



COMUNICACIÓN TÉCNICA

Ensayos de laboratorio requeridos por la norma UNE–EN 14625:2005 para los instrumentos de medida de ozono en aire ambiente

Autor: Cristina Romero Trigueros

Institución: Universidad de Murcia

e-mail: c.romerotrigueros@um.es

Otros Autores: Marta Doval Miñarro (Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria. Universidad de Murcia); Jonathan Barberá Rico (Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria. Universidad de Murcia); Enrique González Ferradás (Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria. Universidad de Murcia)

RESUMEN

La importancia de la correcta medida de los contaminantes atmosféricos es esencial para poder estimar su incidencia en la población y el medio ambiente general y poder gestionar de forma eficaz la calidad del aire. En particular, las medidas de ozono troposférico resultan de gran importancia en las regiones meridionales de Europa, sobre todo en épocas estivales, dado que la formación de este compuesto nocivo procede de la actividad fotoquímica propiciada por la radiación solar. La Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, actualmente en vigor, establece como método de referencia para la determinación del ozono troposférico la fotometría ultravioleta, de acuerdo con la norma EN 14625:2005. La principal novedad de esta norma es la evaluación de una serie de características de funcionamiento de los equipos de medida de ozono para asegurar la calidad de los datos. Al conjunto de todos los ensayos que la norma expone, junto con el cálculo de la incertidumbre de las lecturas, se le denomina Ensayo de Aprobación de Tipo. En el presente Trabajo se han llevado a cabo las siguientes actuaciones, que constituyen una primicia en nuestro país. En primer lugar, se ha adecuado una cámara de atmósferas controladas para la realización de los ensayos de aprobación de tipo en laboratorio. En segundo lugar, se ha sometido a dos analizadores de ozono, comúnmente utilizados en las estaciones de vigilancia atmosférica de nuestro país, a las pruebas de laboratorio del ensayo de aprobación de tipo para conocer la adecuación de sus comportamientos a los requisitos de la citada norma. Y, por último, se ha discutido la norma y se han propuesto, en función de las pruebas realizadas, posibles modificaciones a los ensayos descritos con el fin de complementar el estudio del comportamiento de los analizadores. Todo esto contribuirá a mejorar la calidad de los equipos de medida lo que repercutirá, a su vez, en una mejor gestión de la calidad del aire.

Palabras Clave: Contaminación atmosférica; calidad del aire ambiente; ozono troposférico; norma UNE–EN 14625:2005; analizadores de ozono

I. Introducción

I.1 Gestión de la contaminación del aire ambiente y objetivos del estudio

La contaminación atmosférica supone importantes riesgos para la salud humana y el medio ambiente, estando su origen asociado al desarrollo industrial y económico experimentado principalmente por los países del “primer mundo” en el último siglo, debido al requerimiento cada vez mayor de bienes de consumo y energía. En las últimas dos décadas el problema de la contaminación atmosférica se ha extendido con mayor gravedad a otras zonas, en especial a los denominados países emergentes (China, India, Brasil...) donde la industrialización y el tráfico urbano han crecido descontroladamente sin que se hayan aplicado medidas para mitigar los impactos ambientales que provocan.

La presencia de contaminantes en la atmósfera se establece mediante el concepto de *inmisión*. La concentración de los contaminantes en inmisión suele medirse en puntos suficientemente alejados de las fuentes como para no poder discernir cuál de ellas es la causante de los niveles de contaminación. Son los niveles de inmisión los que determinan la calidad del aire y los efectos de los contaminantes sobre la salud o el medio ambiente. Mediante estudios epidemiológicos sobre la salud y la vegetación se han establecido valores de referencia para los niveles de inmisión de cada contaminante, de tal manera que por debajo de ellos, la calidad del aire es aceptable, evitándose los efectos nocivos que éstos pudieran producir, al menos según los conocimientos científicos actuales.

La *monitorización ambiental* es el proceso por el cual se obtienen datos de concentración de los contaminantes atmosféricos en un determinado intervalo de tiempo, para posteriormente compararlos con los valores límite u objetivo establecidos.

En 1996, se adoptó la Directiva Marco 96/62/CE, de 27 de septiembre, *sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente*, que establece un marco comunitario en esta materia, identificando los contaminantes atmosféricos que deben someterse a seguimiento. Desde la publicación de la Directiva marco se promulgaron cuatro directivas hijas (Figura 1) que desarrollaron aspectos más concretos de aquella, lo que ocasionó la dispersión de la legislación en materia de calidad de aire. Por ello, por motivos de claridad, simplificación y eficacia administrativa, el 11 de junio de 2008 se publicó y entró en vigor la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa* que engloba a la Directiva Marco y a tres de sus Directivas hijas y renueva algunos aspectos, incorporando los últimos conocimientos científicos y la experiencia adquirida por los Estados Miembros en esta materia [Directiva 2008/50/CE].

Tanto la Directiva 96/62/CE como la Directiva 2008/50/CE establecen para cada contaminante atmosférico regulado, el método de referencia que los Estados miembros deben aplicar para realizar sus mediciones (o cualquier otro método, si pueden demostrar que generan resultados equivalentes a los propuestos). Estos métodos, basados en principios físico-químicos, se integran generalmente en equipos automatizados, que deben ser calibrados con procedimientos de referencia que garanticen una calidad

aceptable de las medidas. **La Directiva 2008/50/CE, establece los mismos métodos analíticos que la antigua Directiva para la medida de los contaminantes, pero lo hace tomando en consideración nuevas normas EN.** Una de las diferencias fundamentales entre la Directiva 2008/50/CE y la antigua legislación son las características exigidas para los equipos de medida de los contaminantes gaseosos regulados, cuyo estudio constituye uno de los objetivos de este Trabajo.

El correcto funcionamiento de los equipos de monitorización ambiental es fundamental para el conocimiento de la situación real troposférica, dado que determina el grado de cumplimiento de los valores límite u objetivo establecidos en la legislación, lo que permite delimitar las áreas problemáticas que deben ser objeto de análisis y detectar las causas responsables del incumplimiento de la normativa y proceder a la protección necesaria.

Entre los contaminantes atmosféricos regulados en inmisión en Europa se encuentra el ozono. El método normalizado para la determinación de esta especie es la fotometría ultravioleta descrito, anteriormente, en la norma española UNE 77-221:2000, sustituida a partir de la entrada en vigor de la Directiva 2008/50/EC por la norma UNE-EN 14625:2005.

La norma UNE-EN 14625:2005 tiene como principal novedad con respecto a la UNE-EN 77221 la evaluación de una serie de características de funcionamiento de los equipos utilizados para la determinación de ozono de modo que se verifique que se cumplen los criterios mínimos para asegurar la calidad de los datos. Al conjunto de todos los ensayos que la norma expone, se le denomina *Ensayo de Aprobación de Tipo*. Un analizador será de Tipo Aprobado si cumple todos los criterios que la norma establece.

En el presente Trabajo se han llevado a cabo las siguientes actuaciones, que constituyen una primicia en nuestro país:

- Adecuar una cámara de atmósferas controladas para la realización de los ensayos de aprobación de tipo en laboratorio para analizadores de ozono por fotometría ultravioleta.
- Someter a dos analizadores de ozono, comúnmente utilizados en las estaciones de vigilancia ambiental de nuestro país, a las pruebas de laboratorio del ensayo de aprobación de tipo de acuerdo con la norma UNE-EN 14625:2005

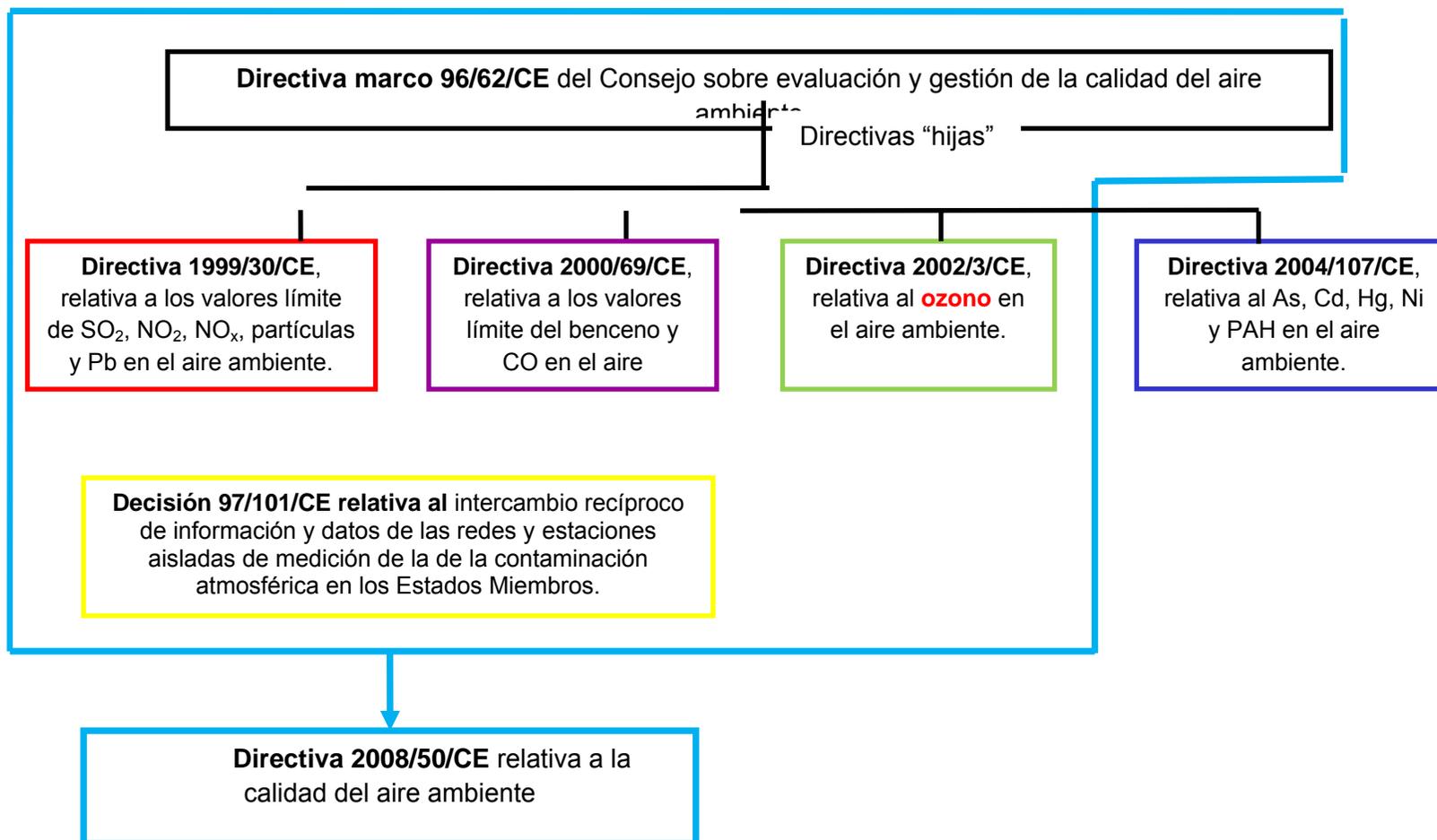


Figura 1 - Disposiciones europeas en materia de calidad de aire.

