



# Sistemas de medición del ozono: instrumentación asociada y calibración

J. Bellido

Recibido: 22-V-2006 – Aceptado: 23-XI-2006 – Versión original

Correspondencia a: jbellido@correu.cat

## Resumen

*Los efectos nocivos producidos por el ozono han dado lugar a una extensa regulación para definir y establecer los objetivos de calidad del aire ambiente, en base a criterios y métodos comunes. Las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica son sistemas ampliamente extendidos por todo el mundo y la tecnología aplicada para la medición del ozono se encuentra bastante estandarizada. Este artículo pretende dar una visión genérica sobre los sistemas más comunes usados en la medición del ozono en el aire ambiente desde un punto de vista práctico. Se describirá la instrumentación usada y los métodos de calibración habituales.*

## 1 Introducción

El ozono es un gas incoloro e invisible con una alta reactividad por la tendencia de su tercer átomo de oxígeno a separarse de la molécula.

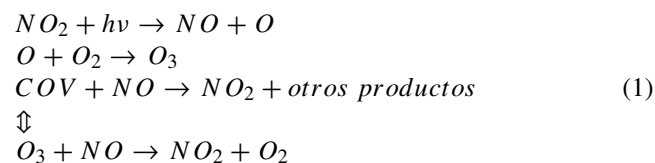
En general se suelen distinguir dos tipos de ozono:

- Ozono troposférico: Situado en la troposfera o primera capa de la atmósfera, de 0-10 Km. Se considera un contaminante por sus efectos adversos sobre el medio y las personas.
- Ozono estratosférico: Incluido dentro de la capa de ozono u ozonósfera, por encima de la troposfera, que protege la tierra de las radiaciones ultravioleta (UV).

Nos centraremos en el ozono troposférico y en la instrumentación habitual usada para su medición.

El ozono troposférico es un contaminante secundario formado a partir de reacciones fotoquímicas. Los precursores de este ozono son los óxidos de Nitrógeno y los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) activados por la radiación solar.

La química básica de estas reacciones es la que aparece reflejada en la ecuación 1:

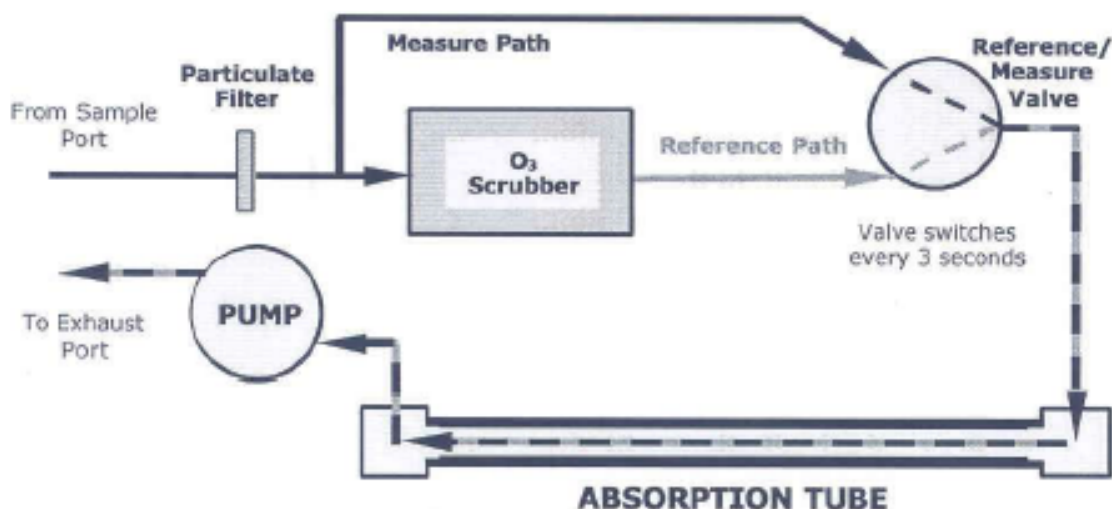


Estas reacciones químicas son coherentes con el hecho comprobado de que los mayores valores del ozono coinciden con las horas de mayor radiación solar y habitualmente con posterioridad a los máximos obtenidos de óxidos de nitrógeno y de COV, contaminantes primarios generados, en gran parte, como consecuencia del tráfico rodado.

La normativa estatal que regula la presencia del ozono en el aire ambiente se encuentra en el Real Decreto 1796/2003 donde se establecen valores objetivos de concentraciones de ozono para proteger tanto la salud de las personas como la vegetación. Este RD es la transposición a la legislación española de la directiva comunitaria 2002/03/CE cuyo objetivo último es el de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos del ozono sobre la salud humana y el medio ambiente en su conjunto. Dentro de su articulado se definen los parámetros para la evaluación del mismo entre los que cabe destacar los siguientes:

- Valor objetivo: concentración de ozono que debe alcanzarse para el año 2010 para evitar a largo plazo efectos nocivos sobre la salud o el medio ambiente.
- Umbral de alerta de  $240 \mu\text{g m}^{-3}$ .
- Umbral de información de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$ .
- Evaluación de concentraciones de ozono y sustancias precursoras.





