

MEJORA DE LA CALIDAD DE LAS MEDIDAS DE OZONO MEDIANTE UN FOTÓMETRO UV DE REFERENCIA

IMPROVEMENT OF THE QUALITY OF THE OZONE MEASUREMENTS BY MEANS OF A STANDARD REFERENCE PHOTOMETER

C. Sánchez Blaya, E. Díaz Ramiro, P. Díez Hernández, R. Fernández Patier

Instituto de Salud Carlos III. Centro Nacional de Sanidad Ambiental. Área de Contaminación Atmosférica

RESUMEN

La Directiva 92/72/CE hace referencia al método de análisis descrito en la UNE 77-221:2000 y a que los analizadores de ozono se deben calibrar con un fotómetro UV de referencia o con un patrón transferido.

De la necesidad de desarrollar un procedimiento que asegure la calidad y la trazabilidad de las mediciones en España, el Área de Contaminación Atmosférica ha decidido implantar un fotómetro UV de referencia NIST como patrón de ozono.

Teniendo en cuenta los procedimientos empleados por EPA y NIST, se ha desarrollado un procedimiento de verificación consistente en la realización de 6 comparaciones del Patrón Transferido frente al Fotómetro UV de Referencia NIST, en días diferentes, analizándose, como mínimo, 5 concentraciones de ozono diferentes. Cada comparación se inicia y se finaliza siempre con una concentración de 0 ppb de O₃. De cada comparación se obtiene una regresión lineal.

Una vez realizadas las 6 comparaciones se obtiene la Recta de calibración y se calcula la incertidumbre asociada al patrón transferido.

Se ha realizado la verificación de 17 patrones transferidos de los que 11 son fotómetros UV, 2 son generadores de ozono y 4 son generadores de ozono de bancos de dilución.

De los resultados se concluye que las incertidumbres de los generadores de ozono, en general, son mayores que las de los fotómetros UV, recomendándose estos últimos como patrones transferidos.

Destacar que mediante la utilización de los patrones transferidos para la calibración de analizadores de ozono se garantiza tanto la calidad como la trazabilidad de los datos generados.

PALABRAS CLAVE: fotómetro UV, ozono, patrón transferido, fotómetro de referencia, patrón primario, contaminación atmosférica.

ABSTRACT

The Directive 92/72/CE makes reference to the analysis method described in the UNE 77-221:2000 and to the fact that the ozone analyzers shall be calibrated with a UV reference photometer or with a transfer standard.

From the need of developing a procedure that assure the quality and the trazability of the measurements in Spain, the Atmospheric Pollution Area has decided to implant a NIST UV reference photometer as ozone national standard.

Taking into account the procedures used by EPA and NIST, a verification procedure has been developed consistent in the realization of 6 comparisons of the Transfer Standard versus NIST UV reference photometer in different days; at least 5 different ozone concentrations are analyzed. Each comparison begins and ends always with a concentration of 0 ppb of O₃, and from each comparison its regression linear is obtained.

Once the 6 comparisons are done, the calibration relationship is obtained and the uncertainty associated with the transfer standard is calculated.

Until now, the verifications of 17 transfer standards have been done: 11 of them were UV photometers, 2 were ozone generators and 4 were ozone generators of dilution banks.

From the results is concluded that generally the uncertainties of the ozone generators are greater than those of the UV photometers, so being recommended this one like transfer standard.

To emphasize that with the utilization of the transfer standards for the calibration of ozone analyzers, the quality and the trazability of the generated data are guaranteed.

KEY WORDS: UV photometer, ozone, transfer standard, reference photometer, primary standard, atmospheric pollution.

Correspondencia: Carmen Sánchez Blaya. Instituto de Salud Carlos III. Centro Nacional de Sanidad Ambiental. Área de Contaminación Atmosférica. Ctra. Majadahonda a Pozuelo, km. 2. 28220 MAJADAHONDA (Madrid). Tel.: 91 509 79 00. Ext.: 3505/6. Fax: 91 509 79 27.

INTRODUCCIÓN

De la importancia sanitaria del ozono, mayor en el caso de España por ser un contaminante fotoquímico que necesita la presencia de radiación solar para su generación, y de los mandatos de la Comisión Europea, se establece la necesidad de desarrollar un procedimiento que asegure tanto la medición de ozono como la calidad de las mismas.

La Directiva 92/72/CE¹ de 21 de septiembre sobre la contaminación atmosférica por ozono, transpuesta a la legislación nacional por el Real Decreto 1494/1995² de 8 de septiembre, en su artículo 4, obliga a las diferentes Administraciones públicas a poner en funcionamiento estaciones para la medida de ozono, haciendo referencia al método de análisis descrito en la norma UNE 77-221:2000³ "Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta".

Las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica en España disponen de analizadores automáticos para la medida en continuo de ozono, que deben ser calibrados periódicamente para garantizar la calidad de los datos generados por los mismos.

Debido a la inestabilidad del ozono, no es posible disponer de concentraciones de ozono clasificadas como material de referencia, lo que imposibilita la disponibilidad en las redes de materiales de este tipo para la calibración de los analizadores, al contrario de lo que ocurre con los demás gases.

Para dar solución a este problema, la calibración de los analizadores de ozono de las redes se debe realizar mediante un fotómetro ultravioleta (UV) de referencia, según el anexo V (anexo II del Real Decreto 1494/1995) de la Directiva 92/72/CE, o utilizando un procedimiento de referencia secundario (también denominado "patrón transferido") cuando no sea posible utilizar el procedimiento de referencia primario. Este patrón transferido debe haber sido calibrado previamente con un fotómetro UV de referencia, manteniendo una exactitud de $\pm 5\%$ entre las sucesivas calibraciones, que deben realizarse con una periodicidad mínima anual, según el epígrafe 6.2.3. de la norma UNE 77-221:2000.

Cada red de muestreo debería tener, como mínimo, un patrón transferido destinado exclusivamente a la calibración de los analizadores de ozono que forman parte de la red, no debiendo utilizarse para otro fin que no sea éste, ya que perdería su condición de patrón transferido.

El cumplimiento de la Directiva marco 96/72/CE garantiza la calidad de los datos generados por los analizadores de las redes y su trazabilidad a un patrón de referencia primario, permitiendo la comparación de los datos generados por las diferentes redes que sean trazables a un mismo patrón primario.

Asimismo, la Directiva 92/62/CE⁴ de 27 de septiembre sobre la evaluación de la calidad del aire ambiente, en su artículo 3, establece que los Estados Miembros designarán a los organismos encargados de asegurar la calidad de la medición así como de coordinar, en su propio territorio, los programas comunitarios de garantía de la cali-

dad organizados por la Comisión. A este efecto, el Área de Contaminación Atmosférica del Centro Nacional de Salud Ambiental del Instituto de Salud Carlos III, ha decidido dar cumplimiento a esta Directiva mediante la implantación de un Fotómetro UV de Referencia NIST (National Institute of Standards and Technology, de EE.UU.) como patrón nacional de ozono.

MATERIAL Y MÉTODOS

Fotómetro UV de referencia

El fotómetro UV de referencia es un instrumento que mide la concentración de ozono basándose en el principio de que las moléculas de ozono absorben la luz UV a una longitud de onda de 253,7 nm y que el grado de absorción de la luz UV está directamente relacionado con la concentración de ozono presente en la muestra, tal y como describe la Ley de Beer-Lambert:

$$\text{Transmitancia} = I/I_0 = e^{-\alpha CL}$$

donde:

- I es la intensidad de la luz UV cuando a través de la cámara de absorción pasa una muestra de aire con ozono.
- I_0 es la intensidad de la luz UV cuando a través de la cámara de absorción pasa aire cero.
- α es el coeficiente de absorción para el ozono a una longitud de onda de 253,7 nm; $1,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{mg}$
- C es la concentración de ozono, en mg/m^3
- L es la longitud de la cámara, en m

El método de fotometría UV es el procedimiento primario de referencia para la medida de ozono, debido a su exactitud y especificidad, como se describe en la norma UNE 77-221:2000, además de ser el procedimiento de referencia primario también para la EPA (Environmental Protection Agency de EE.UU.), como se refleja en el método EPA 40 CFR 505, apéndice D.

El fotómetro UV de referencia (Standard Reference Photometer, SRP), de número de serie 22, perteneciente al Área de Contaminación Atmosférica, ha sido desarrollado conjuntamente por NIST y EPA y es trazable a los siguientes Fotómetros de Referencia: NIST Primary Standard; EPA Primary Standard situado en Raleigh, North Carolina, Estados Unidos; IAER Primary Standard situado en Nyköping, Suecia; MOEE (Ministry of Environment and Energy) Primary Standard situado en Toronto, Canada; OFMET (Office Federal the Metrologie Suisse). Bureau National The Metrologie; Primary Standard situado en Berna, Suiza; EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials and Research) Primary Standard situado en Dübendorf, Suiza; CHMI (Czech Hydrometeorological Institute) Primary Standard situado en Praga, Republica Checa; PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) Primary Standard situado en Braunschweig, Alemania; NPL (National Physical Laboratory) Primary Standard situado en Londres, Reino Unido.

El fotómetro UV de referencia NIST lleva incorporado un generador de ozono de gran estabilidad, con el que se generan concentraciones estables de ozono, que se utilizan para realizar la verificación de los patrones transferidos, con los que se realizará la calibración de los analizadores de las redes de vigilancia de la calidad del aire.

El SRP (Figura 1) está formado por cuatro módulos interconectados entre sí:

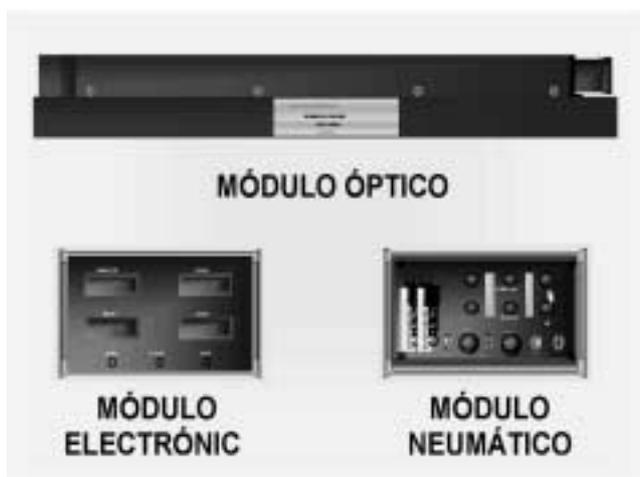


Figura 1. Fotómetro UV de referencia NIST.

• *Módulo óptico*

El módulo óptico está constituido por el instrumento fotométrico y los transductores de presión y temperatura.

El instrumento fotométrico consiste en una lámpara termostatazada de mercurio a baja presión, dos cámaras de vidrio con una longitud de 89,64 cm cada una, dos fotodiodos de vacío, dos convertidores de corriente a frecuencias, dos lentes de cuarzo que producen la colimación de la luz emitida por la lámpara y un divisor del rayo de luz aluminizado parcialmente, cuya función es dividir la luz incidente en dos haces, de forma que cada uno de ellos atraviese una cámara.

• *Módulo neumático*

El módulo neumático está formado por dos sistemas de control de caudal (un orificio crítico para el aire cero y un controlador másico de caudal para el generador de ozono), un generador de ozono y su fuente de alimentación, dos válvulas solenoides de teflón, una bomba de muestreo y dos distribuidores de vidrio que se utilizan para suministrar el aire cero y el ozono a las cámaras del fotómetro UV de referencia NIST y al analizador de ozono objeto de la verificación.

• *Módulo electrónico*

El módulo electrónico está formado por los sistemas de alimentación de los transductores de presión y temperatura, cuatro canales de medida de frecuencias y una interface para el sistema de adquisición de datos.

El frontal del módulo está formado por cuatro pantallas que muestran los valores de presión, temperatura y corrientes de las cámaras 1 y 2, así como, tres indicadores luminosos que muestran si se está trabajando con el obturador o no y qué válvula está activada en cada momento.

• *Módulo de adquisición y tratamiento de datos*

Este módulo está formado por un ordenador personal compatible con IBM, una interface especial para la comu-

nicación del ordenador con el fotómetro UV de referencia NIST, un software y una impresora.

El fotómetro de referencia NIST se controla mediante un PC compatible con IBM que sólo comunica con éste cuando el software del equipo está en activo.

Las fluctuaciones de temperatura pueden afectar al correcto funcionamiento del fotómetro UV de referencia NIST, por lo que éste se debe instalar en un laboratorio bajo unas condiciones de temperatura controladas para evitar que se produzcan cambios bruscos de la misma, debiendo estar el SRP lo suficientemente alejado del sistema acondicionador, para que la corriente de aire no incida directamente sobre él. Además, el SRP se debe colocar sobre un banco o una mesa en la que no se encuentren otros equipos que produzcan vibraciones, ya que éstas pueden afectar al correcto funcionamiento del equipo.

El fotómetro UV de referencia NIST debe estar conectado a un sistema de alimentación ininterrumpida para asegurar la estabilidad del voltaje.

Patrón transferido

Se define como patrón transferido a un sistema o equipo transportable que, junto a unos procedimientos operacionales asociados, es capaz de analizar o generar concentraciones precisas de ozono relacionadas cuantitativamente con el fotómetro UV de referencia NIST.

Un patrón transferido de ozono puede ser:

- un fotómetro UV
- un generador de ozono
- un banco de dilución de gases

Los generadores de ozono poseen como ventaja su menor coste de adquisición pero presentan una baja estabilidad y repetibilidad en la generación de concentraciones de ozono.

Los fotómetros UV poseen una mayor estabilidad y repetibilidad en las medidas de ozono, además de una menor deriva que los generadores de ozono.

Los bancos de dilución de gases poseen como principal ventaja su multifuncionalidad, ya que se pueden utilizar para la calibración tanto de analizadores de ozono como para otros gases. Estos bancos de dilución tienen un fotómetro UV, que se verifica en el caso de que el banco de dilución de gases posea salida de señal analógica, y un generador de ozono interno que se verifica en caso contrario, de forma que según el sistema al que se le realice la verificación obtendremos las ventajas e inconvenientes asociados a uno u otro sistema.

Un equipo que se haya utilizado para muestrear aire ambiente únicamente se puede utilizar como patrón transferido si se realiza una limpieza exhaustiva, un chequeo y una calibración del mismo, previo a la verificación.

Procedimiento de verificación de patrones transferidos

Por verificación se entiende la intercomparación de un patrón transferido con un fotómetro UV de referencia

para verificar su grado de concordancia, sin llevar a cabo ningún ajuste o calibración de dicho patrón transferido.

Durante el procedimiento de verificación las diferentes concentraciones de ozono son analizadas simultáneamente por el fotómetro UV de referencia NIST y por el patrón transferido objeto de la verificación, utilizando para ello un distribuidor común.

El patrón transferido debe conectarse con suficiente antelación para asegurar que se ha superado el período de calentamiento del equipo antes de realizar la verificación.

El fotómetro UV de referencia NIST necesita del suministro de aire cero a una presión de 1,5 bares para la generación de las concentraciones de ozono que se van a medir durante el proceso de verificación del patrón transferido. Este aire cero debe estar libre de ozono, óxidos de nitrógeno y cualquier otro interferente que pueda causar una respuesta no deseada tanto del patrón transferido como del fotómetro UV de referencia NIST.

Antes de comenzar con la verificación se realiza el chequeo de la presión, temperatura, corriente de fondo y corriente total del fotómetro UV de referencia NIST, realizando el ajuste de los mismos en caso necesario. Una vez comprobados estos parámetros se realiza una prueba de estabilidad que consiste en la medida por el fotómetro UV de referencia NIST de 10 puntos de concentración 0 ppb de O₃, repitiendo 20 veces cada punto. Si el cociente entre la desviación estándar de las medidas de cada cámara es igual o menor a 0,00003 para cada punto, se considera que el equipo está estable.

A continuación, se conectan las líneas de aire cero y de ozono que van del distribuidor del fotómetro UV de referencia NIST al patrón transferido objeto de la verificación, quitando para ello los tapones que se encuentran colocados en el distribuidor y colocando en su lugar los específicos para este efecto. También se conectan las salidas analógicas del patrón transferido al sistema de adquisición de datos del SRP y al sistema de adquisición de datos que se vaya a utilizar durante la verificación, si procede.

NOTA: Siempre que sea posible, se debe utilizar durante el proceso de verificación el mismo sistema de adquisición de datos que utiliza el patrón transferido durante la medida "in situ".

Una vez conectado el patrón transferido al fotómetro UV de referencia NIST, se debe realizar el chequeo de los parámetros operacionales del patrón transferido objeto de la verificación para comprobar si se encuentran dentro de las especificaciones del equipo o si es necesario el ajuste de las mismas antes de su verificación.

Una vez comprobado el correcto funcionamiento tanto del Fotómetro UV de Referencia NIST como del patrón transferido se le introduce a ambos equipos una concentración de ozono de aproximadamente el 90% ± 5% del límite superior del rango en el que se va a realizar la verificación del patrón transferido, para ozonizar las líneas y comprobar que las respuestas, tanto del analizador como del fotómetro UV de referencia NIST, son estables antes de realizar la verificación.

Teniendo en cuenta los procedimientos empleados por EPA y NIST, se ha desarrollado un procedimiento de verificación consistente en la realización de 6 comparaciones del patrón transferido frente al fotómetro UV de referencia NIST, en días diferentes.

En cada comparación se analizan, al menos, 5 concentraciones de ozono diferentes, realizándose 9 repeticiones para cada concentración. Cada comparación se inicia y se finaliza con una concentración de 0 ppb de O₃, el resto de las concentraciones se espacian uniformemente entre 0 ppb de O₃ y el 90% ± 5% del límite superior del rango en el que se va a realizar la verificación. Estas concentraciones son las mismas para las diferentes comparaciones, pero no el orden en que son medidas.

Las concentraciones de ozono que se van a generar se programan en el fotómetro UV de referencia NIST introduciendo la intensidad a la que se debe encender la lámpara generadora de ozono.

De cada comparación se obtiene una regresión lineal y, una vez realizadas las 6 comparaciones, se obtiene la recta de regresión media o Recta de Calibración.

Una vez obtenida la recta de calibración, se realiza el cálculo de la incertidumbre asociada al patrón transferido según el organigrama que se muestra en la figura 2.

El aire cero suministrado, tanto al fotómetro UV de referencia NIST como al patrón transferido, durante el procedimiento de verificación, es el mismo que el utilizado para la generación de las diferentes concentraciones ensayadas. Asimismo, se utiliza la misma fuente de aire cero durante las seis comparaciones, ya que diferentes sistemas de aire cero pueden contener diferentes niveles de impurezas, afectando significativamente a la transmisión de la luz a través de la muestra de aire.

El fotómetro UV de referencia NIST no puede muestrear ozono generado por otro sistema que no sea su propio generador de ozono interno por lo que cuando se realiza la verificación de generadores de ozono, esta se lleva a cabo utilizando el patrón transferido del Área de Contaminación Atmosférica, que se mantiene en condiciones adecuadas de funcionamiento y que se verifica frente al fotómetro UV de referencia NIST con una periodicidad trimestral.

Para los fotómetros UV mantenidos en laboratorio bajo condiciones estables, se recomienda, al menos, una verificación al año frente a un fotómetro UV de referencia. Estos fotómetros UV sólo se deben utilizar para la verificación de los patrones transferidos o de los analizadores de ozono siempre que sean estos los que se trasladen al lugar donde se encuentra situado el fotómetro UV.

Los patrones transferidos requieren verificaciones más frecuentes, aproximadamente trimestrales, frente al fotómetro UV de referencia o a un fotómetro UV mantenido en las condiciones antes descritas, para mantener su trazabilidad, recomendándose la realización de una verificación previa al período estival de medida de ozono, si no es posible mantener la periodicidad trimestral, y otra comparación frente al SRP una vez terminado este período de muestreo para comprobar si las propiedades del patrón transferido se han mantenido durante el mismo.

3. RESULTADOS

Hasta el momento, en el Área de Contaminación Atmosférica, se ha realizado la verificación de 17 patrones transferidos:

- 11 fotómetros UV, dos de ellos se han verificado antes y después de la campaña estival de medida de ozono.
- 2 generadores de ozono
- 4 generadores de ozono de cuatro bancos de dilución de gases

En la tabla 1, se muestran las rectas de calibración y las incertidumbres expandidas (k=2) de los diferentes patrones transferidos verificados frente al Fotómetro UV de Referencia NIST perteneciente al Instituto de Salud Carlos III. La recta de calibración de uno de los bancos de dilución no se da en los resultados debido a que presentó una alta inestabilidad.

4. DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos en las verificaciones realizadas se concluye que los fotómetros UV además de te-

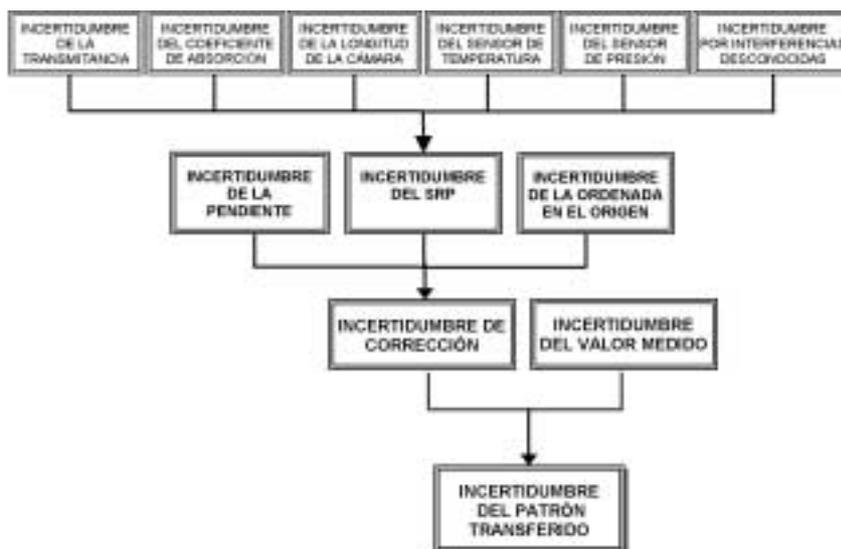


Figura 2. Organigrama de incertidumbre para el patrón transferido.

Patrón Transferido	Recta de Calibración	Incertidumbre Expandida
Fotómetro UV	$y = 0,987x + 0,0$	$\pm(1,8\%x+0,4)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,021x + 0,5$	$\pm(1,6\%x+0,5)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,001x + 2,4$	$\pm(1,4\%x+1,6)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,995x - 0,2$	$\pm(1,6\%x+0,4)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,990x + 0,2$	$\pm(1,6\%x+0,7)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,942x + 4,9$	$\pm(1,4\%x+0,8)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,011x + 0,4$	$\pm(1,6\%x+0,6)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,957x + 3,2$	$\pm(1,5\%x+0,5)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,094x + 1,6$	$\pm(1,7\%x+0,6)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,014x - 0,2$	$\pm(1,6\%x+0,5)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 1,002x + 0,0$	$\pm(1,6\%x+0,7)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,997x + 0,2$	$\pm(1,6\%x+0,5)$ ppb
Fotómetro UV	$y = 0,994x - 0,2$	$\pm(1,6\%x+0,5)$ ppb
Generador de Ozono	147 ppb	± 3 ppb
Generador de Ozono	120 ppb	± 2 ppb
Banco de Dilución	$y = 1,004x + 0,1$	$\pm(1,6\%x+2,6)$ ppb
Banco de Dilución	$y = 0,948x - 2,0$	$\pm(1,4\%x+2,3)$ ppb
Banco de Dilución	$y = 0,950x - 5,7$	$\pm(1,4\%x+0,5)$ ppb

Donde:
 y = es la concentración de ozono medida por el patrón transferido, expresada en ppb.
 x = es la concentración de ozono de referencia, medida por el Fotómetro UV de Referencia NIST, expresada en ppb.

Tabla 1. Resultados de las verificaciones realizadas a los patrones transferidos.

ner como ventajas frente a los demás equipos su fácil manejo y su mayor estabilidad y repetibilidad en las medidas de ozono, presentan, en general, unas incertidumbres menores que los generadores de ozono, por lo que se recomienda el uso de los fotómetros UV como patrones transferidos.

En los bancos de dilución de gases, tanto cuando se realiza la verificación del fotómetro UV como del generador de ozono, ésta verificación se realiza a un determinado caudal de gas que no puede ser modificado posteriormente para realizar la calibración de los analizadores, ya que las condiciones de utilización del patrón transferido deben ser siempre las mismas que en las que se ha realizado la verificación del mismo frente al fotómetro UV de referencia NIST.

Destacar que mediante la implantación del fotómetro UV de referencia NIST como patrón nacional de ozono se

consigue mejorar la calidad de los datos de ozono de las redes de vigilancia atmosférica y garantizar la trazabilidad de los mismos, ya que esta metodología permite obtener la recta de calibración y calcular la incertidumbre de análisis de los patrones transferidos que se utilizan para calibrar los analizadores de ozono de las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica en España.

BIBLIOGRAFÍA

1. Directiva 92/72/CE del Consejo, de 21 de septiembre de 1992, sobre la contaminación atmosférica por ozono.
2. Real Decreto 1494/1995, de 8 de septiembre de 1995, sobre contaminación atmosférica por ozono.
3. UNE 77-221:2000 Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta.
4. Directiva 92/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.
5. U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 50, Appendix D.