I.2 El ozono troposférico

El ozono troposférico está considerado como uno de los contaminantes más importantes y estudios recientes apuntan a incrementos globales de los niveles de ozono entre el 1 y el 2% anual [Solomon, 2000; Chaimenides, 1994]. Es un contaminante secundario ya que no es vertido directamente a la atmósfera sino que se forma a partir de los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante reacciones fotoquímicas provocadas por la luz solar. El conjunto de especies primarias y secundarias formado por los procesos citados, se denomina smog fotoquímico [Baird, C., 2001].

En la Figura 2 se muestra la secuencia típica del smog fotoquímico. En las ciudades, los precursores del ozono (NO_x e hidrocarburos) comienzan a acumularse a primeras horas de la mañana, por el intenso tráfico habitual, pero el máximo de ozono no se alcanza hasta las primeras horas de la tarde. Estos contaminantes se transportan por el viento y pueden afectar entornos rurales alejados de las áreas metropolitanas [Manahan S.E, 1994].

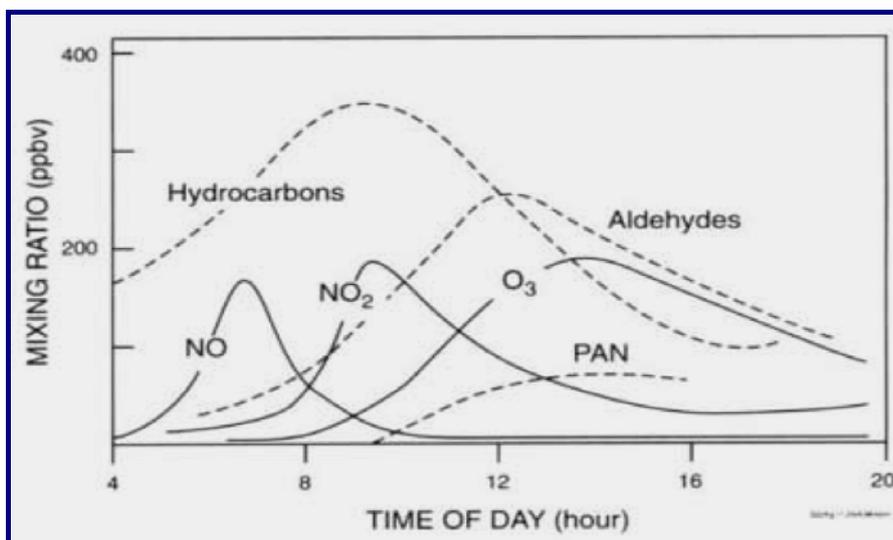


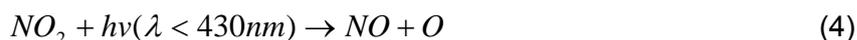
Figura 2 - Evolución de la composición química en un episodio de smog fotoquímico [Godoy R., 1995].

Como mecanismos naturales de generación de ozono troposférico cabe citar la difusión del compuesto procedente de la estratosfera, la formación a partir de oxígeno atómico que puede generarse por fenómenos eléctricos durante las tormentas y la presencia natural de los precursores debida a incendios forestales, producción de metano por descomposición de materia orgánica y la emisión de hidrocarburos por la vegetación, como isoprenos y terpenos, provocando óxidos de nitrógeno y COVs. Mientras que los precursores citados estén a bajas concentraciones, la generación de ozono se mantiene en niveles aceptables (21 a 64 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ lo que supone una concentración del 17 al 50% del valor objetivo para la protección de la salud humana) con máximos en primavera y verano.

Las actividades antropogénicas más importantes que originan ozono son todas aquellas que dan lugar a sus precursores, NO₂ y COVs, derivadas fundamentalmente de procesos de combustión a elevadas temperaturas.

La formación de O_3 es un proceso complejo que depende de muchos factores, en los que se incluye la concentración de los precursores, la relación entre sus concentraciones, la intensidad de la luz solar, el mezclado atmosférico y la reactividad de los precursores orgánicos [Warneck, P., 1988].

En primer lugar, cabe destacar que el precursor más importante es el dióxido de nitrógeno, siendo el mecanismo primario la reacción fotoquímica siguiente:



Esto es, el dióxido de nitrógeno se descompone por fotones característicos del rango de la luz visible, produciendo óxido nítrico y oxígeno atómico. Este átomo se combina con oxígeno molecular y genera ozono.



En ausencia de otras reacciones competitivas, la rápida reacción del NO con el O_3 cierra el ciclo regenerando la molécula de NO_2 según la reacción:



Esta última reacción representa el mecanismo de reducción del ozono troposférico más importante. Las reacciones 4, 5 y 6 ocurren de forma simultánea, estableciéndose una concentración de ozono que viene definida por la expresión:

$$[O_3] = k \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (7)$$

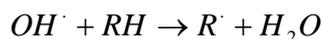
donde k es un factor que depende de las constantes de las reacciones 6 y 7.

Por lo tanto, **la concentración de ozono crece cuando aumenta la relación NO_2/NO y la constante k , la cual depende de la intensidad solar** [Baird, C., 2001].

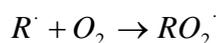
Con relación a lo anterior conviene añadir que la formación de ozono debida exclusivamente a los óxidos de nitrógeno está lógicamente limitada por la concentración total del dióxido de nitrógeno, es decir, cuanto menor sea dicha concentración menor será la formación de oxígeno atómico y, por ende, la de ozono. Pero en el aire de las ciudades o en las zonas industriales coexisten óxidos de nitrógeno y COVs y estos últimos distorsionan el ciclo antes citado aumentando la concentración del ozono generado. Las numerosas reacciones químicas y fotoquímicas donde intervienen los COVs dependen de las especies de partida, siendo diferentes si se trata de hidrocarburos saturados, insaturados, aldehídos, etc. Incluso, el monóxido de carbono y el metano intervienen como precursores del ozono pero las velocidades de las reacciones iniciales son más lentas que las correspondientes a las otras especies citadas.

La participación de los COVs en la formación de ozono presenta las siguientes características [Baird, C., 2001]:

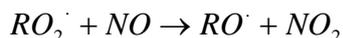
- Se inicia por radicales hidroxílicos, OH^{\cdot} , formados a su vez por otros precursores durante los periodos diurnos. Los radicales OH^{\cdot} actúan sobre los compuestos orgánicos antes citados (RH) formando nuevos radicales (R^{\cdot}):



- El radical R^{\cdot} es muy reactivo formando rápidamente un radical peróxido (RO_2^{\cdot}), algo más estable que el primero, al reaccionar con el oxígeno.



- Y a su vez, este último reacciona con óxido nítrico formando dióxido de nitrógeno:



Esta última reacción es una de las más importantes en el proceso causante del aumento del ozono troposférico debido a los COVs, dado que consume NO y produce NO_2 , aumentando la formación de oxígeno atómico y ozono.

Según lo anterior el ozono se forma por precursores “directos”, el dióxido de nitrógeno, e “indirectos” los COVs que potencian la reacción primaria.

Sin NO_x no habría o se reduciría mucho la producción fotoquímica de ozono en la troposfera. Aunque el ozono es considerado como un contaminante debido a su toxicidad a elevadas concentraciones, sin ozono la concentración de los radicales OH^{\cdot} , el mayor desinfectante atmosférico por su capacidad oxidante, se vería reducida sustancialmente.

Siempre que participan dos o más reacciones en la generación de una determinada sustancia (el ozono, en este caso) se configura una situación óptima, que da lugar a la producción máxima de la especie final, de manera que fuera de dicho máximo, las reacciones están limitadas por uno u otro de los componentes.

Este planteamiento, muy común cuando se producen reacciones competitivas, se comprende mejor si se observan gráficamente las interrelaciones citadas. En este sentido, Finlayson – Pitts y Pitts (1993) proponen un modelo cinético empírico cuyo resultado final está representado en la Figura 3, donde se indican distintas líneas de isoconcentración de ozono (desde 0.08 a 0.40 ppm) en función de las concentraciones de NO_x (suma de NO y NO_2) –en ordenadas- y de COVs –en abscisas-, para un determinado nivel de intensidad de radiación solar.

Cualquier punto de la bisectriz de la Figura 3 representa una atmósfera en la que la concentración de COVs es ocho veces superior a la de NO_x , considerándose representativa de las concentraciones óptimas de los componentes de partida para obtener las máximas concentraciones de ozono.

El punto A de 0.26 ppm de ozono aproximadamente, situado debajo de la bisectriz, representa unas condiciones ambientales definidas por unos niveles de COVs, NO_x y O₃ tales que, si se mantienen invariables todas las condiciones climatológicas y constante la concentración de NO_x, un aumento de los COVs (punto C) no supone un aumento en la concentración de ozono; sin embargo, partiendo de A, si se mantiene constante la concentración de COVs, el aumento en los niveles de NO_x (punto B) supone un aumento en la concentración de ozono. En general, cualquier punto por debajo de la bisectriz se comporta de la manera citada, denominándose esta parte de la gráfica como el dominio limitado por las concentraciones de NO_x.