**Figura 1.** Ciclo de referencia/medida del gas.

Un aspecto muy importante incluido dentro de esta normativa es la definición del método de referencia de medición para ozono. Se trata de la Fotometría ultravioleta (UNE 77221:2000, equivalente a ISO 13964:1998).

## 2 Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de medida para la determinación en continuo del ozono como contaminante de baja atmósfera de acuerdo a la normativa, se basa en la absorción característica de la molécula de ozono cuando es irradiada por radiación ultravioleta.

Cuando un haz de luz ultravioleta atraviesa un cierto volumen de gas que contiene moléculas de ozono, se produce una absorción de la radiación UV por las mismas, que será máxima para longitudes de onda de alrededor de 250 nm.

El principio físico se basa en la Ley de Lambert-Beer, que se expresa en la ecuación 2:

$$I = I_0 e^{-Kcl} \quad (2)$$

siendo:  $I$ , intensidad después de la absorción;  $I_0$ , intensidad de la fuente original;  $K$ , coeficiente de absorción del ozono;  $c$ , concentración en volumen del contaminante;  $l$ , longitud del camino óptico.

## 3 Funcionamiento del analizador

La muestra de aire a analizar es filtrada para evitar la entrada del polvo contenido en la muestra, llegando hasta la electroválvula que selecciona el paso del aire a muestrear a través de un catalizador que elimina el ozono contenido en la muestra (figura 1).

El aire sin ozono se introduce en la celda óptica y la radiación emitida por la lámpara UV es medida a través de un fotómetro ( $I_0$ ) dentro del ciclo de referencia. Una vez medida la radiación, la electroválvula conmuta de posición dejando pasar el aire a muestrear directamente a la celda de medida. La radiación emitida por la lámpara UV es nuevamente medida por el fotómetro ( $I$ ) dentro del ciclo de medida (figura 2).

Se calcula la absorción producida por el ozono por la diferencia entre las señales medidas en la celda aplicando la ecuación de Lambert-Beer determinándose la concentración de ozono en la muestra de aire analizado.

## 4 Elementos de un analizador de ozono

### 4.1 Banco óptico

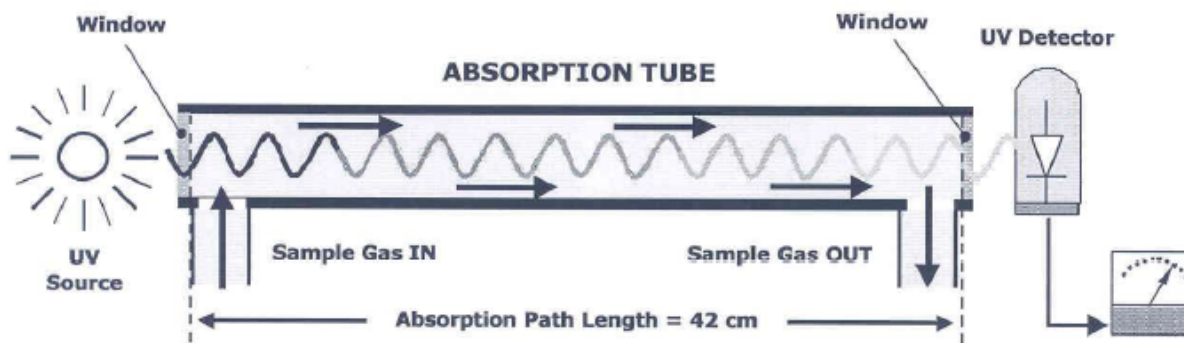
Es la parte del analizador donde se produce la absorción de luz UV por el ozono medido y se convierte en voltaje. Esta compuesto de:

- Una lámpara UV de mercurio.
- Sistema de alimentación de lámpara UV.
  - Tubo de absorción de cuarzo.
  - Detector/preamplificador de ultravioleta. Convierte la luz UV en corriente que es amplificada y escalada por el preamplificador.
  - Elementos de medición y control de temperatura.

### 4.2 Sistema neumático

Encargado de suministrar y medir el caudal de aire a muestrear, está compuesto de:

- Bomba de vacío.



**Figura 2.** Detalle de la absorción de  $O_3$ .

- Regulador de flujo que mantiene el caudal necesario en el sistema de medida.
- Sensor de caudal.
- Sensor de presión.

Lleva un filtro que elimina las partículas de polvo contenidas en la muestra a analizar.

