

Evaluación de la incertidumbre en cantidades correlacionadas: aplicación al análisis elemental de aerosoles atmosféricos

A. Espinosa, J. Miranda* y J.C. Pineda

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,

Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F., México,

Tel: 52-55-5622-5073; fax 52-55-5622-5009

**e-mail: miranda@fisica.unam.mx*

Recibido el 25 de enero de 2010; aceptado el 6 de abril de 2010

Uno de los aspectos que frecuentemente se pasan por alto en la evaluación de la incertidumbre experimental es la posibilidad de que las cantidades involucradas en el proceso estén correlacionadas entre sí, por diversos factores. Un ejemplo de ello es el análisis elemental de aerosoles atmosféricos, con técnicas como la fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) o la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE). En estos casos, las concentraciones elementales medidas se usan para obtener información acerca de otras variables, como las contribuciones de fuentes correspondientes al suelo, sulfatos, potasio no proveniente del suelo o la materia orgánica, las cuales en muchas ocasiones tienen altas correlaciones entre sí. En este trabajo se describe, como ejemplo, el método requerido para la evaluación de la incertidumbre en variables determinadas a partir de cantidades correlacionadas, en un conjunto de muestras de aeropartículas colectadas en un sitio de la Zona Metropolitana del Valle de México y analizadas con PIXE. El proceso se basa en las recomendaciones de la *Guide for the Evaluation of Uncertainty* de la *International Organization for Standardization*.

Descriptores: Incertidumbre experimental; cantidades correlacionadas; aerosoles atmosféricos; PIXE.

One of the aspects that are frequently overlooked in the evaluation of uncertainty in experimental data is the possibility that the involved quantities are correlated among them, due to different causes. An example is the elemental analysis of atmospheric aerosols using techniques like X-ray Fluorescence (XRF) or Particle Induced X-ray Emission (PIXE). In these cases, the measured elemental concentrations are highly correlated, and then are used to obtain information about other variables, such as the contributions from emitting sources related to soil, sulfate, non-soil potassium or organic matter. This work describes, as an example, the method required to evaluate the uncertainty in variables determined from correlated quantities from a set of atmospheric aerosol samples collected in the Metropolitan Area of the Mexico Valley and analyzed with PIXE. The work is based on the recommendations of the *Guide for the Evaluation of Uncertainty* published by the *International Organization for Standardization*.

Keywords: Experimental uncertainty; correlated quantities; PIXE.

PACS: 06.20.Dk; 92.60.Mt; 32.30.Rj

1. Introducción

El trabajo experimental en la física, al igual que en el resto de las ciencias naturales, debe tener como una de sus partes fundamentales la evaluación de la incertidumbre en sus resultados. Desafortunadamente, en muchos laboratorios de enseñanza y de investigación no se siguen procedimientos adecuados y actualizados para su cuantificación. Lo inapropiado de los métodos no sólo se refiere a la inclusión de la correlación en los mensurandos cuando ésta es importante, sino en los formalismos más elementales utilizados en la evaluación de la incertidumbre en cantidades no correlacionadas. De esta manera, ha habido vaguedades hasta en el vocabulario correcto, llegando a confundirse términos conceptualmente distintos como "error" e "incertidumbre." Considerando esto, en el año 2002 se publicó una norma mexicana que muestra definiciones y procedimientos aceptados internacionalmente para la evaluación de la incertidumbre [1], debido a la gran importancia que esto tiene para el quehacer científico, tecnológico y comercial. Esta norma se basó en la *Guide for the Evaluation of Uncertainty* [2] comúnmente conocida como la *GUM*, que fue publicada por la *International Organization for Standardization (ISO)*. En dicha norma, se establece que "cuando se

informe el resultado de una medición de una magnitud física es obligatorio proporcionar alguna indicación cuantitativa de la calidad del resultado, de manera tal que el usuario pueda apreciar su confiabilidad. Sin esta indicación, los resultados de las mediciones no pueden ser comparados, ni entre ellos mismos ni con respecto a valores de referencia dados en una especificación o norma" [1]. Cabe señalar que esta norma mexicana define el concepto de "error (de medición)" como "resultado de una medición menos un valor verdadero del mensurando," mientras que la "incertidumbre de una medición" es el "parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando" [1]. Esto es, "error" e "incertidumbre" son dos ideas distintas que no deben, de ninguna manera, usarse como sinónimos. Como consecuencia de una gran falta de información en el tema, existen todavía muchos artículos de investigación que no presentan tipo alguno de evaluación en su incertidumbre experimental, o lo hacen de manera incompleta e incorrecta.

