Tethys, 3, 59–62, 2006
www.tethys.cat
ISSN-1139-3394
DOI:10.3369/tethys.2006.3.07

Revista editada per **ACAM**
(Associació Catalana de Meteorologia)

Sistemes de mesurament de l'ozó: instrumentació associada i calibratge

J. Bellido

Rebut: 22-V-2006 – Acceptat: 23-XI-2006 – **Versió Traduïda**

Correspondència a: jbellido@correu.cat

Resum

Els efectes nocius produïts per l'ozó han donat lloc a una extensa regulació per definir i establir els objectius de qualitat de l'aire ambient, en base a criteris i mètodes comuns. Les xarxes de vigilància de la contaminació atmosfèrica són sistemes àmpliament estesos per tot el món i la tecnologia aplicada per al mesurament de l'ozó es troba bastant estandarditzada. Aquest article pretén donar una visió genèrica sobre els sistemes més comuns utilitzats en el mesurament de l'ozó en l'aire ambient des d'un punt de vista pràctic. Descriurem la instrumentació utilitzada i els mètodes de calibratge habituals.

1 Introducció

L'ozó és un gas incolor i invisible amb una alta reactivitat per la tendència del seu tercer àtom d'oxigen a separar-se de la molècula.

En general, se solen distingir dos tipus d'ozó:

- Ozó troposfèric: situat a la troposfera o primera capa de l'atmosfera, de 0-10 km. Es considera un contaminant pels seus efectes adversos sobre el medi i les persones.
- Ozó estratosfèric: inclòs dins la capa d'ozó o ozonosfera, per sobre de la troposfera, que protegeix la terra de les radiacions ultravioleta (UV).

Ens centrarem en l'ozó troposfèric i en la instrumentalització habitual utilitzada per al seu mesurament.

L'ozó troposfèric és un contaminant secundari format a partir de reaccions fotoquímiques. Els precursors d'aquest ozó són els òxids de nitrogen i els Compostos Orgànics Volàtils (COV) activats per la radiació solar.

La química bàsica d'aquestes reaccions és la que apareix reflectida a l'equació 1:

$$\begin{aligned} &NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \\ &O + O_2 \rightarrow O_3 \\ &COV + NO \rightarrow NO_2 + altres\ productes \\ &\Updownarrow \\ &O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \end{aligned} \tag{1}$$

Aquestes reaccions químiques són coherents amb el fet comprovat que els majors valors de l'ozó coincideixen amb les hores de major radiació solar i habitualment amb posterioritat als màxims obtinguts d'òxids de nitrogen i de COV, contaminants primaris generats, en gran part, com a conseqüència del tràfic rodat.

La normativa estatal que regula la presència de l'ozó en l'aire ambient es troba al Real Decret 1796/2003 on s'estableixen valors objectius de concentracions d'ozó per tal de protegir tant la salut de les persones com la vegetació. Aquest RD és la transposició a la legislació espanyola de la directiva comunitària 2002/03/CE, l'objectiu de la qual és el d'evitar, prevenir o reduir els efectes nocius de l'ozó sobre la salut humana i el medi ambient en el seu conjunt. Dins del seu articulat es defineixen els paràmetres per a l'avaluació del mateix entre els que cal destacar els següents:

- Valor objectiu: concentració d'ozó a la que s'ha d'arribar l'any 2010 per tal d'evitar efectes nocius sobre la salut o el medi ambient a llarg termini.
- Llindar d'alerta de 240 μg m^{-3}.
- Llindar d'informació de 180 μg m^{-3}.
- Avaluació de concentracions d'ozó i substàncies precursores.

Un aspecte molt important inclòs dins d'aquesta normativa és la definició del mètode de referència de mesurament per a ozó. Es tracta de la Fotometria ultravioleta (UNE 77221:2000, equivalent a ISO 13964:1998).

