de Aeropuerto y San Cristóbal Huichotitlán poseen la mayor concentración atmosférica de elementos asociados a la actividad industrial. Por su parte, la zona de Oxtotitlán posee las menores concentraciones de estos elementos. En los cuatro sitios los elementos con potencial tóxico se encontraron por debajo del límite de exposición crónica.

El método empleado probó ser adecuado para el análisis de los filtros ambientales, sin embargo aún es posible llevar a cabo la optimización del mismo en la etapa de extracción. Esto es de suma importancia debido al creciente interés en las PM y sus efectos a la salud, que hacen necesario contar con metodologías de análisis óptimas para el análisis de filtros ambientales.

## 6. Recomendaciones

Para mejorar los resultados obtenidos es posible llevar a cabo modificaciones en tres fases importantes del procedimiento:

- Método de extracción: La extracción por medio de un sistema de microondas sería más eficiente al momento de liberar los elementos que componen las partículas capturadas por el filtro.
- un cambio en la composición de la mezcla de extracción, o en la concentración de la misma, podría incrementar la eficacia de la extracción. Además, es posible llevar a cabo diferentes etapas de extracción con el fin de optimizar este procedimiento para algunos de los elementos que presentaron bajo porcentaje de recuperación.
- Celda de reacción: el empleo de un equipo con celda de reacción durante el análisis de las muestras ayudaría a eliminar la mayor parte de las interferencias ocasionadas por iones poliatómicos.

## 7. Anexo

Tabla 21. Límites de detección y cuantificación del método para los filtros de medio volumen.

Elemento	LDF [μg/filtro]	LCF [μg/filtro]	Elemento	LDF [μg/filtro]	LCF [μg/filtro]	Elemento	LDF [μg/filtro]	LCF [μg/filtro]
<b>K</b>	$7.5 \times 10^{-1}$	1.4	<b>Pb</b>	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	<b>Sn</b>	$7.6 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$
<b>Si</b>	31.1	81.2	<b>Sb</b>	$4.0 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-3}$	<b>Ce</b>	$5.8 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>Al</b>	3.7	6.2	<b>Sr</b>	$1.6 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$	<b>Dy</b>	$6.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$
<b>B</b>	2.2	5.5	<b>Ti</b>	$7.8 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	<b>Er</b>	$5.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$
<b>Ba</b>	$3.5 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-2}$	<b>Tl*</b>		$1.9 \times 10^{-5}$	<b>Eu</b>	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
<b>Na</b>	5.7	10	<b>V</b>	12.1	16.9	<b>Gd</b>	$8.6 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-4}$
<b>Ag</b>	$8.9 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-1}$	<b>Zn</b>	1.5	4.2	<b>Ho*</b>	0	0
<b>As</b>	2.8	4.0	<b>Nb</b>	$2.7 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	<b>La</b>	$5.3 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>Be</b>	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-3}$	<b>P</b>	$6.1 \times 10^{-1}$	$7.8 \times 10^{-1}$	<b>Lu</b>	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
<b>Ca</b>	8.0	9.6	<b>Re*</b>	0	0	<b>Nd</b>	$3.0 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-4}$
<b>Cd</b>	$1.9 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$	<b>Ta</b>	$8.1 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	<b>Pr</b>	$6.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$
<b>Co</b>	$9.4 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	<b>W</b>	$7.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-3}$	<b>Sc</b>	$2.5 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2}$
<b>Cr</b>	$7.0 \times 10^{-1}$	1.0	<b>Zr</b>	$1.2 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-1}$	<b>Sm</b>	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$
<b>Cu</b>	$5.0 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-1}$	<b>Au</b>	$6.1 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-3}$	<b>Tb*</b>	0	0
<b>Fe</b>	3.4	7.6	<b>Hf</b>	$3.3 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	<b>Th</b>	$1.6 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$
<b>Li</b>	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	<b>Ir*</b>	0	0	<b>Tm</b>	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
<b>Mg</b>	$4.9 \times 10^{-1}$	1.1	<b>Pd</b>	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	<b>Y</b>	$6.5 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>Mn</b>	$3.1 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-2}$	<b>Pt</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	<b>Yb</b>	$5.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$
<b>Mo</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$	<b>Rh</b>	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$			
<b>Ni</b>	$8.8 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-2}$	<b>Ru*</b>		$3.2 \times 10^{-5}$			

**Tabla 22. Límites de detección y cuantificación del método para los filtros de alto volumen.**

Elemento	LDF [µg/filtro]	LCF [µg/filtro]	Elemento	LDF [µg/filtro]	LCF [µg/filtro]	Elemento	LDF [µg/filtro]	LCF [µg/filtro]
<b>K</b>	37.6	75.0	<b>Pb</b>	$2.1 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$	<b>Sn</b>	$4.1 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-4}$
<b>Si</b>	13.7	37.5	<b>Sb</b>	$2.8 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$	<b>Ce</b>	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$
<b>Al</b>	22.3	37.9	<b>Sr</b>	$1.3 \times 10^{-1}$	$2.0 \times 10^{-1}$	<b>Dy</b>	$3.8 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$
<b>B</b>	38.4	73.9	<b>Ti</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-2}$	<b>Er</b>	$3.1 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$
<b>Ba</b>	35.4	44	<b>Tl</b>	$5.1 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-5}$	<b>Eu</b>	$8.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
<b>Na</b>	63.8	90	<b>V</b>	$1.8 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-1}$	<b>Gd</b>	$3.1 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$
<b>Ag</b>	$1.3 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	<b>Zn</b>	27.0	36.7	<b>Ho</b>	$9.5 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-4}$
<b>As</b>	$4.9 \times 10^{-2}$	$9.4 \times 10^{-2}$	<b>Nb</b>	$1.6 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	<b>La</b>	$9.5 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>Be</b>	$2.7 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$	<b>P</b>	$2.5 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-2}$	<b>Lu</b>	$4.9 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$
<b>Ca</b>	8.8	12.8	<b>Re</b>	0	0	<b>Nd</b>	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$
<b>Cd</b>	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	<b>Ta</b>	$5.1 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$	<b>Pr</b>	$2.9 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4}$
<b>Co</b>	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	<b>W</b>	$5.9 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$	<b>Sc</b>	$2.6 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-3}$
<b>Cr</b>	$1.9 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$	<b>Zr</b>	$4.4 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-2}$	<b>Sm</b>	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$
<b>Cu</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	$4.3 \times 10^{-2}$	<b>Au</b>	$2.1 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-5}$	<b>Tb</b>	$6.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$
<b>Fe</b>	$4.0 \times 10^{-1}$	$6.3 \times 10^{-1}$	<b>Hf</b>	$5.6 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	<b>Th</b>	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-4}$
<b>Li</b>	$7.8 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	<b>Ir</b>	$2.2 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-6}$	<b>Tm</b>	$8.4 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$
<b>Mg</b>	1.2	1.6	<b>Pd</b>	$5.9 \times 10^{-4}$	$8.8 \times 10^{-4}$	<b>Y</b>	$2.8 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$
<b>Mn</b>	$8.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	<b>Pt</b>	$3.3 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-6}$	<b>Yb</b>	$5.1 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$
<b>Mo</b>	$1.9 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-4}$	<b>Rh</b>	$1.8 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$			
<b>Ni</b>	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	<b>Ru</b>	$5.8 \times 10^{-6}$	$9.9 \times 10^{-6}$			

Tabla 23. Límites de detección y cuantificación instrumentales para los filtros de medio volumen.

Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]	Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]	Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]
<b>K</b>	3.0×10 <sup>-2</sup>	5.5×10 <sup>-2</sup>	<b>Pb</b>	5.5×10 <sup>-4</sup>	1.1×10 <sup>-3</sup>	<b>Au</b>	2.4×10 <sup>-5</sup>	8.5×10 <sup>-5</sup>
<b>Si</b>	1.24	3.25	<b>Sb</b>	1.6×10 <sup>-4</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>	<b>Hf</b>	1.3×10 <sup>-4</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>
<b>Al</b>	1.5×10 <sup>-1</sup>	2.5×10 <sup>-1</sup>	<b>Sr</b>	6.5×10 <sup>-4</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	<b>Ir*</b>	3.6×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-4</sup>
<b>B</b>	8.8×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-1</sup>	<b>Ti</b>	3.1×10 <sup>-3</sup>	4.7×10 <sup>-3</sup>	<b>Pd</b>	2.4×10 <sup>-4</sup>	5.6×10 <sup>-4</sup>
<b>Ba</b>	1.4×10 <sup>-3</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	<b>Ho*</b>	5.5×10 <sup>-4</sup>	1.8×10 <sup>-3</sup>	<b>Pt</b>	6.0×10 <sup>-6</sup>	1.5×10 <sup>-5</sup>
<b>Na</b>	2.3×10 <sup>-1</sup>	4.1×10 <sup>-1</sup>	<b>La</b>	2.1×10 <sup>-5</sup>	5.5×10 <sup>-5</sup>	<b>Rh</b>	1.8×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-6</sup>
<b>Ag</b>	3.6×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup>	<b>Lu</b>	1.8×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-6</sup>	<b>Ru*</b>	1.1×10 <sup>-4</sup>	3.5×10 <sup>-4</sup>
<b>As</b>	1.1×10 <sup>-1</sup>	1.6×10 <sup>-1</sup>	<b>Nd</b>	1.2×10 <sup>-5</sup>	3.1×10 <sup>-5</sup>	<b>Sn</b>	3.0×10 <sup>-4</sup>	5.8×10 <sup>-4</sup>
<b>Be</b>	2.0×10 <sup>-6</sup>	4.4×10 <sup>-5</sup>	<b>Pr</b>	2.8×10 <sup>-6</sup>	6.3×10 <sup>-6</sup>	<b>Ce</b>	2.3×10 <sup>-5</sup>	5.7×10 <sup>-5</sup>
<b>Ca</b>	3.2×10 <sup>-1</sup>	3.8×10 <sup>-1</sup>	<b>Sc</b>	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	<b>Dy</b>	2.8×10 <sup>-6</sup>	6.3×10 <sup>-6</sup>
<b>Cd</b>	7.7×10 <sup>-4</sup>	2.3×10 <sup>-3</sup>	<b>Sm</b>	4.6×10 <sup>-6</sup>	1.1×10 <sup>-5</sup>	<b>Er</b>	2.3×10 <sup>-6</sup>	5.8×10 <sup>-6</sup>
<b>Co</b>	3.8×10 <sup>-5</sup>	6.2×10 <sup>-5</sup>	<b>Tl*</b>	0.19	0.65	<b>Eu</b>	1.8×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-6</sup>
<b>Cr</b>	2.8×10 <sup>-2</sup>	4.0×10 <sup>-2</sup>	<b>V</b>	4.8×10 <sup>-1</sup>	6.7×10 <sup>-1</sup>	<b>Gd</b>	3.4×10 <sup>-6</sup>	9.2×10 <sup>-6</sup>
<b>Cu</b>	2.0×10 <sup>-3</sup>	4.6×10 <sup>-3</sup>	<b>Zn</b>	6.0×10 <sup>-2</sup>	1.7×10 <sup>-1</sup>	<b>Tb*</b>	4.7×10 <sup>-4</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>
<b>Fe</b>	1.4×10 <sup>-1</sup>	3.0×10 <sup>-1</sup>	<b>Nb</b>	1.1×10 <sup>-4</sup>	2.4×10 <sup>-4</sup>	<b>Th</b>	6.2×10 <sup>-6</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>
<b>Li</b>	4.5×10 <sup>-4</sup>	5.5×10 <sup>-4</sup>	<b>P</b>	2.4×10 <sup>-2</sup>	3.1×10 <sup>-2</sup>	<b>Tm</b>	1.8×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-6</sup>
<b>Mg</b>	2.0×10 <sup>-2</sup>	4.4×10 <sup>-2</sup>	<b>Re*</b>	5.6×10 <sup>-4</sup>	1.9×10 <sup>-3</sup>	<b>Y</b>	2.6×10 <sup>-5</sup>	5.7×10 <sup>-5</sup>
<b>Mn</b>	1.2×10 <sup>-3</sup>	2.2×10 <sup>-3</sup>	<b>Ta</b>	3.2×10 <sup>-6</sup>	7.3×10 <sup>-6</sup>	<b>Yb</b>	2.3×10 <sup>-6</sup>	5.8×10 <sup>-6</sup>
<b>Mo</b>	2.3×10 <sup>-2</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	<b>W</b>	3.0×10 <sup>-5</sup>	6.5×10 <sup>-5</sup>			
<b>Ni</b>	3.5×10 <sup>-4</sup>	7.4×10 <sup>-4</sup>	<b>Zr</b>	4.8×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>			