Por otra parte, el análisis elemental de aerosoles atmosféricos es una de las aplicaciones más importantes de la técnica analítica conocida como emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) [3]. A pesar de que los datos obtenidos

con PIXE no son completos con respecto a todas las componentes de los aerosoles (no pueden medirse elementos más ligeros que el Na), se puede obtener información muy valiosa a partir de las concentraciones elementales medidas. Ejemplos de ello son los métodos estadísticos multivariados [4] usados para la identificación de fuentes emisoras y su contribución, los modelos de receptor usando métodos de balance químico o la determinación de la contribución de fuentes con una composición supuesta *a priori*. Siguiendo esta última idea, varios autores [5-9] han definido cantidades que utilizan las concentraciones elementales halladas en las muestras analizadas, para predecir el papel de cantidades derivadas a partir de los contenidos elementales o reconstruir la masa total de los aerosoles. No obstante, algunos de estos trabajos pasan por alto la evaluación de la incertidumbre o bien no toman en cuenta todos los factores que contribuyen a ella, específicamente la correlación que hay entre algunas de las cantidades involucradas.

Por lo anterior, en este trabajo se explica todo el procedimiento necesario para evaluar la incertidumbre en cantidades derivadas de las concentraciones elementales medidas en un conjunto de muestras de aerosoles colectadas en un sitio de la Zona Metropolitana del Valle de México, que fueron analizadas con la técnica PIXE.

2. Muestreo y análisis

El equipo para la colección de muestras de aerosoles atmosféricos es el llamado *MiniVol Portable Sampler*, fabricado por la compañía Airmetrics (EUA) [10]. En este equipo, el aire (bombeado a un flujo nominal de 5 Lmin^{-1}) pasa a través de un portafiltros, en el que se coloca un filtro con un diámetro de 47 mm. El portafiltros está inserto en una boquilla que selecciona el tamaño de las partículas para que sólo penetren aquellas cuyo diámetro aerodinámico medio (DAM) [11] sea menor que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ó $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). El flujo del aire bombeado se mide con un rotámetro, mientras que el tiempo de operación se conoce mediante un reloj programable que indica el tiempo durante el cual estuvo funcionando la unidad. El flujo también se regula automáticamente para que sea constante; si hay un cambio superior al 10 %, el muestreador se apaga. Así es posible calcular el volumen total del aire que atravesó los filtros. Éstos pueden ser de diversos materiales, pero generalmente se utilizan de policarbonato o de Teflon [12]. En este trabajo se emplearon filtros de policarbonato del tipo *Nuclepore*, fabricados por la compañía Costar Corp. (EUA), con poros de $0.4 \mu\text{m}$.

El rotámetro se calibra mediante la comparación con un medidor de flujo trazable al *National Institute of Standards and Technology* de los E.U.A. (NIST). Para la medición de la masa de los filtros se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de $10 \mu\text{g}$. Cada seis meses se efectúa una calibración de la balanza, según el método propuesto por el fabricante. Para ello se utilizan dos pesas clase 1 de 10 g y 30 g. Cada filtro, antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por

una fuente de ^{210}Po , con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Por cada caja de filtros usada se guarda uno limpio, en la misma caja, como referencia ("blanco"). La temperatura durante la medición de masa oscila entre 20 y 25°C , mientras que la humedad relativa está en el intervalo de 30 a 40 %. Los filtros se preconditionan por un lapso de 24 h en un desecador.

El análisis elemental de los filtros se realiza utilizando la técnica PIXE. El dispositivo experimental general se encuentra esquematizado en la Fig. 1. En ella se observa que el acelerador de partículas (Van de Graaff de 5.5 MV o Pelletron de 3 MV), produce un haz de protones, cuya energía se selecciona mediante el imán analizador. El haz incide sobre el blanco, ocurriendo diferentes interacciones para la emisión de las radiaciones de interés según las técnicas usadas. En particular, para PIXE se utilizan rayos X característicos, los cuales se captan con un detector del tipo Si(Li) o LEGe (por ejemplo, marca Canberra, con resolución de 150 eV a 5.9 keV). La señal eléctrica producida por el detector la procesa su preamplificador adjunto y posteriormente un amplificador. Éste a su vez envía la señal hacia el analizador multicanal, el cual es una tarjeta insertada en una computadora personal, donde se colectan los espectros de rayos X. El haz de protones atraviesa el blanco e incide en una caja de Faraday para medir la corriente de dicho haz, lo cual servirá para determinar el número de iones incidentes sobre el blanco. Para ello la corriente se digitaliza y se integra electrónicamente.

La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, hecho mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar® con un espesor de 12 (2) μm . Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 7 muestras por turno, desplazable verticalmente. El diámetro del haz puede variar entre 1 y 5 mm, según el tipo de estudio deseado (normalmente 5 mm para los filtros obtenidos con el MiniVol).