#### 4.3 Electrónica de procesamiento

Realiza el proceso de las señales del detector para cada medida proporcionando las concentraciones instantáneas de ozono de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. Igualmente realiza una revisión continuada de los parámetros operativos del equipo, compensa las medidas en presión y temperatura, almacena los datos y establece el protocolo de transmisión de datos, etc.

## 5 Calibración

Calibración es el proceso de ajuste, control o determinación de la escala de un instrumento contra un estándar conocido. La fiabilidad y utilidad de todos los datos derivados de cualquier analizador de gases depende principalmente de su estado de calibración.

La calibración dinámica se utiliza para expresar una verificación multipunto contra estándares conocidos y supone introducir muestras del gas span de concentración conocida en el instrumento, para ajustarlo a una sensibilidad predefinida y producir una relación de la calibración. Esta relación es derivada de una respuesta del instrumento a sucesivas muestras de diferentes concentraciones conocidas. Como mínimo, se recomienda tres puntos de referencia y un punto cero para definir esta relación.

Todos los sistemas de analizadores de gases están sujetos a algunas desviaciones y variaciones de parámetros internos y no se puede esperar que mantengan una calibración exacta en periodos largos de tiempo. Por lo tanto es necesario verificar la calibración según un calendario predeterminado, permitiendo documentar su correcto funcionamiento.

#### 5.1 Elementos que intervienen en la calibración

Fuente de aire cero, debe estar libre de ozono y cualquier otra sustancia que pueda reaccionar con el ozono (p.e.  $NO$ ,  $NO_2$ , hidrocarburos y partículas). Puede obtenerse mediante aire ambiente pasado por un generador de aire cero o usando botellas de aire puro.

Gas de calibración, debido a la inestabilidad del ozono, la certificación de concentraciones de  $O_3$  como materiales de referencia es imposible. Por lo tanto, cuando se requieran los estándares de la concentración de  $O_3$ , deben ser generados y certificados localmente.

El gas de calibración puede obtenerse mediante un generador de ozono controlado por un fotómetro UV primario o por un patrón de transferencia.

Sistema de registro de datos, se debe emplear un sistema de adquisición de datos para el control y registro de las concentraciones del analizador.

#### 5.2 Tipos de calibración

Hay varios tipos de calibración:

- Calibración cero y "span": es una calibración simplificada de dos puntos utilizada cuando la linealidad del instrumento no necesita revisarse. Suele tener una periodicidad semanal.
- Calibración multipunto: además del proceso anterior, se generan progresivamente varias concentraciones diferentes distribuidas uniformemente entre el inicio y el fondo de escala del analizador. Se suele realizar con periodicidad trimestral o semestral.

## 6 Otros métodos de medición del ozono

#### 6.1 Quimiluminiscencia

El principio de medida es el mismo que el utilizado para la determinación de los  $NO_x$  presentes en la atmósfera. Se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno ( $NO$ ), con el

ozono ( $O_3$ ), para formar  $NO_2$ , mediante la ecuación 3:



En esta reacción se produce una quimiluminiscencia, o generación de radiación visible o infrarroja al reaccionar dos especies para formar un compuesto excitado, que al volver a su estado fundamental emite una radiación característica; el método se basa en la medida de la quimiluminiscencia producida, que es proporcional al ozono presente.

## 6.2 Método de los Tubos Pasivos

Se trata de tubos cilíndricos inertes con un extremo abierto a la atmósfera, teniendo en el extremo opuesto un absorbente capaz de retener el contaminante gaseoso cuya concentración se desea determinar. Recogen el ozono por difusión molecular. En el extremo abierto tiene un malla para evitar el ingreso de partículas de polvo, mientras que en el opuesto se encuentra un filtro impregnado IK-NaOH. La concentración de ozono se determina mediante análisis por cromatografía iónica.

## 6.3 Otros métodos

Otros métodos usados fundamentalmente con fines de investigación son los Sistemas sin Extracción de Muestra también llamados sistemas de camino largo óptico o sensores remotos.

## 7 Conclusiones

Existen diferentes métodos para medir el ozono en la baja atmósfera, pero con diferencia el más utilizado por las Administraciones Públicas y las empresas privadas es el de la fotometría ultravioleta. Entre otras razones de índole técnico y económico cabe atribuir su amplia difusión a la Legislación que la define como método de referencia.

La tendencia natural en todos los sistemas de información es el de conocer con antelación lo que va a suceder; ya no basta con medir lo que está pasando o mantener un registro histórico de valores. Esta necesidad explica la aparición de técnicas para predecir el ozono con diferente nivel de complejidad y precisión entre los que se pueden citar los modelos estadísticos, modelos climatológicos, redes neuronales, modelos físicos en 3D, etc.