**Tabla 24. Límites de detección y cuantificación instrumentales para los filtros de alto volumen.**

Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]	Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]	Elemento	LDI [mg·L <sup>-1</sup> ]	LCI [mg·L <sup>-1</sup> ]
<b>K</b>	135	250	<b>Pb</b>	9.2×10 <sup>-3</sup>	1.9×10 <sup>-2</sup>	<b>Sn</b>	1.5×10 <sup>-3</sup>	3.4×10 <sup>-3</sup>
<b>Si</b>	52	142	<b>Sb</b>	9.9×10 <sup>-4</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	<b>Ce</b>	6.3×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>
<b>Al</b>	78	115	<b>Sr</b>	4.6×10 <sup>-1</sup>	5.4×10 <sup>-1</sup>	<b>Dy</b>	1.7×10 <sup>-3</sup>	3.4×10 <sup>-3</sup>
<b>B</b>	137	241	<b>Ti</b>	6.6×10 <sup>-2</sup>	1.5×10 <sup>-1</sup>	<b>Er</b>	1.4×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>
<b>Ba</b>	165	252	<b>Tl</b>	2.3×10 <sup>-4</sup>	4.2×10 <sup>-4</sup>	<b>Eu</b>	3.9×10 <sup>-2</sup>	6.5×10 <sup>-2</sup>
<b>Na</b>	218	238	<b>V</b>	6.4×10 <sup>-1</sup>	1.1	<b>Gd</b>	1.4×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>
<b>Ag</b>	4.9×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-2</sup>	<b>Zn</b>	92	93	<b>Ho</b>	4.2×10 <sup>-4</sup>	8.8×10 <sup>-4</sup>
<b>As</b>	1.7×10 <sup>-1</sup>	3.0×10 <sup>-1</sup>	<b>Nb</b>	5.4×10 <sup>-4</sup>	6.8×10 <sup>-4</sup>	<b>La</b>	4.4×10 <sup>-3</sup>	7.5×10 <sup>-3</sup>
<b>Be</b>	9.6×10 <sup>-4</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	<b>P</b>	1.2×10 <sup>-1</sup>	2.1×10 <sup>-1</sup>	<b>Lu</b>	1.7×10 <sup>-3</sup>	1.8×10 <sup>-3</sup>
<b>Ca</b>	30	34	<b>Re*</b>	5.6×10 <sup>-4</sup>	1.9×10 <sup>-3</sup>	<b>Nd</b>	4.7×10 <sup>-3</sup>	9.2×10 <sup>-3</sup>
<b>Cd</b>	4.9×10 <sup>-4</sup>	5.6×10 <sup>-4</sup>	<b>Ta</b>	1.9×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>	<b>Pr</b>	1.3×10 <sup>-3</sup>	2.6×10 <sup>-3</sup>
<b>Co</b>	4.3×10 <sup>-4</sup>	4.9×10 <sup>-4</sup>	<b>W</b>	2.1×10 <sup>-4</sup>	3.8×10 <sup>-4</sup>	<b>Sc</b>	1.0×10 <sup>-2</sup>	3.6×10 <sup>-2</sup>
<b>Cr</b>	6.7×10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-1</sup>	<b>Zr</b>	1.6×10 <sup>-1</sup>	3.4×10 <sup>-1</sup>	<b>Sm</b>	3.9×10 <sup>-2</sup>	5.0×10 <sup>-2</sup>
<b>Cu</b>	7.6×10 <sup>-2</sup>	1.9×10 <sup>-1</sup>	<b>Au</b>	9.5×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	<b>Tb</b>	2.7×10 <sup>-4</sup>	5.4×10 <sup>-4</sup>
<b>Fe</b>	1.4	1.8	<b>Hf</b>	2.0×10 <sup>-3</sup>	3.4×10 <sup>-3</sup>	<b>Th</b>	5.2×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
<b>Li</b>	2.8×10 <sup>-2</sup>	5.2×10 <sup>-2</sup>	<b>Ir</b>	8.2×10 <sup>-6</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	<b>Tm</b>	3.9×10 <sup>-4</sup>	6.3×10 <sup>-4</sup>
<b>Mg</b>	4.3	4.4	<b>Pd</b>	2.0×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	<b>Y</b>	1.3×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-2</sup>
<b>Mn</b>	2.7×10 <sup>-2</sup>	2.8×10 <sup>-2</sup>	<b>Pt</b>	1.2×10 <sup>-5</sup>	1.7×10 <sup>-5</sup>	<b>Yb</b>	2.3×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>
<b>Mo</b>	6.7×10 <sup>-4</sup>	9.2×10 <sup>-4</sup>	<b>Rh</b>	8.3×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-4</sup>			
<b>Ni</b>	2.4×10 <sup>-2</sup>	5.7×10 <sup>-2</sup>	<b>Ru</b>	2.0×10 <sup>-5</sup>	3.0×10 <sup>-5</sup>			

**Tabla 25. Resultados de los controles de cortado y diferencia con el blanco.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]
<b>K</b>	$4.49 \times 10^{-2}$	8	<b>Sb</b>	$3.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Al</b>	$1.02 \times 10^{-3}$	ND	<b>Sr</b>	$1.20 \times 10^{-4}$	122
<b>Ba</b>	$6.57 \times 10^{-5}$	673	<b>Tl</b>	$1.17 \times 10^{-5}$	ND
<b>Na</b>	$7.06 \times 10^{-2}$	23	<b>Zn</b>	$1.78 \times 10^{-3}$	ND
<b>Ag</b>	$2.24 \times 10^{-4}$	1144	<b>Nb</b>	$9.67 \times 10^{-6}$	IN
<b>Be</b>	$1.87 \times 10^{-5}$	14	<b>Ta</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Cd</b>	$1.27 \times 10^{-5}$	ND	<b>W</b>	$1.53 \times 10^{-5}$	1050
<b>Co</b>	$2.70 \times 10^{-5}$	376	<b>Zr</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Cr</b>	$3.53 \times 10^{-4}$	ND	<b>Ir</b>	$3.70 \times 10^{-5}$	754
<b>Cu</b>	$1.27 \times 10^{-3}$	ND	<b>Pd</b>	$1.33 \times 10^{-5}$	1900
<b>Fe</b>	$6.96 \times 10^{-3}$	IN	<b>Rh</b>	$1.50 \times 10^{-6}$	ND
<b>Li</b>	$7.44 \times 10^{-4}$	127	<b>Ru</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Mg</b>	$2.28 \times 10^{-3}$	87	<b>Dy</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Mn</b>	$3.59 \times 10^{-4}$	16	<b>Nd</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Mo</b>	$4.21 \times 10^{-3}$	29270	<b>Pr</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Ni</b>	$2.26 \times 10^{-4}$	274	<b>Th</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Pb</b>	$2.23 \times 10^{-4}$	82	<b>Y</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND

ND: No se detectaron en el análisis de los blancos; IN: Controles presentan menor concentración que los blancos.

**Tabla 26. Resultados de los controles de la extracción con agua Fermont®.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]
<b>K</b>	$3.40 \times 10^{-2}$	IN	<b>Mo</b>	$7.06 \times 10^{-5}$	393
<b>Al</b>	$1.44 \times 10^{-3}$	ND	<b>Ni</b>	$4.05 \times 10^{-4}$	569
<b>Ba</b>	$8.52 \times 10^{-5}$	902	<b>Pb</b>	$4.56 \times 10^{-4}$	272
<b>Na</b>	$7.37 \times 10^{-2}$	29	<b>Sb</b>	$8.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Ag</b>	$3.42 \times 10^{-5}$	90	<b>Sr</b>	$1.17 \times 10^{-4}$	116
<b>Be</b>	$1.05 \times 10^{-5}$	IN	<b>Tl</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Ca</b>	$5.69 \times 10^{-2}$	ND	<b>Zn</b>	$3.96 \times 10^{-2}$	ND
<b>Cd</b>	$6.00 \times 10^{-6}$	ND	<b>W</b>	$4.40 \times 10^{-6}$	230
<b>Co</b>	$1.14 \times 10^{-5}$	101	<b>Zr</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Cu</b>	$1.36 \times 10^{-3}$	ND	<b>Ir</b>	$1.76 \times 10^{-5}$	306
<b>Fe</b>	$5.92 \times 10^{-3}$	IN	<b>Pd</b>	$1.80 \times 10^{-6}$	170
<b>Li</b>	$5.74 \times 10^{-4}$	76	<b>Rh</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Mg</b>	$2.52 \times 10^{-3}$	107	<b>Sm</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND
<b>Mn</b>	$6.50 \times 10^{-5}$	IN	<b>Y</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND

ND: No se detectaron en el análisis de los blancos; IN: Controles presentan menor concentración que los blancos.