2006 Autor(s). Aquest treball té llicència "Creative Commons".

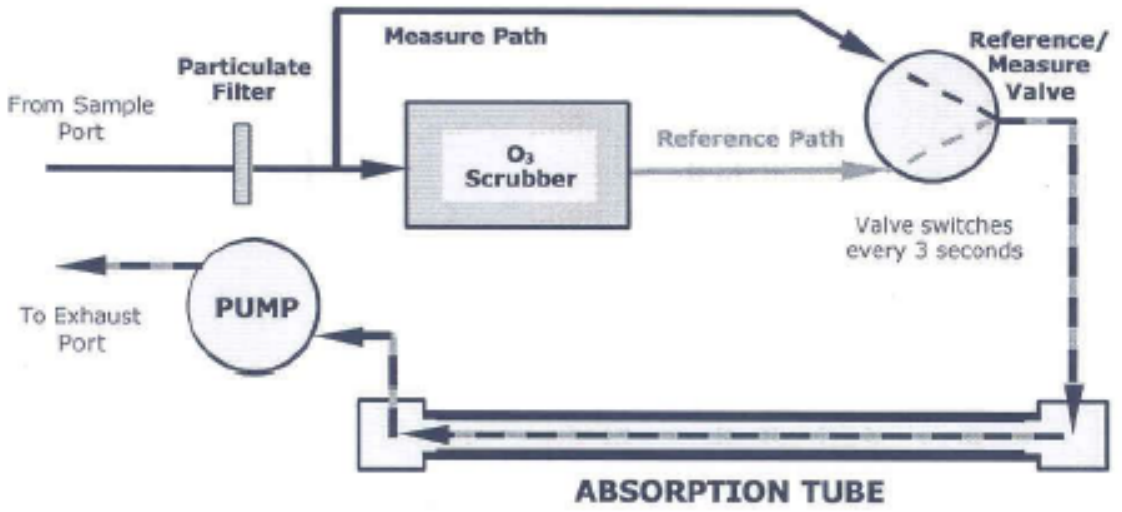

Figura 1. Cicle de Referència/Mesurament del gas.

2 Principi de funcionament

El principi de funcionament de mesura per a la determinació en continu de l'ozó com a contaminant de baixa atmosfera d'acord amb la normativa es basa en l'absorció característica de la molècula d'ozó en ser irradiada per radiació ultravioleta.

Quan un feix de llum ultravioleta travessa un cert volum de gas que conté molècules d'ozó, es produeix una absorció de la radiació UV per les mateixes, que serà màxima per a longituds d'ona del voltant de 250 nm.

El principi físic es basa en la Llei de Lambert-Beer, que s'expressa a l'equació 2:

$$I = I_0 e^{-Kcl} \tag{2}$$

essent I, intensitat després de l'absorció; I_0, intensitat de la font original; K, coeficient d'absorció de l'ozó; c, concentració en volum del contaminant; l, longitud del camí òptic.

3 Funcionament de l'analitzador

La mostra d'aire per analitzar és filtrada per tal d'evitar l'entrada de pols continguda en la mostra, arribant fins a l'electrovàlvula que selecciona el pas de l'aire que s'ha de mostrejar a través d'un catalitzador que elimina l'ozó contingut en la mostra.

L'aire sense ozó s'introdueix a la cel·la òptica i la radiació emesa pel llum UV és mesurada a través d'un fotòmetre (I_0) dins del cicle de referència. Una vegada mesurada la radiació, l'electrovàlvula commuta de posició deixant passar l'aire que s'ha de mostrejar directament a la cel·la de mesurament. La radiació emesa pel llum UV és novament mesurada pel fotòmetre (I) dins del cicle de mesurament.

Es calcula l'absorció produïda per l'ozó per la diferència entre els senyals mesurats a la cel·la aplicant l'equació de Lambert-Beer determinant així la concentració d'ozó en la mostra d'aire analitzat.

4 Elements d'un analitzador d'ozó

4.1 Banc òptic

És la part de l'analitzador on es produeix l'absorció de llum UV per l'ozó mesurat i es converteix en voltatge. Està compost de:

- Un llum UV de mercuri.
- Sistema d'alimentació de llum UV:
  - Tub d'absorció de quars.
  - Detector/preamplificador d'ultravioleta. Converteix la llum UV en corrent que és amplificat i escalat pel preamplificador.
  - Elements de mesurament i control de temperatura.

4.2 Sistema pneumàtic

Encarregat de subministrar i mesurar el cabal d'aire que s'ha de mostrejar, està compost de:

- Bomba de buit.
- Regulador de flux que manté el cabal necessari en el sistema de mesurament.
- Sensor de quantitat.
- Sensor de pressió.

Porta un filtre que elimina les partícules de pols contingudes dins la mostra que s'ha d'analitzar.

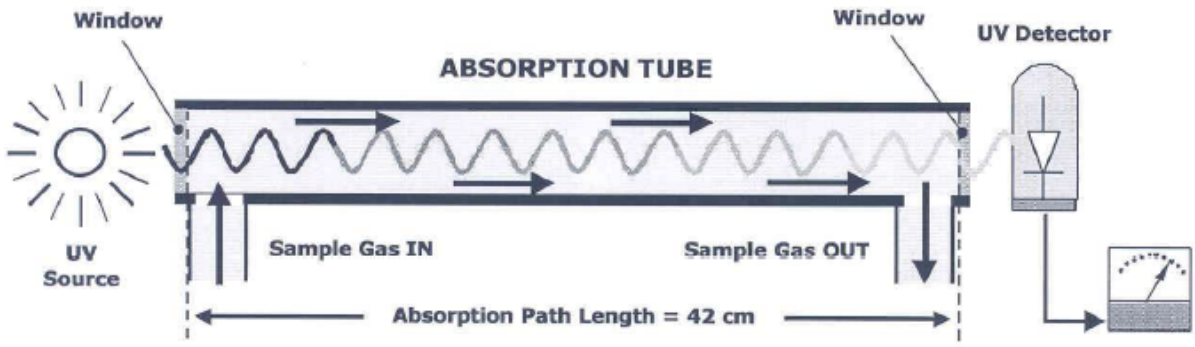

Figura 2. Detall de l'absorció d'O_3.