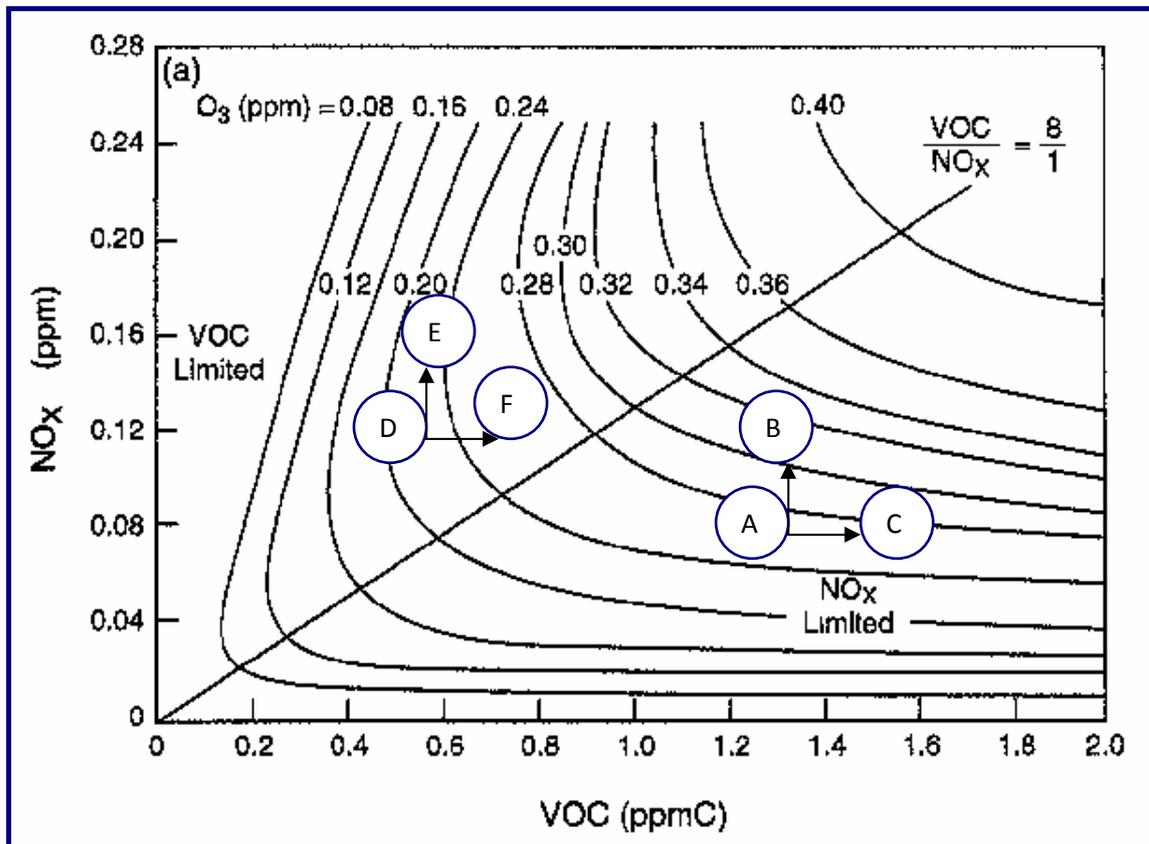


Figura 3 - Isopletas de ozono en función de las concentraciones de NO_x y COVs según el modelo de Finlayson - Pitts and Pitts (1993).

El punto D, situado por encima de la bisectriz representa una situación ambiental en la que, partiendo de las mismas condiciones climatológicas del caso anterior y manteniendo constante la concentración de NO_x, un aumento en los niveles de COVs (punto F) supone un incremento en la concentración de ozono. Por el contrario, si partiendo del punto D, se mantienen constantes los niveles de COVs, un aumento en la concentración de NO_x, puede mantener constante el nivel de O₃ o incluso disminuirlo. En general, la parte de la gráfica por encima de dicha línea es el dominio limitado por las concentraciones de COV's.

I.3 Efectos del ozono troposférico sobre la salud humana, vegetación y materiales

A diferencia del efecto beneficioso del ozono en la estratosfera, su presencia en la subcapa biosférica es perjudicial, debido al fuerte carácter oxidante del compuesto. Al respirar aire contaminado con ozono se produce el ataque oxidante que degrada y erosiona gravemente los tejidos. Este efecto le confiere características tóxicas irritativas. Asimismo, a diferencia de otros irritantes del tracto respiratorio, el ozono es poco soluble en agua, por lo que su incidencia no se limita a la zona superior de dicho tracto (como es el caso de la mayoría de los gases ácidos o básicos y de otros oxidantes que afectan principalmente a la nariz, boca y garganta) sino que alcanza las zonas más profundas del aparato respiratorio – bronquios, bronquiolos y alvéolos -. Los efectos citados se producen de forma paulatina y continuada, cuyas manifestaciones clínicas dependen de la concentración y del tiempo de exposición, siguiendo una ley factorial, esto es: son tanto más graves cuanto mayor sea el producto concentración por tiempo [Fenger, J. y Cols, 1999]. Este comportamiento justifica la definición de los valores objetivo propuestos en la legislación, de manera que el nivel de concentración asignado para la protección de la salud humana, $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, está acompañado por un periodo de exposición octohorario que no debe ser sobrepasado más de 25 días por año civil [Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre]. En ámbitos laborales se ha constatado que el ozono puede disminuir la función pulmonar, agravar procesos asmáticos, provocar dolor pectoral, respiración silbante e incrementar la frecuencia de resfriados y, se estima que estos mismos efectos pueden manifestarse en la población general después de dilatados periodos de exposición, afectando con mayor gravedad a los grupos “críticos” (personas con enfermedades respiratorias crónicas, niños y ancianos). Todo ello se incrementa al realizar ejercicios físicos intensos en los episodios con altas concentraciones de este compuesto.

Las plantas y, en general, los vegetales son más sensibles al ozono que los animales superiores [Fenger, J. y Cols, 1999], provocando clorosis, motas, y necrosis foliar [Health Canada, 1999], y sobre las masas arbóreas se manifiesta mediante una reducción de la función fotosintética y por daños visibles en las hojas. Sin embargo, el impacto más importante que produce el ozono sobre los vegetales no sólo es debido a los efectos citados, sino a los cambios inducidos en la composición de las especies, pérdida de biodiversidad y efectos genéticos [WHO, 2000d].

El ozono junto con otros fotooxidantes químicos daña materiales de muchos tipos, atacando tanto su funcionalidad como su estética. Así, afecta a los plásticos, incluso a bajas concentraciones, agrieta gomas sometidas a tensiones, degrada fibras de celulosa, reduciendo su resistencia a la tracción y otras propiedades físicas, y erosiona superficies revestidas con pinturas o lacas, produciendo grietas y decoloración [Health Canada, 1999].

En presencia de SO_2 , acelera los procesos de corrosión, por lo que su impacto sobre los metales y materiales de construcción es básicamente el resultado de una sinergia con aquél [Health Canada, 1999].

I.4 Detección y cuantificación de ozono troposférico

Los efectos nocivos producidos por el ozono han dado lugar a su regulación donde se definen y establecen los objetivos de calidad del aire en relación a este compuesto. Así, la obligatoriedad de medir las concentraciones de ozono establecida en la legislación hace necesario disponer de métodos para monitorizar este contaminante, y poder así determinar en tiempo real las ocasiones en las que se superan los valores objetivo. Estos métodos, entre otros, pueden ser la fotometría infrarroja, la fotometría ultravioleta, la valoración en fase gaseosa (GPT), la quimioluminiscencia con etileno, la espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS), la detección y medición de distancias por luz (LIDAR), la cromatografía iónica y, por último, los captadores pasivos.

La fotometría ultravioleta se comenta con más detalle a continuación, al ser el método de referencia para la medida de ozono y el que se emplea en este Trabajo. Se basa en la absorción característica de la molécula de ozono cuando es irradiada por radiación ultravioleta. Cuando el haz ultravioleta atraviesa un cierto volumen de gas que contiene moléculas de ozono, se produce una determinada y característica absorción de dicha radiación, que será máxima para longitudes de onda de alrededor de 253.7 nm.

Mediante la Ley de Lambert-Beer de la absorción de la luz se relaciona la transmitancia medida al pasar la luz por la celda de muestra y de referencia (sin ozono) con el coeficiente de absorción del ozono a 253.7 nm y la concentración de éste, ecuación 1.

$$\text{Transmitancia} = \frac{I}{I_0} = \exp(-aCd) \quad (\text{ec. 1})$$

donde I/I_0 es la transmitancia de la muestra de ozono, es decir, el cociente de la irradiancia (comúnmente llamada intensidad de la luz) que llega al detector cuando la celda de absorción contiene el aire muestreado con ozono y la irradiancia cuando la celda contiene el aire sin ozono; a es el coeficiente de absorción del ozono a 253.7 nm en metros cuadrados por microgramo; C es la concentración másica de ozono a la temperatura y presión de la muestra en la celda de absorción, en microgramos por metro cúbico y d es la longitud del camino óptico, en metros.

El esquema de funcionamiento y los elementos básicos de un analizador de ozono por fotometría ultravioleta se muestran en la Figura 4. La muestra de aire a analizar es filtrada para evitar la entrada de polvo que pudiera contener la muestra, llegando hasta una electroválvula de tres vías que conmuta el aire ambiente en dos líneas: en primer lugar lo hace pasar a la celda de medida (o tubo de absorción); a continuación, al conmutar la válvula, el aire pasa por un convertidor catalítico (*scrubber*) que elimina el ozono y convierte el aire ambiente en "aire cero" que es la referencia utilizada ($C_{O_3} = 0$).

Cuando el aire sin ozono se introduce en la celda óptica después de haber atravesado el *scrubber*, la radiación monocromática, centrada en 253.7 nm, es medida a través de un fotodiodo sensible o un detector fotomultiplicador (I_0) dentro del ciclo de referencia y convertida en una señal eléctrica medible. Al medir aire con ozono el fotómetro detecta una radiación menor (I).