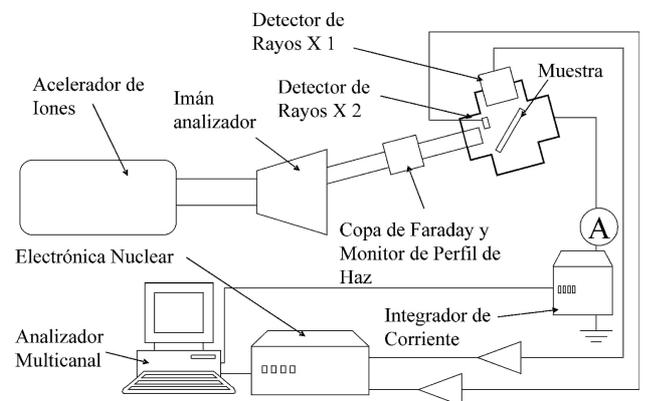


FIGURA 1. Diagrama del dispositivo experimental para el análisis elemental de muestras de aerosoles atmosféricos usando PIXE.

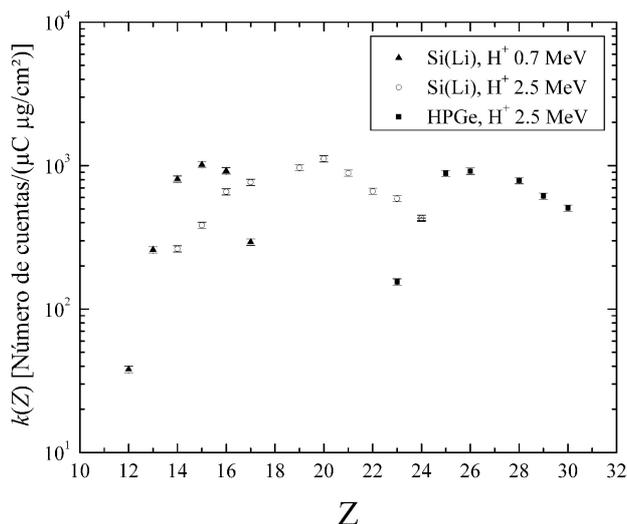


FIGURA 2. Curva de respuesta de los sistemas de detección de rayos X para diversas energías de incidencia de protones y diferentes detectores.

El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas entre 2 y 2.5 MeV) de patrones elementales en forma de película delgada marca Micromatter (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de 50 (5%) μgcm^{-2} y están depositadas sobre Mylar® de 3.5 μm de espesor.

Los compuestos y elementos de las películas son Al, SiO, GaP, CuS_x , NaCl, KI, CaF_2 , ScF_3 , Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, CsBr, Au, Pb, Bi y TiCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular por cada unidad de carga [μC] del haz de iones y por cada unidad de espesor [$\mu\text{g cm}^{-2}$] del elemento en cuestión, como función de su número atómico). Los últimos cuatro patrones mencionados se usan para una curva basada en líneas L alrededor del Pb, mientras que el resto se refiere a una curva de líneas K. La Fig. 2 muestra curvas de sensibilidad típicas para estas últimas líneas, usando diferentes detectores y energías de incidencia del haz de protones. Para obtener una curva de respuesta apropiada es conveniente adquirir tres espectros por elemento y se calcula la media; luego se hace un ajuste por regresión lineal del logaritmo de la respuesta como función del número atómico, con una parábola de segundo grado que ajusta la región de elementos ligeros (con $Z < 22$) y una recta en la de elementos más pesados.

Los espectros colectados se analizan mediante el programa de cómputo QXAS del Organismo Internacional de Energía Atómica [13]. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres, generalmente asociadas a la estadística de conteo y la radiación de fondo bajo el pico en cuestión.

Las áreas para cada elemento se convierten entonces en contenidos elementales (en μgcm^{-2} del elemento) usando la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección. Aquí mismo se incluye el volumen de aire bombeado

durante la toma de la muestra para calcular el contenido por cada metro cúbico de aire, considerando el área total del filtro. La Ec. (1) relaciona todas estas variables:

$$C_i = \frac{N_{X,i} A_F}{k_i Q V}, \tag{1}$$

en donde C_i es la concentración del elemento i , $N_{X,i}$ es el número de fotones en el pico de rayos X del elemento i , A_F es el área del filtro, k_i es la respuesta del detector para ese elemento, Q es la carga total incidente y V es el volumen de aire bombeado.