**Tabla 27. Resultados de los controles de la extracción con agua desionizada en el laboratorio.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]
<b>K</b>	$3.41 \times 10^{-2}$	30	<b>Mg</b>	$7.42 \times 10^{-4}$	33
<b>Ba</b>	$4.70 \times 10^{-5}$	50	<b>Mn</b>	$4.30 \times 10^{-5}$	ND
<b>Na</b>	$4.62 \times 10^{-3}$	84	<b>Mo</b>	$3.36 \times 10^{-5}$	IN
<b>Ag</b>	$2.70 \times 10^{-5}$	IN	<b>Ni</b>	$4.20 \times 10^{-5}$	4100
<b>Be</b>	$1.58 \times 10^{-5}$	25	<b>Pb</b>	$1.02 \times 10^{-4}$	1124
<b>Cd</b>	$6.55 \times 10^{-5}$	ND	<b>Sr</b>	$1.74 \times 10^{-5}$	IN
<b>Co</b>	$6.40 \times 10^{-6}$	33	<b>W</b>	$2.80 \times 10^{-6}$	IN
<b>Cu</b>	$2.51 \times 10^{-4}$	48	<b>Ir</b>	$6.60 \times 10^{-6}$	IN
<b>Fe</b>	$7.49 \times 10^{-3}$	40	<b>Pd</b>	$1.33 \times 10^{-6}$	IN
<b>Li</b>	$3.49 \times 10^{-4}$	IN	<b>Ru</b>	$1.00 \times 10^{-6}$	ND

ND: No se detectaron en el análisis de los blancos; IN: Controles presentan menor concentración que los blancos.

**Tabla 28. Resultados de los controles de transferencia.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]
<b>K</b>	$3.88 \times 10^{-2}$	IN	<b>Mo</b>	$1.73 \times 10^{-5}$	21
<b>Ba</b>	$1.63 \times 10^{-5}$	92	<b>Ni</b>	$1.10 \times 10^{-3}$	1717
<b>Na</b>	$5.60 \times 10^{-2}$	IN	<b>Pb</b>	$1.55 \times 10^{-5}$	IN
<b>Ag</b>	$1.97 \times 10^{-5}$	9	<b>Se</b>	$5.45 \times 10^{-4}$	3
<b>Be</b>	$1.40 \times 10^{-5}$	IN	<b>Sr</b>	$7.43 \times 10^{-5}$	38
<b>Co</b>	$6.00 \times 10^{-6}$	6	<b>Zn</b>	$4.94 \times 10^{-3}$	ND
<b>Fe</b>	$9.52 \times 10^{-3}$	IN	<b>Ge</b>	$1.50 \times 10^{-6}$	200
<b>Li</b>	$3.89 \times 10^{-4}$	19	<b>W</b>	$2.33 \times 10^{-6}$	75
<b>Mg</b>	$1.70 \times 10^{-3}$	39	<b>Ir</b>	$5.67 \times 10^{-6}$	31
<b>Mn</b>	$6.00 \times 10^{-6}$	IN	<b>Pd</b>	$6.67 \times 10^{-7}$	IN

ND: No se detectaron en el análisis de los blancos; IN: Controles presentan menor concentración que los blancos.

**Tabla 29. Resultados de los controles de filtrado.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [%]
<b>K</b>	$3.61 \times 10^{-2}$	IN	<b>Mo</b>	$2.24 \times 10^{-5}$	56
<b>Na</b>	$3.68 \times 10^{-4}$	IN	<b>Ni</b>	$2.00 \times 10^{-5}$	IN
<b>Ag</b>	$2.18 \times 10^{-5}$	IN	<b>Pb</b>	$4.80 \times 10^{-5}$	IN
<b>Be</b>	$2.30 \times 10^{-5}$	21	<b>Sr</b>	$1.06 \times 10^{-5}$	IN
<b>Co</b>	$2.40 \times 10^{-6}$	41	<b>Zn</b>	$8.96 \times 10^{-4}$	ND
<b>Cu</b>	$6.86 \times 10^{-4}$	IN	<b>S</b>	$1.21 \times 10^{-1}$	IN
<b>Fe</b>	$8.31 \times 10^{-3}$	ND	<b>W</b>	$2.80 \times 10^{-6}$	110
<b>Li</b>	$2.88 \times 10^{-4}$	IN	<b>Ir</b>	$5.40 \times 10^{-6}$	25
<b>Mg</b>	$3.21 \times 10^{-4}$	0	<b>Pd</b>	$2.00 \times 10^{-6}$	200

ND: No se detectaron en el análisis de los blancos; IN: Controles presentan menor concentración que los blancos.

**Tabla 30. Resultados de los filtros del lote 4036.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]
<b>Ag</b>	$4.6 \times 10^{-1}$	<b>Ir</b>	$3.0 \times 10^{-2}$	<b>Sb</b>	$6.7 \times 10^{-2}$
<b>Al</b>	56	<b>K</b>	189	<b>Sc</b>	$4.2 \times 10^{-1}$
<b>As</b>	8.40	<b>La</b>	$4.4 \times 10^{-3}$	<b>Si</b>	449
<b>Au</b>	$2.2 \times 10^{-1}$	<b>Li</b>	$7.8 \times 10^{-1}$	<b>Sm</b>	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>B</b>	37	<b>Lu</b>	$6.8 \times 10^{-4}$	<b>Sn</b>	$1.4 \times 10^{-1}$
<b>Ba</b>	$1.3 \times 10^{-1}$	<b>Mg</b>	6.6	<b>Sr</b>	$9.6 \times 10^{-2}$
<b>Be</b>	$1.3 \times 10^{-2}$	<b>Mn</b>	$3.2 \times 10^{-1}$	<b>Ta</b>	$1.1 \times 10^{-3}$
<b>Ca</b>	46	<b>Mo</b>	$3.1 \times 10^{-1}$	<b>Tb</b>	$4.8 \times 10^{-4}$
<b>Cd</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	<b>Na</b>	154	<b>Th</b>	$1.2 \times 10^{-3}$
<b>Ce</b>	$4.8 \times 10^{-3}$	<b>Nb</b>	$6.8 \times 10^{-3}$	<b>Ti</b>	$7.1 \times 10^{-1}$
<b>Co</b>	$1.2 \times 10^{-2}$	<b>Nd</b>	$2.8 \times 10^{-3}$	<b>Tl</b>	$6.0 \times 10^{-3}$
<b>Cr</b>	5.647	<b>Ni</b>	$4.0 \times 10^{-1}$	<b>Tm</b>	$1.2 \times 10^{-3}$
<b>Cu</b>	$4.4 \times 10^{-1}$	<b>P</b>	21	<b>V</b>	73
<b>Dy</b>	$1.0 \times 10^{-3}$	<b>Pb</b>	$1.8 \times 10^{-1}$	<b>W</b>	$1.0 \times 10^{-2}$
<b>Er</b>	$9.6 \times 10^{-4}$	<b>Pd</b>	$8.0 \times 10^{-2}$	<b>Y</b>	$4.8 \times 10^{-3}$
<b>Eu</b>	$1.1 \times 10^{-3}$	<b>Pr</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	<b>Yb</b>	$7.7 \times 10^{-4}$
<b>Fe</b>	26	<b>Pt</b>	$6.4 \times 10^{-4}$	<b>Zn</b>	3.9
<b>Gd</b>	$9.9 \times 10^{-4}$	<b>Re</b>	$1.0 \times 10^{-4}$	<b>Zr</b>	$5.6 \times 10^{-1}$
<b>Hf</b>	$6.8 \times 10^{-3}$	<b>Rh</b>	$2.9 \times 10^{-3}$		
<b>Ho</b>	$5.5 \times 10^{-4}$	<b>Ru</b>	$8.3 \times 10^{-4}$		