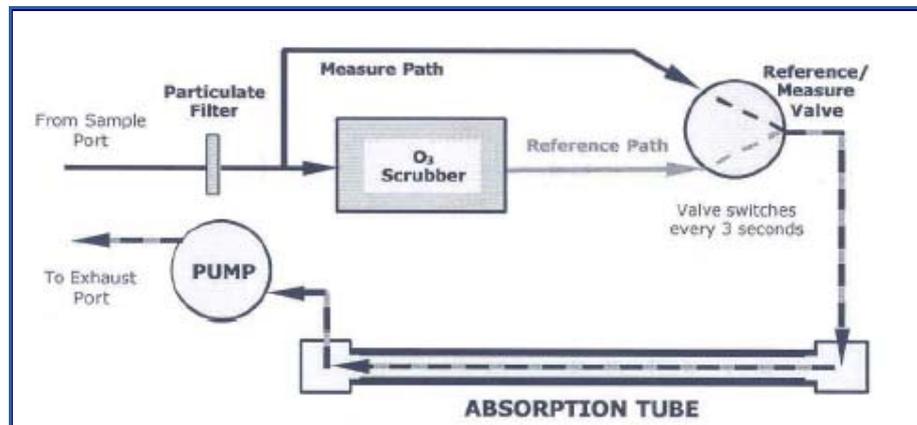


Figura 4 - Ciclo de referencia/medida del gas.

II. Materiales y métodos

II.1 Dispositivo experimental

Para la realización del presente Trabajo fue necesaria la utilización de un sistema dinámico de atmósferas controladas para la generación de mezclas de ozono en distintas condiciones. La Figura 5 recoge un esquema de la instalación diseñada.

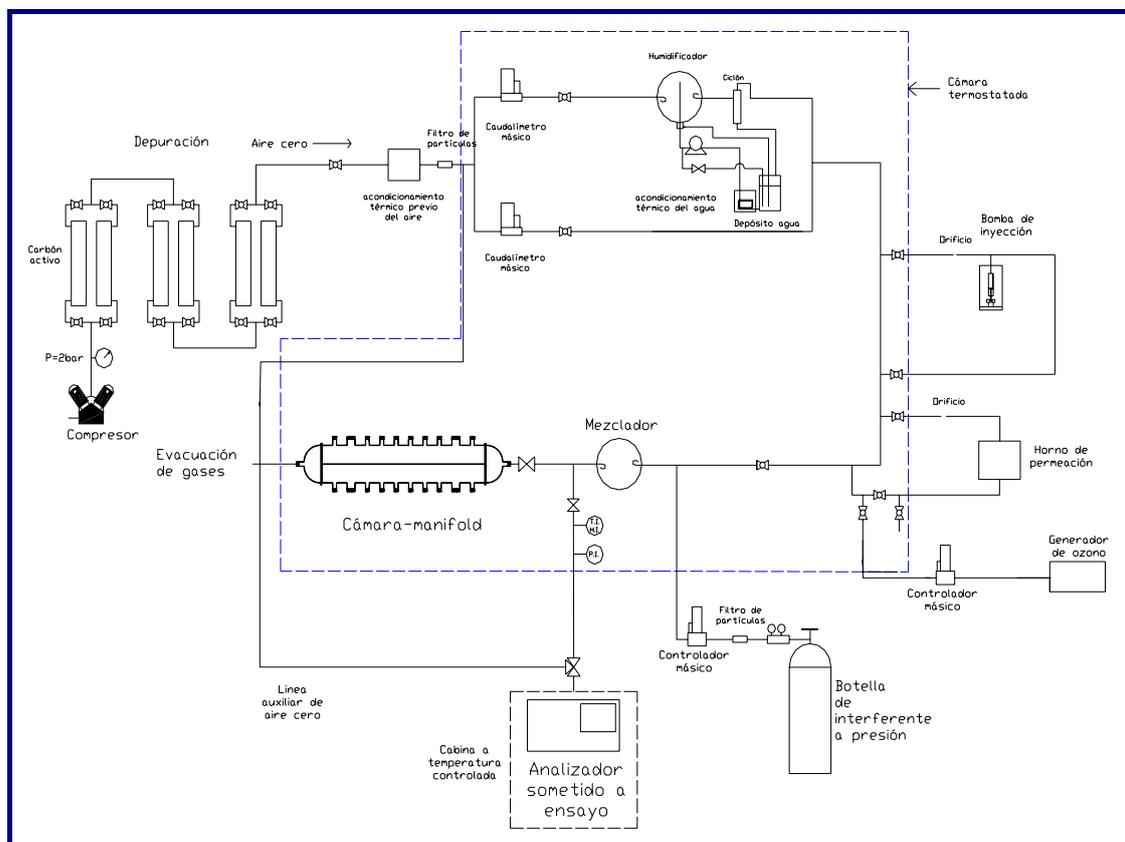


Figura 5. - Diagrama esquemático de los componentes de la instalación.

Inicialmente, el aire es comprimido, purificado mediante la utilización de varios lechos adsorbentes, y acondicionado térmicamente en función de los requerimientos experimentales. Este flujo de aire se divide de modo que una parte del mismo pasa por la línea de humidificación y el restante se hace pasar por la rama de dilución exenta de humedad. Los caudales de cada línea se establecen en función de la humedad requerida en el ensayo. Posteriormente, se introduce el contaminante por medio de los sistemas más convenientes; en este caso se ha utilizado un generador de ozono, descrito posteriormente, y botellas de gases a presión para los interferentes. Para homogeneizar la mezcla, la corriente de aire contaminado pasa a través de un mezclador e, inmediatamente a la salida del mismo, parte del caudal se deriva a la línea de toma de muestra del analizador. Se dispone así mismo de una cámara o *manifold* destinada a otro tipo de ensayos. Los elementos incluidos en el recuadro azul se encuentran acondicionados térmicamente en el interior de una cámara paralelepípedica de cristal y aluminio que dispone de un sistema de impulsión de aire termostataado (que puede controlarse en el rango 0 a 30 ° C). A su vez, la cámara está en el interior de un habitáculo de aluminio y vidrio que aísla la cámara principal del laboratorio.

II.2 Procedimientos de ensayo

El ensayo de Aprobación de Tipo para analizadores de ozono recogido en la norma UNE EN 14625 -en adelante, la Norma- permite evaluar la aptitud de estos analizadores y comprende una serie de pruebas en laboratorio y en campo, así como el cálculo de la incertidumbre expandida de las lecturas. Se lleva a cabo para dos analizadores idénticos del mismo fabricante. Si los analizadores superan todos los requisitos establecidos (esto es, los ensayos individuales de laboratorio y campo, y la incertidumbre expandida), toda la serie de analizadores de idénticas características a los ensayados queda certificada.

Las pruebas de laboratorio se han clasificado en cuatro grupos que distinguen si los aspectos evaluados dependen intrínsecamente del equipo, son debidos a parámetros ambientales, a sustancias interferentes o a características externas, Tabla 1.

La metodología experimental seguida en cada ensayo es la descrita en la norma UNE-EN 14625:2005 para cada uno de ellos y, dada la limitación de espacio, se remite a este documento para obtener los procedimientos detallados. En general, cada uno de los ensayos comienza con el ajuste de los equipos en cero y una concentración próxima al 80% del rango de certificación. A continuación, se estudia la característica de funcionamiento pertinente, por ejemplo, introduciendo sustancias interferentes o variando las condiciones ambientales.

Tabla 1.– Ensayos de laboratorio y campo descritos en la norma UNE-EN 14625 para la aprobación de tipo de analizadores de ozono.

	Grupo	Prueba
Laboratorio	I- Características intrínsecas del analizador	Desviación típica de repetibilidad del valor límite Falta de ajuste Diferencia entre puertos de muestra Deriva a corto plazo del cero Deriva a corto plazo del span Efecto promedio (y II)
	II- Parámetros o condiciones ambientales	Coefficiente de sensibilidad a la presión de la muestra (y IV) Coefficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra
	III- Sustancias interferentes	Vapor de agua (y II) Tolueno Xileno
	IV- Aspectos y características externas al equipo: energía, patrones, ubicación y línea de muestreo	Coefficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico Incertidumbre del patrón de calibración Coefficiente de sensibilidad a la temperatura circundante
Campo	Influencia de todas las características internas y externas	Deriva a largo plazo del cero Deriva a largo plazo del span Desviación típica de reproducibilidad

III. Resultados

III.1 Tiempo de respuesta

Definición y parámetros

Se define el tiempo de respuesta en la norma UNE- EN 14625 como el “*intervalo de tiempo desde el instante en el cual ocurre un cambio de la concentración de muestra en la entrada del analizador y el instante en el cual se alcanza una lectura de salida de un nivel correspondiente al 90% de la lectura de salida estable*”.

Criterios de aceptabilidad

La norma establece que:

1. Los tiempos de respuesta en la subida, t_r , y en la caída, t_f , han de ser inferiores a 180 segundos.
2. Además, debe verificarse, al menos, uno de los dos criterios siguientes:
 - La diferencia entre el tiempo de subida y el tiempo de caída para cada ciclo ha de ser igual o inferior a 10 segundos.

- La diferencia relativa de los tiempos de respuesta, t_d , definida por la siguiente expresión ha de ser igual o inferior al 10%:

$$t_d = \left| \frac{\overline{t_r} - \overline{t_f}}{\overline{t_r}} \right| \cdot 100 \% \quad (\text{ec. 2})$$

Resultados del ensayo y aceptabilidad

En la Tabla 2 se recogen los tiempos de subida y caída para cada uno de los cuatro ciclos ensayados con cada analizador, sus valores medios y las diferencias absolutas (Δt) y relativas (t_d). Se incluyen también los límites de los criterios de aceptabilidad para facilitar la evaluación.

Tabla 2.- Tiempos de respuesta obtenidos en cada ciclo.

Ciclo	ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
	O ₃		O ₃	
	Subida	Bajada	Subida	Bajada
1	18.4	18.0	88.0	81.4
2	18.6	18.0	94.7	77.0
3	18.6	18.1	75.6	94.7
4	18.5	18.2	90.1	81.8
Medias	18.5	18.1	87.1	83.7
Criterio	Tiempos de respuesta en la subida y en la caída ≤ 180 s			
Δt (s)	0.4		3.4	
Criterio	Δt (Diferencia de los tiempos de subida y caída) ≤ 10 s			
t_d (%)	2.4		3.9	
Criterio	t_d (Diferencia relativa entre el tiempo de subida y caída) ≤ 10%			

Ambos analizadores cumplen el primer criterio de aceptación para esta característica de funcionamiento, esto es, los tiempos de subida y bajada en cada canal de cada analizador son inferiores a 180 segundos. Además, cumplen los criterios correspondientes a la diferencia de los tiempos de subida y caída y a la diferencia relativa entre el tiempo de subida y caída. Como se observa, el Analizador I es más rápido que el Analizador II, y esto podría ser debido a las diferencias en las longitudes de los respectivos caminos ópticos.