3. Incertidumbres experimentales en las concentraciones

Los factores que influyen principalmente en la incertidumbre final de las concentraciones elementales son:

- a) Espesor de los patrones de películas delgadas.
- b) Carga acumulada.
- c) Estadísticas de los picos (raíz cuadrada del número de fotones en el pico).
- d) Área de los filtros.
- e) Volumen de aire bombeado para coleccionar la muestra.

Como ya se mencionó antes, para el inciso (a) el fabricante de los patrones especifica que la incertidumbre es el 5% del espesor certificado. La incertidumbre en la carga acumulada se estima como del 1% para especímenes delgados, hecho que se corrobora con mediciones repetitivas de espectros de rayos X de patrones en forma de películas delgadas, para una carga acumulada preestablecida [14]. La incertidumbre en (c) depende del espectro y el elemento en particular. Por otro lado, para estimar la incertidumbre en el área de los filtros, se parte de la ecuación

$$A_F = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \tag{2}$$

donde D es el diámetro del filtro, medido con una regla o con un calibrador. Si se usa una regla, se considera que la incertidumbre $u(D) = 0.1$ cm. Sustituyendo (2) en (1), la concentración elemental medida es:

$$C_i = \frac{N_{X,i} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2}{k_i Q V} \tag{3}$$

Finalmente, para encontrar la incertidumbre en el volumen de aire bombeado, es necesario recurrir a la calibración del medidor de flujo del muestreador. El volumen de aire bombeado es $V = F_R t$, en que F_R es el flujo real de aire y t es el tiempo durante el cual se acumuló la muestra. Entonces, partiendo de la Ec. (3), la aplicación de la Ec. (10)

de la Ref. 1 da como resultado para la incertidumbre $u(C_i)$ de C_i :

$$u(C_i) = C_i \left[\frac{u^2(N_{Xi})}{N_{Xi}^2} + \frac{4u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(k_i)}{k_i^2} + \frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(F_R)}{F_R^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

De acuerdo con el certificado de calibración [10], se tiene que el flujo real es

$$F_R = (m_V F_{Ind} + b_V) \sqrt{\frac{P_{std}}{P_R} \cdot \frac{T_R}{T_{std}}} \quad (5)$$

En esta ecuación, m_V y b_V son la pendiente y la ordenada al origen de la recta de calibración (obtenida por la comparación con el flujómetro trazable al NIST), F_{Ind} es la lectura del flujo en el rotámetro, P_{std} y T_{std} son la presión y temperatura a nivel del mar (altitud a la que se efectúa la calibración), respectivamente, mientras que P_R es la presión en el sitio donde se colectaron las muestras y T_R es la temperatura promedio del período de colección de muestras. De nuevo, aplicando la Ec. (10) en la Ref. 1, resulta para la incertidumbre de F_R :

$$u(F_R) = \left\{ [F_{Ind}^2 \cdot u^2(m_V) + m_V^2 \cdot u^2(F_{Ind}) + u^2(b_V)] \left[\frac{P_{std}}{P_R} \frac{T_R}{T_{std}} \right] + (m_V F_{Ind} + b_V)^2 \times \left(\frac{P_{std}}{P_R} \right) \left(\frac{1}{T_R T_{std}} \right) u^2(T_R) \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Ahora bien, de los datos de calibración del rotámetro (Fig. 3) y tomando en cuenta que el muestreo se efectuó en la ZMVM, donde $P_{std}/P_R = 1.297$ (considerando que la incertidumbre para este cociente es muy pequeña), suponiendo que la temperatura promedio del período de muestreo es $T_R = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$, además de que $T_{std} = 298\text{ K}$, y con una incertidumbre de la medición del flujo en el rotámetro $u(F_{Ind}) = 0.1\text{ L min}^{-1}$, si el flujo nominal de operación del MiniVol es $F_{Ind} = 5\text{ L min}^{-1}$, la incertidumbre en el flujo real es $u(F_R) = 0.12\text{ L min}^{-1}$.

Finalmente, de acuerdo también con el fabricante del equipo de muestreo [10], la incertidumbre en el tiempo de colección de la muestra es $u(t) = 0.1\text{ h} = 6\text{ min}$.

Este procedimiento, por tanto, da como resultado la incertidumbre de cada una de las concentraciones elementales medidas en las muestras. Es importante hacer notar que este método es válido porque las cantidades de entrada en las Ecs. (3) y (5) no están correlacionadas entre sí.