**Tabla 31. Resultados de los filtros del lote 2014.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]
<b>Ag</b>	$2.6 \times 10^{-4}$	<b>Ir</b>	$6.3 \times 10^{-6}$	<b>Sb</b>	$7.9 \times 10^{-5}$
<b>Al</b>	$5.5 \times 10^{-2}$	<b>K</b>	$3.0 \times 10^{-2}$	<b>Sc</b>	$1.1 \times 10^{-3}$
<b>As</b>	$5.4 \times 10^{-2}$	<b>La</b>	$5.7 \times 10^{-6}$	<b>Si</b>	$1.0 \times 10^{-1}$
<b>Au</b>	$7.0 \times 10^{-5}$	<b>Li</b>	$7.9 \times 10^{-4}$	<b>Sm</b>	$6.7 \times 10^{-7}$
<b>B</b>	$5.2 \times 10^{-2}$	<b>Lu</b>	0	<b>Sn</b>	$1.7 \times 10^{-4}$
<b>Ba</b>	$2.7 \times 10^{-4}$	<b>Mg</b>	$7.5 \times 10^{-3}$	<b>Sr</b>	$2.6 \times 10^{-4}$
<b>Be</b>	$1.6 \times 10^{-5}$	<b>Mn</b>	$8.6 \times 10^{-4}$	<b>Ta</b>	$3.3 \times 10^{-6}$
<b>Ca</b>	$2.7 \times 10^{-1}$	<b>Mo</b>	$4.2 \times 10^{-4}$	<b>Tb</b>	0
<b>Cd</b>	$3.5 \times 10^{-6}$	<b>Na</b>	$1.8 \times 10^{-1}$	<b>Th</b>	$2.3 \times 10^{-6}$
<b>Ce</b>	$7.0 \times 10^{-6}$	<b>Nb</b>	$2.3 \times 10^{-5}$	<b>Ti</b>	$2.2 \times 10^{-3}$
<b>Co</b>	$8.1 \times 10^{-5}$	<b>Nd</b>	$3.0 \times 10^{-6}$	<b>Tl</b>	0
<b>Cr</b>	$1.5 \times 10^{-2}$	<b>Ni</b>	$1.8 \times 10^{-3}$	<b>Tm</b>	$6.7 \times 10^{-7}$
<b>Cu</b>	$9.0 \times 10^{-4}$	<b>P</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	<b>V</b>	$2.8 \times 10^{-1}$
<b>Dy</b>	$6.7 \times 10^{-7}$	<b>Pb</b>	$3.6 \times 10^{-4}$	<b>W</b>	$2.2 \times 10^{-5}$
<b>Er</b>	$6.7 \times 10^{-7}$	<b>Pd</b>	$9.4 \times 10^{-5}$	<b>Y</b>	$1.0 \times 10^{-5}$
<b>Eu</b>	0	<b>Pr</b>	$1.7 \times 10^{-6}$	<b>Yb</b>	$6.7 \times 10^{-7}$
<b>Fe</b>	$8.1 \times 10^{-2}$	<b>Pt</b>	$1.0 \times 10^{-6}$	<b>Zn</b>	$8.0 \times 10^{-2}$
<b>Gd</b>	$1.0 \times 10^{-6}$	<b>Re</b>	0	<b>Zr</b>	$1.3 \times 10^{-3}$
<b>Hf</b>	$2.6 \times 10^{-5}$	<b>Rh</b>	$6.7 \times 10^{-7}$		
<b>Ho</b>	0	<b>Ru</b>	0		

**Tabla 32. Resultados de los filtros de fibra de vidrio.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]
<b>Ag</b>	$1.8 \times 10^{-3}$	<b>Ir</b>	$4.8 \times 10^{-6}$	<b>Sb</b>	$2.9 \times 10^{-3}$
<b>Al</b>	63	<b>K</b>	86	<b>Sc</b>	$2.3 \times 10^{-3}$
<b>As</b>	$1.2 \times 10^{-1}$	<b>La</b>	$2.8 \times 10^{-3}$	<b>Si</b>	16
<b>Au</b>	$3.9 \times 10^{-5}$	<b>Li</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	<b>Sm</b>	$3.1 \times 10^{-2}$
<b>B</b>	94	<b>Lu</b>	$1.6 \times 10^{-3}$	<b>Sn</b>	$2.0 \times 10^{-3}$
<b>Ba</b>	164	<b>Mg</b>	4	<b>Sr</b>	$4.0 \times 10^{-1}$
<b>Be</b>	$6.7 \times 10^{-4}$	<b>Mn</b>	$2.6 \times 10^{-2}$	<b>Ta</b>	$8.9 \times 10^{-4}$
<b>Ca</b>	27	<b>Mo</b>	$8.6 \times 10^{-4}$	<b>Tb</b>	$1.4 \times 10^{-4}$
<b>Cd</b>	$7.7 \times 10^{-4}$	<b>Na</b>	205	<b>Th</b>	$2.6 \times 10^{-4}$
<b>Ce</b>	$3.8 \times 10^{-3}$	<b>Nb</b>	$4.8 \times 10^{-4}$	<b>Ti</b>	$3.3 \times 10^{-2}$
<b>Co</b>	$4.4 \times 10^{-4}$	<b>Nd</b>	$2.5 \times 10^{-3}$	<b>Tl</b>	$1.4 \times 10^{-4}$
<b>Cr</b>	$5.4 \times 10^{-2}$	<b>Ni</b>	$1.1 \times 10^{-2}$	<b>Tm</b>	$2.6 \times 10^{-4}$
<b>Cu</b>	$2.5 \times 10^{-2}$	<b>P</b>	$7.8 \times 10^{-2}$	<b>V</b>	$4.8 \times 10^{-1}$
<b>Dy</b>	$8.6 \times 10^{-4}$	<b>Pb</b>	$6.0 \times 10^{-3}$	<b>W</b>	$1.8 \times 10^{-4}$
<b>Er</b>	$6.4 \times 10^{-4}$	<b>Pd</b>	$1.8 \times 10^{-3}$	<b>Y</b>	$8.3 \times 10^{-3}$
<b>Eu</b>	$2.4 \times 10^{-2}$	<b>Pr</b>	$6.5 \times 10^{-4}$	<b>Yb</b>	$1.4 \times 10^{-3}$
<b>Fe</b>	1.2	<b>Pt</b>	$5.7 \times 10^{-4}$	<b>Zn</b>	86
<b>Gd</b>	$6.9 \times 10^{-4}$	<b>Re</b>	0	<b>Zr</b>	$8.4 \times 10^{-2}$
<b>Hf</b>	$1.4 \times 10^{-3}$	<b>Rh</b>	$1.2 \times 10^{-4}$		
<b>Ho</b>	$2.0 \times 10^{-4}$	<b>Ru</b>	$2.2 \times 10^{-5}$		

**Tabla 33. Resultados de los blancos de campo de los filtros de medio volumen.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]
<b>Ag</b>	$2.1 \times 10^{-1}$	$-2.5 \times 10^{-1}$	<b>Nb</b>	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-3}$
<b>Al</b>	53	-3.2	<b>Nd</b>	$4.3 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
<b>As</b>	7.5	$-9.5 \times 10^{-1}$	<b>Ni</b>	$5.9 \times 10^{-1}$	$1.8 \times 10^{-1}$
<b>Au</b>	$7.1 \times 10^{-2}$	$-1.5 \times 10^{-1}$	<b>P</b>	11	-9.9
<b>B</b>	7	$-3.0 \times 10^1$	<b>Pb</b>	1.1	$8.8 \times 10^{-1}$
<b>Ba</b>	$6.6 \times 10^{-1}$	$5.3 \times 10^{-1}$	<b>Pd</b>	$4.3 \times 10^{-2}$	$-3.7 \times 10^{-2}$
<b>Be</b>	$3.4 \times 10^{-3}$	$-1.0 \times 10^{-2}$	<b>Pr</b>	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$
<b>Ca</b>	53	7.0	<b>Pt</b>	$5.1 \times 10^{-4}$	$-1.3 \times 10^{-4}$
<b>Cd</b>	$2.6 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-3}$	<b>Re</b>	$1.3 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$
<b>Ce</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	<b>Rh</b>	$3.4 \times 10^{-4}$	$-2.5 \times 10^{-3}$
<b>Co</b>	$3.2 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	<b>Ru</b>	$2.0 \times 10^{-4}$	$-6.4 \times 10^{-4}$
<b>Cr</b>	4.4	-1.3	<b>Sb</b>	$3.0 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{-1}$
<b>Cu</b>	$8.9 \times 10^{-1}$	$4.6 \times 10^{-1}$	<b>Sc</b>	$3.4 \times 10^{-1}$	$-8.3 \times 10^{-2}$
<b>Dy</b>	$7.3 \times 10^{-4}$	$-2.7 \times 10^{-4}$	<b>Si</b>	228	$-2.2 \times 10^2$
<b>Er</b>	$3.5 \times 10^{-4}$	$-6.1 \times 10^{-4}$	<b>Sm</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	$-1.6 \times 10^{-4}$
<b>Eu</b>	$2.8 \times 10^{-4}$	$-8.4 \times 10^{-4}$	<b>Sn</b>	$1.7 \times 10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-2}$
<b>Fe</b>	45	$1.9 \times 10^1$	<b>Sr</b>	$2.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$
<b>Gd</b>	$9.7 \times 10^{-4}$	$-2.2 \times 10^{-5}$	<b>Ta</b>	$4.0 \times 10^{-4}$	$-7.1 \times 10^{-4}$
<b>Hf</b>	$1.2 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-3}$	<b>Tb</b>	$1.9 \times 10^{-4}$	$-2.9 \times 10^{-4}$
<b>Ho</b>	$1.8 \times 10^{-4}$	$-3.7 \times 10^{-4}$	<b>Th</b>	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-4}$

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]
<b>Ir</b>	$1.4 \times 10^{-3}$	$-2.9 \times 10^{-2}$	<b>Ti</b>	1.6	$8.7 \times 10^{-1}$
<b>K</b>	140	$-4.8 \times 10^1$	<b>Tl</b>	$8.3 \times 10^{-4}$	$-5.1 \times 10^{-3}$
<b>La</b>	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	<b>Tm</b>	$1.1 \times 10^{-4}$	$-1.1 \times 10^{-3}$
<b>Li</b>	$4.3 \times 10^{-1}$	$-3.5 \times 10^{-1}$	<b>V</b>	59	$-1.5 \times 10^1$
<b>Lu</b>	$1.1 \times 10^{-4}$	$-5.7 \times 10^{-4}$	<b>W</b>	$4.0 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$
<b>Mg</b>	6.5	$-2.8 \times 10^{-2}$	<b>Y</b>	$8.5 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$
<b>Mn</b>	$8.3 \times 10^{-1}$	$5.1 \times 10^{-1}$	<b>Yb</b>	$5.0 \times 10^{-4}$	$-2.7 \times 10^{-4}$
<b>Mo</b>	$1.8 \times 10^{-1}$	$-1.3 \times 10^{-1}$	<b>Zn</b>	5.5	1.6
<b>Na</b>	93	$-6.1 \times 10^1$	<b>Zr</b>	$7.9 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{-1}$