III.2 Desviación típica de repetibilidad

Definición y parámetros

Se define la repetibilidad de una serie de medidas como el “grado de concordancia entre los resultados de medidas sucesivas del mismo mensurado, llevadas a cabo en las mismas condiciones de medida, denominadas condiciones de repetibilidad e incluyen el mismo procedimiento de medida, el mismo operador, el mismo analizador usado en las mismas condiciones, la misma localización y repetición en un corto período de tiempo”.

La desviación típica de repetibilidad, S_r , se calcula de acuerdo con la ecuación 3.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{ec. 3})$$

donde x_i es la medida individual i-ésima de concentración (ppb), \bar{x} es la media de 20 medidas individuales (ppb) y n es el número de medidas individuales ($n=20$).

Criterios de aceptabilidad

La máxima variación permitida por la Norma para la desviación típica de repetibilidad es de 1 ppb para las lecturas en el nivel de cero, y de 3 ppb para la desviación típica en el nivel del umbral horario de alerta.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Este ensayo proporciona una idea de la precisión del analizador, no obstante, conviene señalar que la concentración generada en la atmósfera controlada sufre fluctuaciones debido a las pequeñas variaciones que experimenta el caudal.

Tabla 3.– Desviación típica de los Analizadores I y II para el nivel cero y umbral de alerta.

Analizador I		Analizador II	
S_r (ppb) nivel cero	S_r (ppb) nivel umbral alerta	S_r (ppb) nivel cero	S_r (ppb) nivel umbral alerta
0.14	0.20	0.97	1.52
Criterio: $S_r < 1$ ppb	Criterio: $S_r < 3$ ppb	Criterio: $S_r < 1$ ppb	Criterio: $S_r < 3$ ppb

Como se observa en la Tabla 3, **ambos analizadores cumplen las condiciones especificadas para esta característica de funcionamiento. No obstante, la desviación típica del Analizador II para el nivel de cero está muy próxima al criterio de aceptación.**

III.3 Deriva a corto plazo

Definición y parámetros

Se define la deriva a corto plazo como la “*diferencia entre las lecturas de cero o rango al inicio y al final de un período de 12 horas*”, esto es, la deriva a corto plazo del cero es la diferencia en la medida de O_3 cuando se realizan dos lecturas de cero separadas entre sí por un periodo de tiempo de 12 horas. La deriva a corto plazo del rango o span es igual a la anterior pero para una concentración suministrada al analizador aproximadamente igual al 80% del rango de calibración.

La deriva a corto plazo en la concentración cero se calcula como sigue:

$$D_{s,z} = (C_{z,2} - C_{z,1}) \quad (\text{ec. 4})$$

donde $D_{s,z}$ es la deriva de cero en 12 horas (ppb), $C_{z,1}$ y $C_{z,2}$ son la media de las medidas del gas cero al inicio y al final del período de deriva (ppb), respectivamente.

Por su parte, la deriva del span se determina con la ecuación 5.

$$D_{s,s} = (C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{s,z} \quad (\text{ec. 5})$$

donde $D_{s,s}$ es la deriva del rango en 12 horas (ppb), $C_{s,1}$ y $C_{s,2}$ son la media de las medidas de gas de rango al inicio y al final del período de deriva (ppb), respectivamente.

Criterio de aceptabilidad

La máxima variación permitida por la Norma para la deriva a corto plazo (12 horas) es de 2 ppb para las lecturas en el nivel de cero, y de 6 ppb para la concentración de rango.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Tabla 4.– Valores de la deriva a corto plazo para los Analizadores I y II.

Analizador I		Analizador II	
$D_{s,z}$ (para C=0 ppb)	$D_{s,s}$ (para C=204 ppb)	$D_{s,z}$ (para C=0 ppb)	$D_{s,s}$ (para C=201.4 ppb)
0.04 ppb	1.15 ppb	0.05	0.24 ppb
-	0.58 %	-	0.12 %

Según los resultados expuestos en la Tabla 4, **los Analizadores I y II cumplen el criterio de aceptación.**

III.4 Linealidad (Falta de ajuste)

Definición y parámetros

La falta de ajuste se define como “*la máxima desviación de la media de una serie de medidas de la misma concentración a la línea de regresión*”. El cumplimiento o no de esta característica es muy importante ya que los resultados proporcionados por los analizadores serán tanto menos precisos cuanto más se aleje la respuesta del equipo del comportamiento lineal.

Los analizadores utilizan un coeficiente de proporcionalidad para correlacionar la transmitancia (I/I_0) medida con un fotomultiplicador de corriente con la concentración y, suponen una respuesta lineal para todo el rango de calibración.

El residuo expresado en valor relativo se obtiene mediante:

$$d_c = (Y_a)_c - (A + B \cdot c) \quad (\text{ec. 6})$$

donde d_c es el residuo de cada valor medio de concentración, $(Y_a)_c$ es el valor medio de las medidas independientes para cada concentración ensayada, A y B son la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión, respectivamente, y c es la concentración patrón generada.

Cada residuo, en valor relativo a su propio nivel de concentración c , se expresa como:

$$(d_r)_c = \frac{d_c}{c} \cdot 100\% \quad (\text{ec. 7})$$

Criterios de aceptabilidad

Los criterios de funcionamiento especificados por la Norma para esta característica son dos:

- Que el mayor de los residuos relativos (X_1), para concentraciones mayores de cero, sea menor o igual al 4% del valor medido.
- Que el residuo para cero ($X_{1,z}$) no sobrepase 5 ppb.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras 6 y 7 se representan las concentraciones del equipo frente a los patrones así como la recta de regresión para cada analizador.

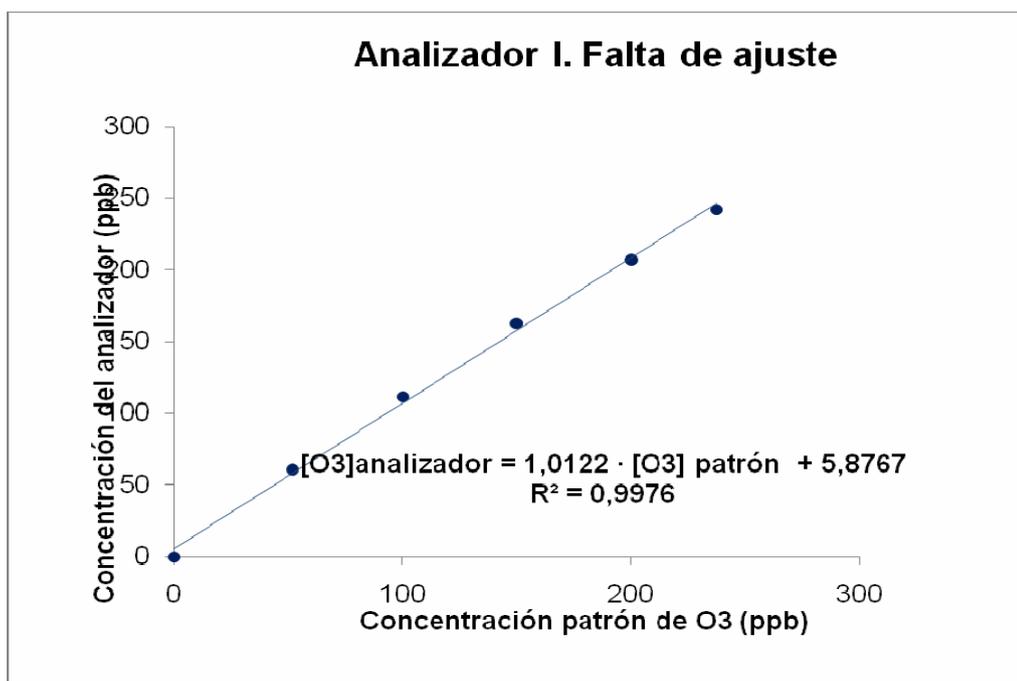


Figura 6 – Regresión lineal de los datos del Analizador I.

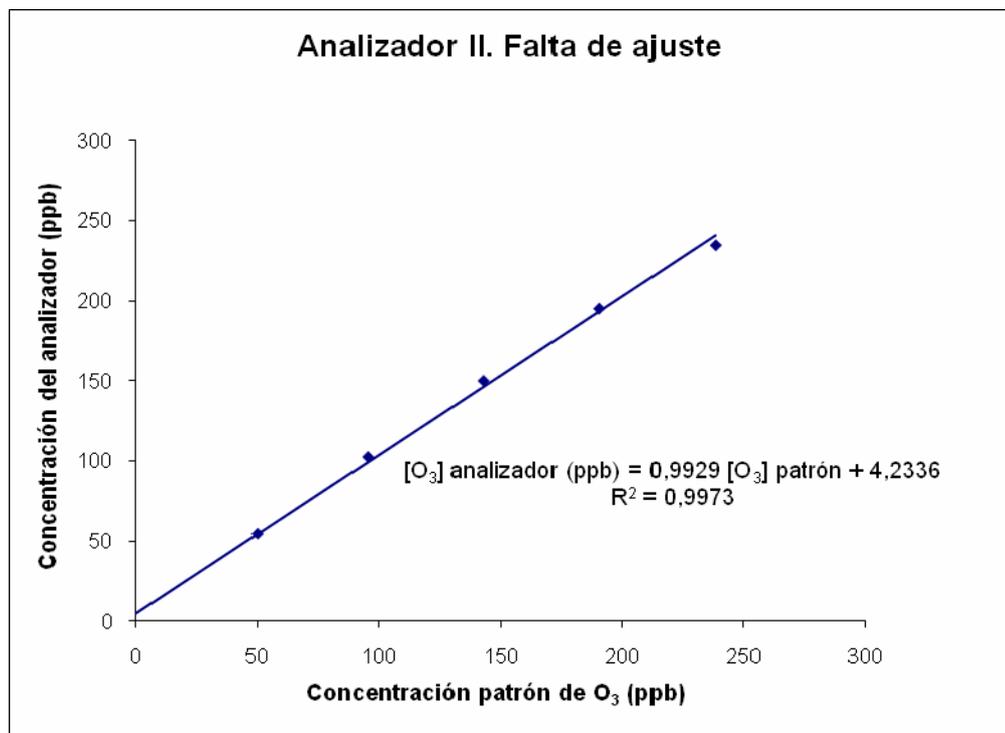


Figura 7 – Regresión lineal de los datos del Analizador II.