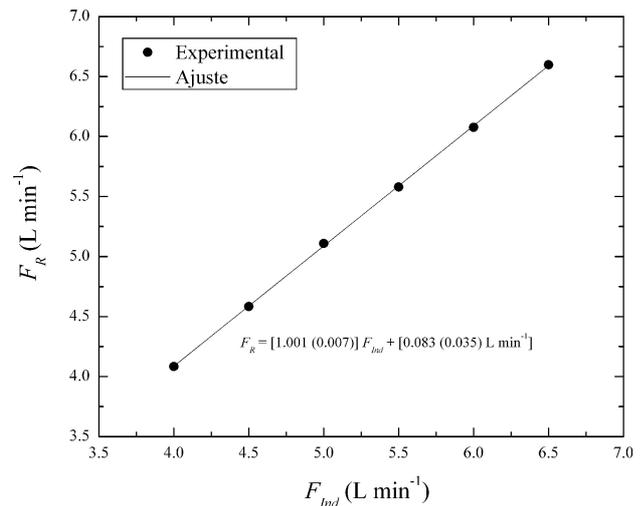


FIGURA 3. Gráfica de calibración del rotámetro en el muestreador MiniVol [10].

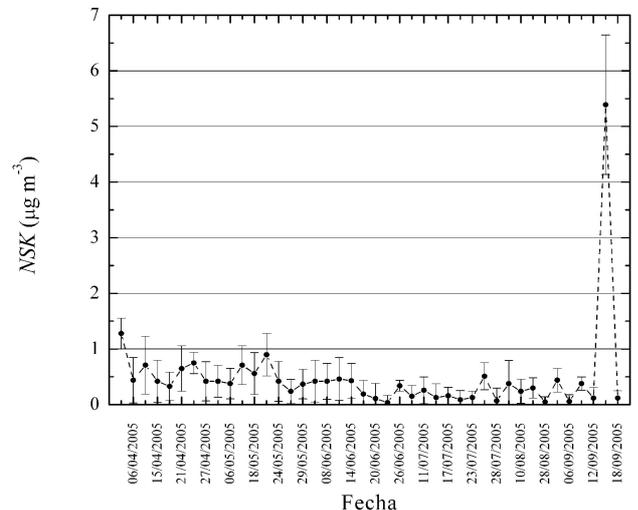


FIGURA 4. Valores de la variable NSK a lo largo del período de estudio, teniendo en cuenta que las variables elementales están correlacionadas para la evaluación de la incertidumbre.

4. Cantidades derivadas de las concentraciones elementales

A partir de las concentraciones elementales obtenidas (junto con sus incertidumbres) para cada muestra, es posible determinar las concentraciones de otras cantidades definidas con base en la composición de ciertas fuentes emisoras de los aerosoles atmosféricos [5]:

$$\text{Suelo} = 2.20\text{Al} + 2.49\text{Si} + 1.63\text{Ca} + 1.94\text{Ti} + 2.38\text{Fe}, \quad (7)$$

$$\text{Sulfato} = 4.125\text{S} \quad (8)$$

$$\text{NSK} = \text{K} - 0.52\text{Fe}. \quad (9)$$

En estas ecuaciones, Suelo representa la concentración de partículas derivadas del suelo, Sulfato es la concentración de sulfato de amonio, y NSK es la concentración de K con un origen distinto al suelo (por ejemplo, humo), mientras que Al, Si, Ca, Ti, Fe, S y K representan las concentraciones de los elementos correspondientes. Las Ecs. (7) y (9) se obtienen a partir de las formas de los óxidos y composición promedio de la corteza terrestre.

Al evaluar las cantidades Suelo y NSK, sin embargo, resulta que las concentraciones elementales Al, Si, Ca, Ti, Fe y K están correlacionadas, a veces fuertemente, por provenir de la misma fuente emisora. Por tanto, en estas circunstancias es necesario recurrir a las Ecs. (13) y (14) de la Ref. 1, que establece que la incertidumbre combinada $u_C(f)$ para una cantidad f derivada de otras N cantidades correlacionadas x_i , con incertidumbres $u(x_i)$ está dada por

$$u_C^2(f) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j). \quad (10)$$

En esta ecuación, $r(x_i, x_j)$ es el coeficiente de correlación lineal entre las cantidades x_i y x_j . Si, por ejemplo, la Ec. (10) se aplica a la Ec. (9) de NSK, la fórmula resultante para la incertidumbre combinada de NSK es

$$u_C^2(\text{NSK}) = u^2(\text{K}) + (0.52)^2 u^2(\text{Fe}) + 2(0.52)u(\text{K})u(\text{Fe})r(\text{K},\text{Fe}). \quad (11)$$

Esto incluye sólo un término más que el caso no correlacionado. En contraste, la aplicación de la Ec. (6) a la variable Suelo resulta en una suma de 15 términos, tal como se muestra en el Apéndice.