**Tabla 34. Resultados de los blancos de campo de los filtros de alto volumen.**

Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]	Elemento	Concentración [mg/L]	Diferencia [mg/L]
<b>Ag</b>	$1.9 \times 10^{-4}$	$-7.03 \times 10^{-5}$	<b>Nb</b>	$3.3 \times 10^{-5}$	$9.67 \times 10^{-6}$
<b>Al</b>	$6.6 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	<b>Nd</b>	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$
<b>As</b>	$5.3 \times 10^{-2}$	$-8.12 \times 10^{-4}$	<b>Ni</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	$-5.84 \times 10^{-4}$
<b>Au</b>	$1.3 \times 10^{-5}$	$-5.65 \times 10^{-5}$	<b>P</b>	$2.7 \times 10^{-2}$	$9.10 \times 10^{-3}$
<b>B</b>	$6.7 \times 10^{-2}$	$1.44 \times 10^{-2}$	<b>Pb</b>	$4.3 \times 10^{-4}$	$7.20 \times 10^{-5}$
<b>Ba</b>	$8.4 \times 10^{-4}$	$5.71 \times 10^{-4}$	<b>Pd</b>	$8.9 \times 10^{-5}$	$-5.00 \times 10^{-6}$
<b>Be</b>	NC	$-1.55 \times 10^{-5}$	<b>Pr</b>	$3.0 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-6}$
<b>Ca</b>	$3.1 \times 10^{-1}$	$3.09 \times 10^{-2}$	<b>Pt</b>	NC	$-1.00 \times 10^{-6}$
<b>Cd</b>	$6.5 \times 10^{-5}$	$6.15 \times 10^{-5}$	<b>Rh</b>	NC	$-6.67 \times 10^{-7}$
<b>Ce</b>	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^{-5}$	<b>S</b>	$1.1 \times 10^{-1}$	$3.32 \times 10^{-3}$
<b>Co</b>	$4.1 \times 10^{-5}$	$-4.03 \times 10^{-5}$	<b>Sb</b>	$4.1 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-4}$
<b>Cr</b>	$1.5 \times 10^{-2}$	$4.10 \times 10^{-4}$	<b>Sc</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	$3.27 \times 10^{-5}$
<b>Cu</b>	$8.9 \times 10^{-4}$	$-9.67 \times 10^{-6}$	<b>Si</b>	$2.2 \times 10^{-1}$	$1.13 \times 10^{-1}$
<b>Dy</b>	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-6}$	<b>Sm</b>	$3.0 \times 10^{-6}$	$2.33 \times 10^{-6}$
<b>Er</b>	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-6}$	<b>Sn</b>	$7.0 \times 10^{-4}$	$5.25 \times 10^{-4}$
<b>Eu</b>	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-6}$	<b>Sr</b>	$4.2 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-4}$
<b>Fe</b>	$6.7 \times 10^{-2}$	$-1.41 \times 10^{-2}$	<b>Ta</b>	$2.0 \times 10^{-6}$	$-1.33 \times 10^{-6}$
<b>Gd</b>	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-6}$	<b>Te</b>	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.58 \times 10^{-4}$
<b>Hf</b>	$3.4 \times 10^{-5}$	$8.33 \times 10^{-6}$	<b>Th</b>	$4.0 \times 10^{-6}$	$1.67 \times 10^{-6}$
<b>Ir</b>	$3.0 \times 10^{-6}$	$-3.33 \times 10^{-6}$	<b>Ti</b>	$3.0 \times 10^{-3}$	$7.91 \times 10^{-4}$
<b>K</b>	$4.8 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-2}$	<b>Tm</b>	$1.0 \times 10^{-6}$	$3.33 \times 10^{-7}$
<b>La</b>	$1.5 \times 10^{-5}$	$9.33 \times 10^{-6}$	<b>V</b>	$2.7 \times 10^{-1}$	$-2.12 \times 10^{-3}$
<b>Li</b>	$5.9 \times 10^{-4}$	$-1.93 \times 10^{-4}$	<b>W</b>	$1.7 \times 10^{-5}$	$-5.33 \times 10^{-6}$
<b>Mg</b>	$9.5 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	<b>Y</b>	$1.7 \times 10^{-5}$	$7.00 \times 10^{-6}$
<b>Mn</b>	$1.3 \times 10^{-3}$	$4.59 \times 10^{-4}$	<b>Yb</b>	$1.0 \times 10^{-6}$	$3.33 \times 10^{-7}$
<b>Mo</b>	$2.6 \times 10^{-4}$	$-1.54 \times 10^{-4}$	<b>Zn</b>	$4.5 \times 10^{-2}$	$-3.50 \times 10^{-2}$
<b>Na</b>	$1.6 \times 10^{-1}$	$-2.10 \times 10^{-2}$	<b>Zr</b>	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-4}$

NC: No cuantificado.

## 8. Bibliografía

- Aldape, F., Flores, J., & Diaz, R. V. (1991). Seasonal Study of the composition of atmospheric aerosols in Mexico City. *International Journal of PIXE*, 1(4), 355–371.
- Aldape, F., Flores, J. M., & Martínez-Pontón, A. A. (2008). Evaluation of fine airborne particulate matter at Toluca, Estado de Mexico, using PIXE. *International Journal of PIXE*, 18(3), 187–197.
- Balke, C. W. (1935). Columbium and Tantalum. *Industrial & Engineering Chemistry*, 27(10), 1166–1169. <http://doi.org/10.1021/ie50310a022>
- Barnett, A. G., Williams, G. M., Schwartz, J., Neller, A. H., Best, T. L., Petroeschovsky, A. L., & Simpson, R. W. (2005). Air pollution and child respiratory health: A case-crossover study in Australia and New Zealand. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 171(11), 1272–1278. <http://doi.org/10.1164/rccm.200411-1586OC>
- BIMP. (2008). *JCGM 200:2008 Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)*. (Joint Committee for Guides in Metrology, Ed.).
- Buckman, R. W. (2000). New applications for tantalum and tantalum alloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 52(3), 40–41. <http://doi.org/10.1007/s11837-000-0100-6>
- Celo, V., & Dabek-Zlotorynska, E. (2011). Concentration and Source Origin of Trace Metals in PM<sub>2.5</sub> Collected at Selected Canadian Sites within the Canadian National Air Pollution Surveillance Program. In F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Eds.), *Urban Airborne Particulate Matter* (pp. 19–38). Springer. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1>
- CENAM, & EURACHEM. (2005). *Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos t Temas Relacionados. Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito* (2nd ed.). Querataro, México: Centro Nacional de Metrología.

- Chen, P., Bi, X., Zhang, J., Wu, J., & Feng, Y. (2014). Assessment of heavy metal pollution characteristics and human health risk of exposure to ambient PM<sub>2.5</sub> in Tianjin, China. *Particuology*, *20*, 104–109.  
<http://doi.org/10.1016/j.partic.2014.04.020>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. a., & Vega, E. (2002). Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment*, *287*(3), 177–201. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00982-2](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00982-2)
- Cuellar, F., Borja, M. A., Ordoñez, E., & Rodríguez, I. (2009). Análisis temporal de las concentraciones y morfología de partículas suspendidas menores a 10 micrometros de la zona industrial del Valle de Toluca, Estado de México. *Afinidad*, *543*, 403–407.
- Díaz-Ramírez, P., García-Sosa, I., Iturbide-García, J. L., Granados-Correa, F., & Sánchez-Meza, J. C. (1999). Air pollution in the atmosphere of the toluca valley, Mexico. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, *15*(1), 13–17.
- Environmental Protection Agency. (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.1. Selection, preparation and extraction of Filter Material*. Cincinnati.
- Esworthy, R. (2013). *Air Quality : EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard*.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications* (1st ed.). San Diego: Academic Press.
- Graf, G. G. (2000). Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Han, Y.-J., Kim, H.-W., Cho, S.-H., Kim, P.-R., & Kim, W.-J. (2015). Metallic elements in PM<sub>2.5</sub> in different functional areas of Korea: Concentrations and source identification. *Atmospheric Research*, *153*, 416–428.

<http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.10.002>

Heal, M. R., Hibbs, L. R., Agius, R. M., & Beverland, I. J. (2005). Total and water-soluble trace metal content of urban background PM 10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39(8), 1417–1430.

<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.026>

Herrera Murillo, J., Campos Ramos, A., Ángeles García, F., Blanco Jiménez, S., Cárdenas, B., & Mizohata, A. (2012). Chemical composition of PM 2.5 particles in Salamanca, Guanajuato Mexico: Source apportionment with receptor models. *Atmospheric Research*, 107, 31–41.

<http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.010>

IARC. (1993). Beryllium, Cadmium, Mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*, 58, 1–443.

IARC. (2013). *Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans (Vol. 105). Lyon. Retrieved from

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol46/volume46.pdf>.

Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A. C. (2006). *NMX-EC-17025-IMC-2006: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. México.

Jiang, S. Y. N., Yang, F., Chan, K. L., & Ning, Z. (2014). Water solubility of metals in coarse PM and PM2.5 in typical urban environment in Hong Kong.

*Atmospheric Pollution Research*, 5, 236–244.

<http://doi.org/10.5094/APR.2014.029>

Johnson, K. S., de Foy, B., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Xie, Y., ... Shutthanandan, V. (2006). Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6(3), 3997–4022.

<http://doi.org/10.5194/acpd-6-3997-2006>

- Kettunen, J., Lanki, T., Tiittanen, P., Aalto, P. P., Koskentalo, T., Kulmala, M., ... Pekkanen, J. (2007). Associations of fine and ultrafine particulate air pollution with stroke mortality in an area of low air pollution levels. *Stroke*, 38, 918–922. <http://doi.org/10.1161/01.STR.0000257999.49706.3b>
- Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. S. (Eds.). (2009). *IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED.
- Martinelli, N., Olivieri, O., & Girelli, D. (2013). Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. *European Journal of Internal Medicine*, 24(4), 295–302. <http://doi.org/10.1016/j.ejim.2013.04.001>
- Mateus, V. L., Monteiro, I. L. G., Rocha, R. C. C., Saint’Pierre, T. D., & Gioda, A. (2013). Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 86, 131–136. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2013.03.003>
- Miller, J. N., & Miller, J. M. (2002a). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Editorial Prentice Hall,. Madrid: PEARSON EDUCACIÓN. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Estadística+Y+Quimiometría+para+Química+Analítica#0>
- Miller, J. N., & Miller, J. M. (2002b). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Editorial Prentice Hall,. Madrid: PEARSON EDUCACIÓN.
- Miranda, J., Cahill, T. a, & Moral, J. R. (1994). Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using PIXE, PESA and laser absorption. *Atmospheric Environment*, 28(14), 2299–2306.
- Nelms, S. M. (2005). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. (S. M. Nelms, Ed.) (1st ed.). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.
- OMS. (2005). *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial*

2005.

OSHA. (2006a). *TABLE Z-1 Limits for air contaminants*. Retrieved from [https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9992](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992)

OSHA. (2006b). *TABLE Z-2*. Retrieved from [https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9993](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9993)

Phalen, R. F. (2008). *Inhalation Studies. Foundation and Techniques*. (Informa Healthcare, Ed.) (2nd ed.). New York: Informa Healthcare.

Pope, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709–742. <http://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>

Rasmussen, P. E., Wheeler, A. J., Hassan, N. M., Filiatreault, A., & Lanouette, M. (2007). Monitoring personal, indoor, and outdoor exposures to metals in airborne particulate matter: Risk of contamination during sampling, handling and analysis. *Atmospheric Environment*, 41(28), 5897–5907. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.018>

Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., & Tsezos, M. (2013). Composition and mass closure of PM<sub>2.5</sub> in urban environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research*, 13(1), 72–82. <http://doi.org/10.4209/aaqr.2012.03.0054>

Reyner-Canham, G. (2000). *Química inorgánica descriptiva* (2nd ed.). México: PEARSON EDUCACIÓN.

Rodríguez, C., Rodríguez, M., Orue, I., Vilas, J. L., Barandiarán, J. M., Gubieda, M. L. F., & Leon, L. M. (2009). New elastomer-Terfenol-D magnetostrictive composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 149(2), 251–254. <http://doi.org/10.1016/j.sna.2008.11.026>

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012, June). Decreto por el que se expide la Ley General de Cambio Climático. *Diario Oficial de La*

*Federación*, p. Segunda Sección. México.

Secretaría de Salud. (2005, September 26). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado. Valor de concentración máxima de material particulado para partículas suspendidas totales. *Diario Oficial de La Federación*, pp. 55–64. México.

Secretaría de Salud. (2014, August 20). Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación. *Diario Oficial de La Federación*, p. Primera Sección. México.

SEMARNAT. (1993, October 18). Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. *Diario Oficial de La Federación*. México.

Senlin, L., Zhenkun, Y., Xiaohui, C., Minghong, W., Guoying, S., Jiamo, F., & Paul, D. (2008). The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM2.5) in Shanghai atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(31), 7205–7214.  
<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.030>

Smichowski, P., Polla, G., & Gómez, D. (2005). Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2), 302–316. <http://doi.org/10.1007/s00216-004-2849-x>

Taylor, H. E. (2001). *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques*. (1st ed.). San Diego: Academic Press.

Tecer, L. H., Alagha, O., Karaca, F., Tuncel, G., & Eldes, N. (2008). Particulate matter (PM(2.5), PM(10-2.5), and PM(10)) and children's hospital admissions for asthma and respiratory diseases: a bidirectional case-crossover study. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A*, 71(8), 512–520.

<http://doi.org/10.1080/15287390801907459>

- Thomas, R. (2001a). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part II: The Sample-Introduction System. *Spectroscopy*, 16(5), 56–60.
- Thomas, R. (2001b). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy*, 16(6), 26–30.
- Thomas, R. (2001c). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part IV: The Interface Region. *Spectroscopy*, 16(7), 26–34.
- Thomas, R. (2001d). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part V: The Ion Focusing System. *Spectroscopy*, 16(9), 38–44.
- Thomas, R. (2001e). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part VI: The Mass Analyzer. *Spectroscopy*, 16(10), 44–48.
- Thomas, R. (2001f). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part X: Detectors. *Spectroscopy*, 17(4), 34–39.
- Thomas, R. (2002a). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part IX: Mass Analyzers: Collision/Reaction Cell Technology. *Spectroscopy*, 17(2), 42–48.
- Thomas, R. (2002b). A Beginner's Guide to ICP-MS. Part XII: A Review of Interferences. *Spectroscopy*, 17(2), 42–49.
- Valdés, a., Polvé, M., Munoz, M., Toutain, J. P., & Morata, D. (2013). Geochemical features of aerosols in Santiago de Chile from time series analysis. *Environmental Earth Sciences*, 69(6), 2073–2090.  
<http://doi.org/10.1007/s12665-013-2415-y>
- Ventura, L. M. B., Amaral, B. S., Wanderley, K. B., Godoy, J. M., & Gioda, A. (2014). Validation Method to Determine Metals in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(9), 1571–1582.  
<http://doi.org/10.5935/0103-5053.20140142>
- WHO. (2003). *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter , Ozone and Nitrogen Dioxide*.

WHO Regional Office for Europe. (2013). *Health Effects of Ambient Particulate Matter*. Retrieved from

<http://synapse.koreamed.org/DOIx.php?id=10.5124/jkma.2007.50.2.175>

Wilson, W. E., Chow, J. C., Claiborn, C., Fusheng, W., Engelbrecht, J., & Watson, J. G. (2002). Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*, 49(9), 1009–1043. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00270-9](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00270-9)

Xu, L., Yu, Y., Yu, J., Chen, J., Niu, Z., Yin, L., ... Chen, Y. (2013). Spatial distribution and sources identification of elements in PM<sub>2.5</sub> among the coastal city group in the Western Taiwan Strait region, China. *Science of the Total Environment*, 442, 77–85. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.045>