En las Tablas 5 y 6 se recogen los valores de los residuos calculados de conformidad con las ecuaciones 6 y 7.

Tabla 5.– Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador I.

Porcentaje del rango de certificación	Concentración patrón (ppb)	Concentración según la recta (ppb) A	Media de las medidas independientes del Analizador I (ppb) B	Residuos del valor medio (ppb) B-A	Residuo relativo (%)
80	200.2	208.5	207.1	-1.39	-0.69
40	100.1	107.2	111.7	4.47	4.47
0	0.0	5.9	0.06	-5.82	-
60	150.2	157.9	162.6	4.69	3.12
20	52.0	58.5	60.7	2.20	4.22
95	237.6	246.4	242.2	-4.18	-1.76

Tabla 6.– Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador II.

Porcentaje del rango de certificación	Concentración patrón (ppb)	Concentración según la recta (ppb) A	Media de las medidas independientes del Analizador I (ppb) B	Residuos del valor medio (ppb) B-A	Residuo relativo (%)
80	190.3	193.1	195.3	2.13	1.12
40	95.2	98.7	102.7	3.96	4.16
0	0	4.23	-1.11	-5.35	-
60	142.7	145.9	150.1	4.23	2.96
20	49.8	53.7	54.8	1.07	2.15
95	238.3	240.8	234.8	-6.03	-2.53

Ninguno de los analizadores cumple el criterio de aceptación de esta característica de funcionamiento, particularmente cuando se miden concentraciones pequeñas. Esto puede estar relacionado con el ajuste de los analizadores a una concentración de alrededor del 90% del valor máximo del rango de certificación (225 ppb), como indica la Norma, siendo esta concentración más próxima a los porcentajes comprendidos entre 60 y 95%.

III.5 Coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra

Definición y parámetros

La Norma no establece explícitamente una definición para la presión del gas de muestra ni para el parámetro que mide su posible influencia sobre las lecturas.

En cualquier caso, lo que se pretende con esta prueba es evaluar la influencia de los cambios en la presión de la muestra sobre las lecturas del analizador. En situaciones reales, la sobrepresión del aire en la línea no debería producirse (excepto cuando no se lleven a cabo correctamente las verificaciones o calibraciones del equipo y se sobrepresione la misma) mientras que la depresión se deberá al propio diseño de la línea (filtros, codos...) o su atascamiento por elementos exteriores.

La influencia de la presión (b_p , ppb/kPa) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$b_{gp} = \left| \frac{(C_{P_1} - C_{P_2})}{(P_2 - P_1)} \right| \quad (\text{ec. 8})$$

donde C_{P_1} y C_{P_2} son las medias de las lecturas obtenidas a las presiones de gas de muestra P_1 y P_2 (ppb), respectivamente. De acuerdo con la norma Une-EN 14625, P_1 debe ser 80 kPa y P_2 110 kPa.

Criterios de aceptabilidad

La máxima variación permitida por la Norma para el coeficiente de sensibilidad de la presión del gas de muestra es de 2 ppb/kPa para las lecturas en la concentración del 80% del máximo del rango de certificación.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Con el Analizador II no se ha podido realizar una de las partes del ensayo siguiendo estrictamente las condiciones indicadas en la Norma. En particular, cuando se realiza el ensayo con una presión absoluta en la línea de muestreo de aproximadamente 80 kPa, este analizador indica alarma por insuficiencia de caudal. En estas condiciones, se decidió ir aumentando la presión absoluta en la línea de muestreo hasta que cesó la alarma, aproximadamente en 93.5 kPa, siendo ésta la condición de presión mínima a la cual se realizó la prueba.

En la Tabla 7 se indican los valores encontrados. En ambos casos, **los analizadores no verifican el criterio de funcionamiento para este ensayo.**

Tabla 7.– Coeficiente de sensibilidad de la presión del gas de muestra para ambos analizadores y sus respectivos criterios.

Analizador I	Analizador II
b_{gp} (ppb/kPa)	b_{gp} (ppb/kPa)
4.7	5.3*
Criterio: $b_{gp} < 2$ ppb/kPa	
* En el Analizador II este coeficiente ha sido calculado a partir de los resultados obtenidos al realizar la prueba a 95.3 y 110 kPa.	

III.6 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra

Definición y parámetros

En el apartado de “Términos y definiciones” de la Norma se define la temperatura del gas de muestra como la “*temperatura en la entrada de muestra fuera de la estación de medida*”. Este ensayo pretende conocer la posible influencia de la temperatura ambiente sobre el proceso de medida de los analizadores.

El coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra se calcula mediante:

$$b_{gt} = \frac{C_{T2} - C_{T1}}{(T_2 - T_1)} \quad (\text{ec. 9})$$

donde b_{gt} es la influencia de la temperatura del gas de muestra (ppb/K); C_{T1} y C_{T2} son las concentraciones medias (ppb) de las medidas a las temperaturas del gas de muestra T_1 (0 °C) y T_2 (30 °C), respectivamente.

Criterios de aceptabilidad

El coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra debe ser, según la Norma, inferior o igual a 3 ppb/°C.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

En la Tabla 8 se recogen los valores medios obtenidos en cada concentración y los valores del coeficiente de sensibilidad de la temperatura del gas de muestra, b_{gt} .

Tabla 8.– Resultados del ensayo de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra para los Analizadores I y II.

Analizador I		Analizador II	
Concentración (ppb) para $T^a= 0^\circ\text{C}$	Concentración (ppb) para $T^a= 30^\circ\text{C}$	Concentración (ppb) para $T^a= 0^\circ\text{C}$	Concentración (ppb) para $T^a= 30^\circ\text{C}$
192.9	203.0	188.1	212.0
$b_{gt}= 0.361$ ppb/°C		$b_{gt}= 0.780$ ppb/°C	
Aceptabilidad $b_{gt} \leq 3$ ppb/°C		Aceptabilidad $b_{gt} \leq 3$ ppb/°C	

Según los valores de los coeficientes de sensibilidad de la temperatura del gas de muestra mostrados en la Tabla 8, **ambos analizadores cumplen el criterio de aceptación para este ensayo**. En la actualidad, se están realizando ensayos adicionales que intenten aclarar el efecto de la temperatura de la muestra en las lecturas del analizador puesto que, a priori, a menor temperatura, la densidad del gas aumenta, por lo que también lo hace el flujo másico de ozono que entra al analizador, no obstante, este efecto es contrario a baja temperatura (esto es, la concentración medida es menor que la patrón) y no se observa variación significativa a alta temperatura.

III.7 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de alrededor

Definición

La Norma define la temperatura de alrededor como la “*temperatura del aire que rodea directamente al analizador o temperatura en el interior de la estación de medida o laboratorio*”. El objetivo del ensayo es determinar si este parámetro modifica las lecturas registradas por los analizadores.

Parámetros

El coeficiente de sensibilidad a la temperatura de alrededor (b_{st}) se obtiene mediante la expresión siguiente:

$$b_{st} = \left| \frac{x_T - \frac{x_1 + x_2}{2}}{T_1 - T_s} \right| \quad (\text{ec.10})$$

donde x_T es la media de las lecturas registradas (ppb) para $T_{\text{mín}}$ (15 °C) o $T_{\text{máx}}$ (30 °C); x_1 y x_2 son la primera y segunda media de las lecturas (ppb), respectivamente, a la temperatura T_1 (20 °C) antes y después de la calibración; y T_s es la temperatura mínima ($T_{\text{mín}}$) o máxima ($T_{\text{máx}}$) del aire de alrededor (° C).

Criterio de aceptabilidad

El coeficiente b_{st} no debe superar 3 ppb/°C. Dado que se obtienen dos valores de b_{st} (para 15 y 30°C, respectivamente) se utiliza el mayor de ellos para compararlo con el criterio establecido en la Norma.

En las Tablas 9 y 10 se recogen los valores de las concentraciones patrones, las concentraciones medias y los coeficientes de sensibilidad según las dos secuencias de temperaturas tenidas en cuenta.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Como se observa en las Tablas 9 y 10, ambos analizadores cumplen el criterio de aceptación para esta característica de funcionamiento. No se observa una dependencia clara de la concentración con el sentido de las variaciones de temperatura.

Tabla 9.– Sensibilidad a la temperatura circundante. Analizador I.

	T1	T _{mín}	T1	T1	T _{máx}	T1
Temperatura,(°C)	19.6	14	19.6	19	2.,5	19
[O ₃]patrón, (ppb)	203	203	203	206	206	206
[O ₃]media (ppb)	203	204.5	203.3	206	206.5	205.8
b_{st} , (ppb/°C)	0.24			0.06		
Temperatura,(°C)	19.6	14	19.6	19	29.5	19
[O ₃]patrón, (ppb)	0,0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[O ₃]media (ppb)	-0.1	0.05	-0.07	0.03	0.00	-0.08
b_{st} , (ppb/°C)	0.02			0.002		

Tabla 10.– Sensibilidad a la temperatura circundante. Analizador II.

	T1	T _{min}	T1	T1	T _{máx}	T1
Temperatura,(°C)	20	15	20	20	30	20
[O ₃] _{patrón} , (ppb)	205.3	205.3	205.3	200	200	200
[O ₃] _{media} (ppb)	206.3	208.1	204.6	199.3	206.8	199.7
<i>b_{st}</i> , (ppb/°C)	0.52			0.73		
Temperatura,(°C)	20	15	20	20	30	20
[O ₃] _{patrón} , (ppb)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0,0
[O ₃] _{media} (ppb)	-1.0	-0.1	1.02	0.6	6.5	1.23
<i>b_{st}</i> , (ppb/°C)	0.02			0.55		

III.8 Coeficiente de sensibilidad al voltaje

Definición y parámetros

El coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico debe determinarse en los dos extremos del rango del voltaje especificado por el fabricante en la concentración de cero y en una concentración alrededor del 70 al 80% del valor máximo del rango de certificación para ozono (200 ppb).