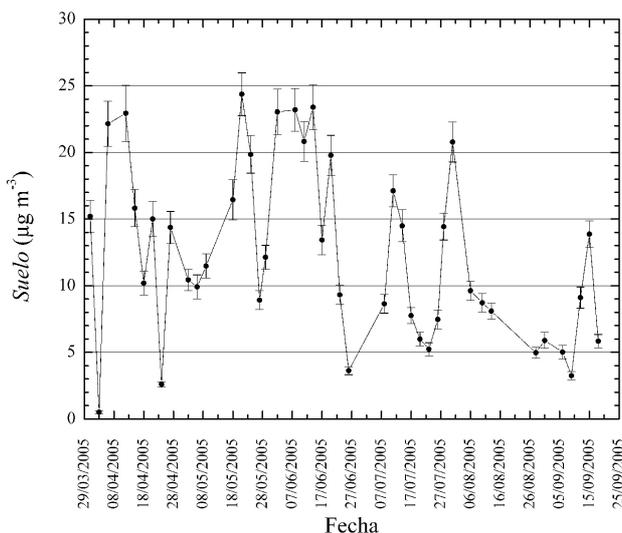


FIGURA 5. Valores de la variable Suelo a lo largo del período de estudio, teniendo en cuenta que las variables elementales están correlacionadas para la evaluación de la incertidumbre.

TABLA I. Matriz de correlación para las concentraciones de elementos de Suelo.

	Al	Si	Ca	Ti	Fe
Al	1	0.957	0.519	0.512	0.659
Si		1	0.550	0.398	0.638
Ca			1	0.476	0.853
Ti				1	0.471
Fe					1

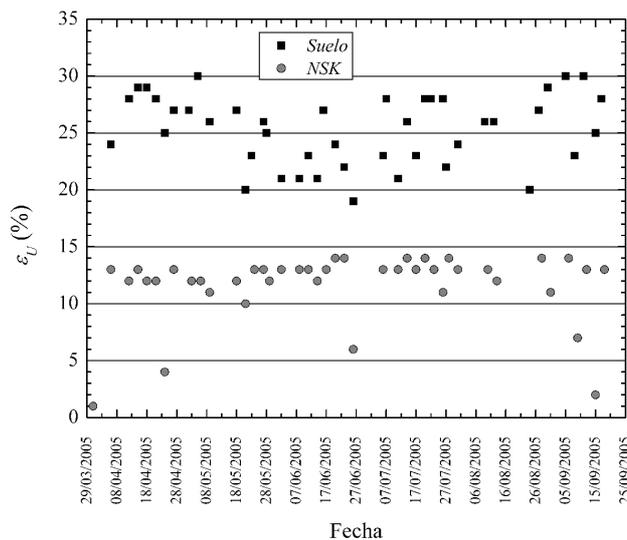


FIGURA 6. Desviación porcentual en la incertidumbre combinada [según la Ec. (12)] de las concentraciones de variables NSK y Suelo de los ejemplos a lo largo del período de estudio.

5. Ejemplo de aplicación

Para ejemplificar el uso de este procedimiento, las incertidumbres de las variables NSK y Suelo se determinan a partir de un conjunto de muestras de PM₁₀ colectadas en el centro de la Ciudad de México (edificio del PUEC-UNAM), durante el año 2005 (del 6 de abril al 18 de septiembre), con una muestra cada tres días, teniendo un tiempo de muestreo de 24 h (1440 min), comenzando a las 8:00 h. Los filtros se analizaron con PIXE, usando un haz de protones de 2.5 MeV, producido por el acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM (IFUNAM). Se utilizaron dos detectores de rayos X (Amptek Si tipo diodo PIN y Canberra LEGe). El detector Si-PIN (situado en una dirección de 30° con respecto a la normal a la muestra) tenía un filtro perforado de Kapton® de 35 µm de espesor, se usó para registrar los rayos X de elementos ligeros (desde Si hasta Ti), mientras que el detector LEGe (a 135° con respecto a la dirección del haz) tenía enfrente un filtro de Al de 35 µm de espesor, con el cual se eliminaron los rayos X emitidos por los elementos ligeros, empleado para medir concentraciones de elementos más pesados que Ti. Alternativamente, otro análisis PIXE de las muestras, con un

TABLA II. Valores medios de las variables *NSK* y *Suelo* con sus respectivas incertidumbres y desviaciones porcentuales según la Ec. (11).

Variable	Media (μgm^{-3})	Incertidumbre sin correlación (μgm^{-3})	Incertidumbre considerando correlación (μgm^{-3})	Desviación en incertidumbres
NSK	0.48	0.29	0.31	8 %
Suelo	12.4	1.2	1.4	17 %

haz de protones con energía 0.7 MeV (producido por el acelerador Van de Graaff de 0.7 MV del IFUNAM), empleando un detector Canberra Si(Li) con una ventana ultradelgada de Be, dio información acerca de elementos más ligeros (Mg y Al), aprovechando la menor radiación de fondo producida por protones de bajas energías. En todos los casos, la función de respuesta del detector k_i se determinó con un conjunto de patrones MicroMatter, como se describió más arriba.

Una vez que se calculan las concentraciones elementales, la matriz de correlación (Tabla I) se calcula para los elementos necesarios en el suelo (Si, Al, Ca, Ti y Fe), para el conjunto de todas la muestra, mientras que el coeficiente de correlación entre K y Fe es $r(\text{K}, \text{Fe}) = 0.294$. Por lo tanto, es posible ahora aplicar la Ec. (10) para determinar la incertidumbre combinada de las variables de NSK y Suelo para cada muestra. La Fig. 4 muestra los resultados de NSK en función de la fecha de toma de muestras, con la incertidumbre correspondiente obtenida con la inclusión del coeficiente de correlación, mientras que la Fig. 5 muestra la misma para Suelo. En particular, con la incertidumbre en NSK no es posible asegurar que esta cantidad está presente en las muestras en el periodo comprendido entre junio y agosto de 2005, porque los valores son cercanos a cero y sus incertidumbres son semejantes a ellos, con un pico fuerte en el 15 de septiembre, debido a los fuegos artificiales durante las celebraciones del día de la Independencia de México. El efecto de examinar la correlación entre las concentraciones elementales se muestra en la Fig. 6, donde se traza una desviación porcentual entre ambas incertidumbres (sin y con la correlación) en función de la fecha de la colección de muestra. Esta desviación porcentual ε_U se define como

$$\varepsilon_U = \frac{u_{C,C}(\text{Suelo}) - u_{C,U}(\text{Suelo})}{u_{C,C}(\text{Suelo})} \times 100. \quad (12)$$

En esta ecuación, $u_{C,U}(\text{Suelo})$ se refiere a la incertidumbre combinada evaluada sin correlación y $u_{C,C}(\text{Suelo})$ representa la incertidumbre que se evalúa con correlación. Se define la cantidad ε_U únicamente para los propósitos de este trabajo de este trabajo, y hay una ecuación correspondiente para NSK. Es evidente que la incertidumbre puede subestimarse (en valor absoluto) hasta en un 14 % para NSK y el 30 % para Suelo cuando la correlación se pasa por alto.

Aunque en este ejemplo en particular no se modifiquen las conclusiones después de evaluar las concentraciones de la variable de Suelo, en el otro caso el contenido medido es muy cercano a cero; por lo tanto no es posible asegurar que la variable está presente en un caso concreto [15]. Otras aplicaciones podrían tener efectos más fuertes por las correlacio-

nes. En lo referente al valor promedio de las variables y sus incertidumbres (junto con sus desviaciones porcentuales), se encuentra un resumen en la Tabla II. Para encontrar la incertidumbre combinada de estos promedios se deben efectuar evaluaciones tipo A y tipo B [16]. Para la tipo A, basta con determinar la desviación estándar de la media para los valores encontrados en NSK y Suelo, basándose en la definición de la evaluación tipo A [1]. Para la evaluación tipo B, debe calcularse la media de las incertidumbres tipo B de cada valor, tal como se obtuvieron más arriba y según lo demuestran Kirkup y Frenkel [16]. Por tanto, la media aritmética para la variable NSK es igual a 0.48 (0.29) μgm^{-3} cuando no se considera la correlación, cambiando la incertidumbre al valor 0.31 μgm^{-3} al considerar dicha correlación, es decir, sólo hay una desviación porcentual (definida por la Ec. (12) igual a 8%. Para la variable Suelo la concentración media en el periodo de estudio es de 12.4 (1.2) μgm^{-3} sin correlación, modificándose a un valor de 12.4 (1.4) μgm^{-3} al incluir la matriz de correlación, con una desviación porcentual, según la Ec. (12), de 17%. Debe notarse que el aumento en la incertidumbre es proporcionalmente mayor para la variable Suelo porque existe una mayor correlación entre los elementos involucrados para su cálculo. La incertidumbre relativa final en el promedio de NSK es muy grande debido al pico del 15 de septiembre, hecho que aumenta considerablemente la dispersión de los datos.