4.3 Electrònica de processament

Realitza el procés dels senyals del detector per a cada mesurament proporcionant les concentracions instantànies d'ozó d'acord amb la llei de Lambert-Beer. També realitza una revisió continuada dels paràmetres operatius de l'equip, compensa les mides en pressió i temperatura, emmagatzema les dades i estableix el protocol de transmissió de dades, etc.

5 Calibratge

El calibratge és el procés d'ajustament, control o determinació de l'escala d'un instrument contra un estàndard conegut. La fiabilitat i utilitat de totes les dades derivades de qualsevol analitzador de gasos depèn principalment del seu estat de calibratge.

El calibratge dinàmic s'utilitza per a expressar una verificació multipunt contra estàndards coneguts i suposa introduir mostres del gas span de concentració coneguda en l'instrument, per tal d'ajustar-lo a una sensibilitat predeterminada i produir una relació del calibratge. Aquesta relació deriva d'una resposta de l'instrument a mostres successives de diferents concentracions conegudes. Com a mínim, es recomanen tres punts de referència i un punt zero per a definir aquesta relació.

Tots els sistemes d'analitzadors de gasos estan subjectes a algunes desviacions i variacions de paràmetres interns i no es pot esperar que mantinguin un calibratge exacte en períodes llargs de temps. Per tant és necessari verificar el calibratge segons un calendari predeterminat, permetent documentar el seu correcte funcionament.

5.1 Elements que intervenen en el calibratge

Font d'aire zero, ha d'estar lliure d'ozó i qualsevol altra substància que pugui reaccionar amb l'ozó (p.e. NO, NO_2, hidrocarburs i partícules). Es pot obtenir mitjançant aire ambient passat per un generador d'aire zero o utilitzant ampolles d'aire pur.

Gas de calibratge, degut a la inestabilitat de l'ozó, la certificació de concentracions d'O_3 com a materials de referència és impossible. Per tant, quan es requereixin els estàndards de la concentració d'O_3, han de ser generats i certificats localment.

El gas de calibratge es pot obtenir mitjançant un generador d'ozó controlat per un fotòmetre UV primari o per un patró de transferència.

Sistema de registre de dades, s'ha d'utilitzar un sistema d'adquisició de dades per al control i registre de les concentracions de l'analitzador.

5.2 Tipus de calibratge

Hi ha diversos tipus de calibratge:

- Calibratge zero i "span": és un calibratge simplificat de dos punts utilitzat quan no cal revisar la linealitat de l'instrument. Sol tenir una periodicitat setmanal.
- Calibratge multipunt: a més del procés anterior, es generen progressivament diverses concentracions diferents distribuïdes de manera uniforme entre l'inici i el fons de l'escala de l'analitzador. Se sol realitzar amb periodicitat trimestral o semestral.

6 Altres mètodes de mesurament de l'ozó:

6.1 Quimiluminiscència

El principi de mesurament és el mateix que l'utilitzat per a la determinació dels NOx presents a l'atmosfera. Es basa en la reacció del monòxid de nitrogen (NO), amb l'ozó (O_3), per formar NO_2, mitjançant l'equació 3:

$$\begin{aligned} NO + O_3 &\rightarrow O_2 + NO_2^* \\ NO_2^* &\rightarrow NO_2 + h\gamma \end{aligned} \tag{3}$$

En aquesta reacció es produeix una quimiluminiscència, o generació de radiació visible o infraroja en reaccionar dues espècies per a formar un compost excitat, que en tornar al seu estat fonamental emet una radiació característica; el mètode es basa en la mesura de la quimiluminiscència produïda, que és proporcional a l'ozó present.

6.2 Mètode dels Tubs Passius

Es tracta de tubs cilíndrics inerts amb un extrem obert a l'atmosfera, tenint a l'extrem oposat un absorbent capaç de retenir el contaminant gasós, la concentració del qual es vol determinar. Recullen l'ozó per difusió molecular. A l'extrem obert hi ha una malla per evitar l'ingrés de partícules de pols, mentre que a l'oposat es troba un filtre impregnat IK-NaOH. La concentració d'ozó es determina mitjançant anàlisi per cromatografia iònica.

6.3 Altres Mètodes

Altres mètodes utilitzats fonamentalment amb finalitats d'investigació són els Sistemes sense Extracció de Mostra, també anomenats sistemes de canvi llarg òptic o sensors remots.

7 Conclusions

Existeixen mètodes diferents per mesurar l'ozó a la baixa atmosfera, però amb diferència el més utilitzat per les Administracions Públiques i les empreses privades és el de la fotometria ultravioleta. Entre altres raons de caire tècnic i econòmic, hem d'atribuir la seva ampla difusió a la Legislació que la defineix com a mètode de referència.

La tendència natural en tots els sistemes d'informació és el de conèixer amb antelació el que succeirà; ja no n'hi ha prou amb mesurar el que està passant o mantenir un registre històric de valors. Aquesta necessitat explica l'aparició de tècniques per a predir l'ozó amb diferents nivells de complexitat i precisió, entre els quals podem citar els models estadístics, models climatològics, xarxes neuronals, models físics en 3D, etc.