Se calcula la dependencia con el voltaje a partir de:

$$b_v = \frac{(C_{V2} - C_{V1})}{V_2 - V_1} \quad (\text{ec.11})$$

donde b_v es la influencia del voltaje (ppb/V) y C_{V1} y C_{V2} son las concentraciones medias de las medidas en el voltaje V_1 (220 V) y V_2 (240 V) (ppb), respectivamente, siendo V_1 y V_2 los voltajes mínimo y máximo, respectivamente, especificados por el fabricante.

Criterio de aceptabilidad

El valor máximo permitido por la Norma para el coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico es de 0,3 ppb/V.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Tabla 11.– Lecturas y coeficiente de sensibilidad al voltaje.

	Analizador I				Analizador II			
	Cero		Span		Cero		Span	
Voltaje (V)	220	240	220	240	220	240	220	240
Medias (ppb)	0.17	0.25	202.2	201.8	1.67	1.66	203.7	204.7
b_v (ppb/V)	0.02		0.02		-0.01		0.05	
	Criterio: b_v 0,3 ppb/V							

La Norma establece que ha de tomarse el mayor de los dos valores de b_v para cada analizador con el fin de determinar si se satisface el criterio. Como se observa en la Tabla 11, **ambos analizadores cumplen el criterio de funcionamiento.**

Con ambos analizadores se puede afirmar que la variación del voltaje de alimentación, para el rango ensayado, no provoca ningún efecto sobre las lecturas de los mismos, puesto que, tanto para el cero como para la concentración de rango, las variaciones de las lecturas medias obtenidas están dentro de las correspondientes al proceso de medida cuando no varía el voltaje.

III.9 Interferencias

La Norma considera necesario evaluar la posible interferencia de tres sustancias, indicadas en la Tabla 12 junto con sus concentraciones de ensayo.

Tabla 12.– Componentes establecidos en la norma UNE EN 14625 como potenciales interferentes en la medida de ozono, concentraciones de ensayo y método de incorporación a la corriente de aire.

Interferente	Concentración de ensayo	Método de Incorporación
H₂O	19 mmol/mol (80% HR y 20°C)	Equipo de Humidificación
Tolueno	500 nmol/mol	Botella a presión de tolueno
Xileno	500 nmol/mol	Botella a presión de xileno

Se calcula la magnitud de la influencia para el cero y para la concentración c_t a partir de las ecuaciones 12 y 13:

$$X_{int,z} = x_z \quad (\text{ec. 12})$$

$$X_{int,ct} = x_{c_t} - c_t \quad (\text{ec. 13})$$

donde $X_{int,z}$ es la magnitud de influencia del interferente en el cero, x_z es la media de las lecturas del cero, $X_{int,ct}$ es la magnitud de influencia del interferente en la concentración c_t

de ozono (que es la concentración límite horaria) y x_{ct} es la media de las medidas obtenidas para la concentración c_t .

Criterios de aceptabilidad

La magnitud de influencia de las interferencias debe cumplir con los siguientes criterios mostrados en la Tabla 13.

Tabla 13.– Criterios de aceptabilidad para los interferentes señalados en la Norma.

GAS o VAPOR	CRITERIO DE ACEPTABILIDAD
H ₂ O	$X_{H_2O,z,ct} \leq 10.0$ ppb
Tolueno	$X_{Tolueno,z,ct} \leq 5.0$ ppb
Xileno	$X_{Xileno,z,ct} \leq 5.0$ ppb

Resultados del ensayo y aceptabilidad

III.9.1 Vapor de agua

Tabla 14.– Influencia de la humedad en las lecturas del Analizador I para las concentraciones de ozono indicadas.

	Analizador I	
Temperatura (°C)	19.4	19.1
Humedad (% , mmol/mol)	80.9	81.2
Concentración patrón de O ₃ (ppb)	0.00	112.4
Lectura media de O ₃ (ppb)	-0.75	124.5
Desviación estandar (ppb)	0.13	0.24
$X_{H_2O,z} / X_{H_2O,ct}$ (ppb)	-0.75	12.1

Tabla 15.– Influencia de la humedad en las lecturas del Analizador II para las concentraciones de ozono indicadas.

	Analizador II	
Temperatura (°C)	18.8	19.5
Humedad (% , mmol/mol)	80.4	81.6
Concentración patrón de O ₃ (ppb)	0.0	110.4
Lectura media de O ₃ (ppb)	-1.0	119.4
Desviación estandar (ppb)	0.69	1.34
$X_{H_2O,z} / X_{H_2O,ct}$ (ppb)	-1.0	9.0

Como se observa en las Tablas 14 y 15 ambos analizadores cumplen el criterio de aceptación para la concentración en cero. El Analizador II también verifica este criterio para la concentración próxima al umbral de alerta (120 ppb), pero el Analizador I no lo hace para esta última concentración.

III.9.2 Tolueno

Los resultados del ensayo de la interferencia del tolueno correspondientes a los Analizadores I y II se muestran en la Tabla 16 y 17, respectivamente.

Tabla 16.– Resultados del ensayo de la interferencia del tolueno para el Analizador I en las lecturas de “cero” y de una concentración de ozono próxima al valor horario del umbral de alerta (120 ppb).

	Analizador I	
Concentración de O ₃ patrón (ppb)	0.0	110.3
Concentración de Tolueno (ppb)	499.2	528.3
Lectura media (ppb)	1.9	132.5
$X_{tol,z} / X_{tol,ct}$ (ppb)	1.9	23.0

Tabla 17.– Resultados del ensayo de la interferencia del Tolueno para el Analizador II en las lecturas de “cero” y de una concentración similar al valor horario del umbral de alerta (120 ppb).

	Analizador II	
Concentración de O ₃ patrón (ppb)	0.0	107.6
Concentración de Tolueno (ppb)	499.1	499.4
Lectura media (ppb)	1.0	116.4
$X_{tol,z} / X_{tol,ct}$ (ppb)	1.0	8.8

Como se puede observar en las Tablas 16 y 17, ningún analizador verifica el criterio de aceptabilidad de la Norma para concentraciones próximas al umbral de alerta.

III.9.3 Xileno

En las Tablas 18 y 19 se indican los resultados obtenidos al realizar el ensayo de la interferencia del xileno, tal y como se especifica en la norma UNE EN 14625. Para ello se registran las lecturas de los equipos cuando se les introduce aire “cero” y 120 ppb de ozono incorporando en ambos casos 500 ppb de Xileno, aproximadamente.

Tabla 18.– Resultados del ensayo de la interferencia del xileno sobre las lecturas de ozono del Analizador I.

	Analizador I	
Concentración de O ₃ patrón (ppb)	0,0	101,9
Concentración de Xileno (ppb)	511	511
Lectura media (ppb)	17,9	135,4
$X_{xil,z} / X_{xil,ct}$ (ppb)	71.9	33.5

Tabla 19.– Resultados del ensayo de la interferencia del xileno sobre las lecturas de ozono del Analizador II.

	Analizador II	
Concentración de O ₃ patrón (ppb)	0,0	110,2
Concentración de Xileno (ppb)	409,4	409,4
Lectura media (ppb)	-1,3	120,6
$X_{xil,z} / X_{xil,ct}$ (ppb)	-1.3	10.4

Como se observa en las Tablas 18 y 19, **ninguno de los dos analizadores cumple el criterio de aceptación para esta característica de funcionamiento.** El Analizador II para la concentración de “cero” sí lo verifica, sin embargo el Analizador I no lo verifica para ninguna de las concentraciones ensayadas, presentando importantes desviaciones.

III.10 Ensayo del promedio

Definición y parámetros

Según la Norma “*el ensayo del promedio da una medida de la incertidumbre en los valores promediados causada por las variaciones de la concentración a corto plazo en el aire muestreado, inferiores a la escala de tiempo del proceso de medida en el analizador*”.

El efecto del promedio, X_{av} en %, se calcula de acuerdo con la expresión 14:

$$X_{av} = \frac{(C_{const}^{av} - 2C_{var}^{av})}{C_{const}^{av}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 14})$$

donde C_{const}^{av} y C_{var}^{av} son la media de, al menos, cuatro medidas independientes durante el periodo de concentración constante y el periodo de concentración variable (ppb), respectivamente.

Criterio de aceptabilidad

El efecto del promedio, X_{av} , no debe ser superior al 7%.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Las Figuras 9 y 10 muestran los perfiles de ozono obtenidos con los Analizadores I y II, respectivamente, al someterlos a la secuencia de concentraciones detallada en la Norma.

El cálculo de X_{av} se ha realizado de dos maneras, Tabla 20. En primer lugar, como indica la Norma, esto es, utilizando medidas independientes (cabe recordar que una medida independiente es una medida individual separada de otra medida individual por, al menos, cuatro veces el tiempo de respuesta; y una medida individual es una medida promediada en el tiempo de respuesta del analizador). En segundo lugar, promediando

las lecturas del analizador durante el periodo de concentración constante y durante el periodo de concentración variable.

Tabla 20.– Valores de X_{av} (%) para los Analizadores I y II.

	Analizador I	Analizador II
1 ^{er} valor de X_{av} (%)	73.3	-47.6
2 ^o valor de X_{av} (%)	0.67	0.72

Tanto el Analizador I como el Analizador II cumplen el criterio de aceptación para esta característica si X_{av} se calcula con el segundo procedimiento de cálculo, sin embargo, ninguno de ellos supera el ensayo siguiendo el procedimiento de la norma. Se considera que el cálculo mediante el segundo procedimiento es el más adecuado.