6. Conclusiones

Los ejemplos anteriores mostraron el procedimiento para la evaluación adecuada de la incertidumbre total combinada en cantidades derivadas obtenidas en el análisis de muestras de aerosoles. Aunque más bien engorroso, este proceso es necesario para llegar a las incertidumbres correctas, de acuerdo con las normas oficiales actuales. Las incertidumbres "nuevas" pueden alterar las conclusiones alcanzadas en un estudio en especial. Cabe señalar que este método se aplicó a un caso particular bastante sencillo (análisis elemental de aerosoles atmosféricos), pero debe considerarse y extenderse a otros estudios en las ciencias físicas y ambientales.

Agradecimientos

Los autores reconocen la asistencia técnica de K. López y F.J. Jaimes. Trabajo apoyado en parte por DGAPA-UNAM (proyecto IN-103307).

Apéndice

Considerando la definición de la variable Suelo a partir de la Ec. (7), la aplicación de la Ec. (9) para evaluar la incertidumbre combinada de esta variable, se tiene

$$u_C^2(\text{Suelo}) = u_{C,N}^2(\text{Suelo}) + 2u_{C,C}^2(\text{Suelo}), \quad (\text{A.1})$$

en donde $u_{C,N}(\text{Suelo})$ se refiere a la contribución a la incertidumbre sin considerar la correlación, mientras que $u_{C,C}(\text{Suelo})$ se refiere a la parte que incluye la correlación entre las variables.

Así, para el primer término se tiene

$$\begin{aligned} u_{C,N}^2(\text{Suelo}) = & (2.2)^2 u^2(\text{Al}) + (2.49)^2 u^2(\text{Si}) \\ & + (1.63)^2 u^2(\text{Ca}) + (1.94)^2 u^2(\text{Ti}) \\ & + (2.38)^2 u^2(\text{Fe}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Mientras que para el segundo término aparece

$$\begin{aligned} u_{C,C}^2(\text{Suelo}) = & (2.2) \left[2.49u(\text{Al,Si}) + 1.63u(\text{Al,Ca}) \right. \\ & \left. + 1.94u(\text{Al,Ti}) + 2.38u(\text{Al,Fe}) \right] \\ & + (2.49) \left[1.63u(\text{Si,Ca}) + 1.94u(\text{Si,Ti}) \right. \\ & \left. + 2.38u(\text{Si,Fe}) \right] + (1.63) \left[1.94u(\text{Ca,Ti}) \right. \\ & \left. + 2.38u(\text{Ca,Fe}) \right] \\ & + (1.94) \cdot (2.38)u(\text{Ti,Fe}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ecuación en la que

$$u(x_i, x_j) = u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (\text{A.4})$$

es la covarianza entre las variables x_i y x_j , calculadas con las cantidades definidas en la Sec. 4.

-
- Norma Mexicana NMX-CH-140-IMNC-2002: Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones (Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C., México, 2002).
 - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (International Organization of Standardization, Ginebra, 1993).
 - S.A.E. Johansson y J.L. Campbell, *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis* (John Wiley & Sons, Chichester, 1988).
 - J. Miranda, I. Crespo y M.Á. Morales, *Environmental Science & Pollution Research* **7** (2000) 14.
 - J. Miranda, T.A. Cahill y J.R. Morales, *Atmospheric Environment* **28** (1994) 2299.
 - F. Lucarelli, P.A. Mandò, S. Nava, P. Prati y A. Zucchiatti, *Italy. Journal of the Air & Waste Management Association* **54** (2004) 1372.
 - D. Salcedo *et al.*, *Atmospheric Chemistry and Physics* **6** (2006) 925.
 - K.S. Johnson *et al.*, *Atmospheric Chemistry and Physics* **6** (2006) 4591.
 - M.C. Fondelli *et al.*, *Atmospheric Environment* **42** (2008) 8185.
 - MiniVol Portable Air Sampler Operation Manual* (Airmetrics Corp., Eugene, OR, 2001).
 - P.C. Reist, *Aerosol Science and Technology* (McGraw-Hill, Nueva York, 1993).
 - J. Miranda, *Analysis of Atmospheric Aerosols in Large Urban Areas with Particle Induced X-Ray Emission*, en K.R. Spurny (ed.) *Aerosol Chemical Processes in the Environment* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2000) p. 405.
 - Manual for QXAS (International Atomic Energy Agency, Viena, 1995).
 - W. Maenhaut, *PIXE analysis of aluminium in fine atmospheric aerosol particles collected on Nuclepore polycarbonate filter, en Markowicz, A.A. (Ed.), Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements* (International Atomic Energy Agency, Viena, 2004) p. 63.
 - J. Miranda, V.A. Barrera, A.A. Espinosa, O.S. Galindo y J. Meinguer, *X-Ray Spectrometry* **34** (2005) 315.
 - L. Kirkup y B. Frenkel, *An Introduction to Uncertainty in Measurement* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).