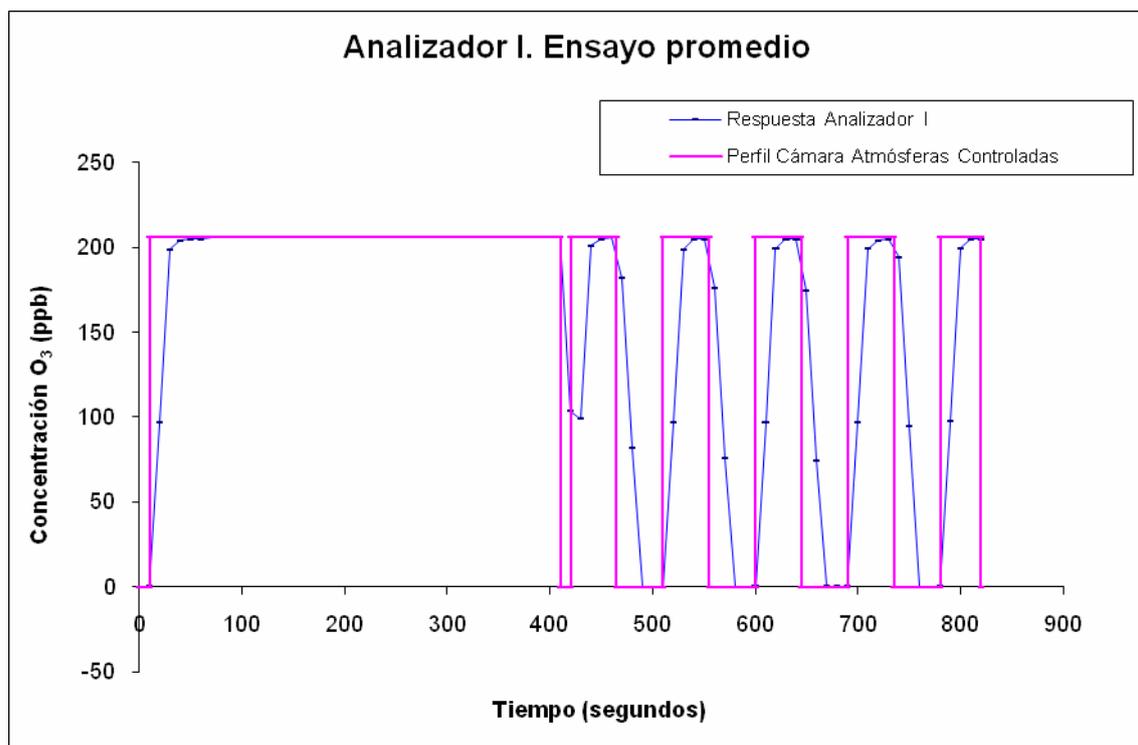


Figura 9.– En rosa: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: lecturas de ozono y perfil obtenidos con el Analizador I.

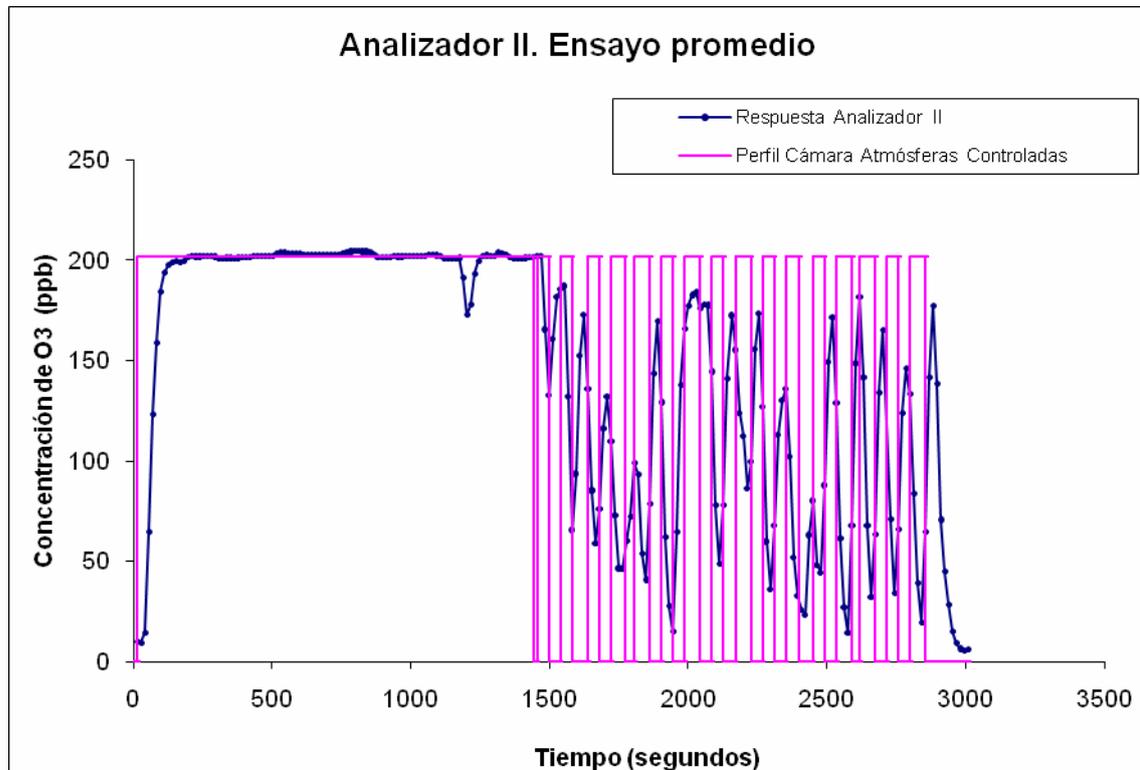


Figura 10.– En rosa: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: lecturas de ozono y perfil obtenidos con el Analizador II.

III.11 Diferencia entre el puerto de muestra/calibración

Definición y parámetros

En ocasiones es conveniente que los equipos dispongan de varios puertos de entrada que permitan ejecutar calibraciones remotas. Es por ello que los equipos cuentan con una entrada para la calibración del cero, otra para el span y otra para la entrada de muestra. No obstante, a la hora de llevar a cabo la calibración manual se puede elegir cualquier puerto.

El presente ensayo pretende determinar si se producen desviaciones en las medidas obtenidas al introducir el aire contaminado por el puerto de muestra o el de calibración (span). Lo normal en un analizador es que ambos puertos compartan las mismas celdas de medida y referencia, diferenciándose únicamente en el tramo inicial de muestreo. En el caso de que existan diferencias, serían debidas al estado de los tramos iniciales, ya sea por obturación, fugas, superficies corroídas, etc.

La diferencia entre puertos de entrada debe calcularse de acuerdo con la ecuación 15:

$$D_{sc} = \frac{(x_s - x_c)}{c_t} \cdot 100\% \quad (\text{ec.15})$$

donde D_{sc} es la diferencia entre el puerto de muestra y el puerto de calibración, expresada en %, x_s es la media de la concentración medida usando el puerto de muestra, x_c es la media de la concentración medida usando el puerto de calibración y c_t es la concentración del gas de ensayo (ppb).

Criterio de aceptabilidad

La norma fija como criterio para la presente característica de funcionamiento que $D_{sc} \leq 1.0\%$.

Resultados del ensayo y aceptabilidad

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 21.

Tabla 21.– Valores medios de concentración y coeficientes obtenidos con los Analizadores I y II para el ensayo de la diferencia entre el puerto de muestra y el puerto de calibración.

Analizador I		Analizador II	
[O ₃] _{patrón} = 202.4 ppb		[O ₃] _{patrón} = 204.2 ppb	
[O ₃] _{c.muestra} (ppb)	[O ₃] _{c.calibración} (ppb)	[O ₃] _{muestra} (ppb)	[O ₃] _{calibración} (ppb)
201.8	203.0	201.2	202.3
$D_{sc} = 0.58 \%$		$D_{sc} = 0.58 \%$	

Ambos analizadores cumplen el criterio de aceptación para esta característica.

IV. Resumen y conclusiones

Este Trabajo se integra en otro más amplio cuyo objetivo es la evaluación de analizadores habitualmente utilizados para determinar las concentraciones de los contaminantes regulados en materia de calidad de aire. En este Trabajo se han llevado a cabo las pruebas de laboratorio del Ensayo de Aprobación de Tipo de la norma UNE-EN 14625:2005, con dos analizadores de ozono por fotometría ultravioleta de marcas comerciales distintas.

La importancia de la medida correcta de los contaminantes atmosféricos es evidente, por su incidencia en la salud humana y el medio ambiente general. En particular, las medidas de ozono en aire resultan de gran importancia en las regiones meridionales de Europa, sobre todo en épocas estivales, dado que la formación de este compuesto procede de la actividad fotoquímica propiciada por la radiación solar.

Para llevar a cabo la parte experimental de este Trabajo se ha utilizado una cámara que permite generar aire contaminado con ozono a concentraciones constantes o variables dentro de rangos de temperatura, presión y humedad típicos de la troposfera más próxima, así como mezclas de dicho contaminante con otras sustancias que pueden afectar a la calidad de las medidas del primero.

El Trabajo realizado permite extraer las conclusiones siguientes:

- a) Los dos analizadores cumplen los ensayos individuales del Ensayo de Aprobación de Tipo en laboratorio, excepto la falta de ajuste, el coeficiente de sensibilidad de la presión del gas de muestra y la interferencia del tolueno y xileno. El Analizador I tampoco cumple el criterio de aceptabilidad respecto a la interferencia del vapor de agua.
- b) Respecto al ensayo de la influencia de la presión del gas de entrada al analizador, se estima que el rango de presiones propuesto en la Norma es muy elevado respecto a los valores ambientales y operativos habituales, por lo que se propone su revisión.
- c) La redacción del ensayo del promedio es ambigua y resulta inconcreta en cuanto al establecimiento de algunos parámetros de los ciclos de concentraciones, por lo que se recomienda revisar los planteamientos y criterios del ensayo.
- d) Dado que el criterio de las interferencias del tolueno y del xileno no lo cumple ninguno de los analizadores, conviene establecer correcciones de las lecturas en función de la concentración ambiental de estos contaminantes en la zona de medición. Por otro lado, se estima que las concentraciones de los interferentes orgánicos empleados en los ensayos son muy elevadas respecto a las habituales en aire ambiente.

Agradecimientos

Este Trabajo ha sido realizado gracias al apoyo económico de la Agencia Regional de Ciencia y Tecnología – Fundación Séneca de Murcia, mediante el proyecto 05705/PI/07, y a la Consejería de Agricultura y Agua de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Referencias

-  Baird, C. (2001). Química Ambiental. Ed. Revertá, Barcelona, España. En: Esteve Cano, V.J. y Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.
-  Directiva 96/62/CE de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.

📖 Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

📖 Fenger, J., Hertel, O. and Palmaren, F. (1999). Urban Air Pollution – European Aspects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holand. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón.

📖 Health – Canada and Environment – Canada. (1999). National ambient air quality objectives for ground – level ozone. Federal – Provincial Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines. Health Canada & Environment Canada. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 Norma UNE–EN 14625. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta.

📖 Norma UNE–EN 77221. Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta.

📖 Warneck, P. (1988). Chemistry of the Natural Atmosphere, Volume 41. Academic Press, Inc., London, UK. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón.