

CONTROL Y GARANTÍA DE CALIDAD EN LAS REDES DE VIGILANCIA

V SEMINARIO DE CALIDAD DEL AIRE EN ESPAÑA

Santander, 16, 17 y 18 de Octubre de 2006

1 MÉTODOS DE REFERENCIA DE LA FUTURA DIRECTIVA: ESTUDIO Y COMPARACIÓN CON LAS DIRECTIVAS Y REALES DECRETOS VIGENTES DE CALIDAD DEL AIRE

La propuesta de Directiva que está en fase de elaboración y que va a sustituir a la Directiva 96/62/CE y a las cuatro Directivas Hijas: 1999/30/CE; 2000/69/CE; 2002/3/CE y 2004/107/CE, implica cambios importantes en los métodos de referencia que deben aplicarse a la medida de la calidad del aire. Por ello, se realiza para cada contaminante un estudio de los métodos de referencia de la legislación vigente y los de la propuesta de Directiva, haciendo especial hincapié en las diferencias más significativas.

Los nuevos métodos UNE-EN para determinación de SO₂, NO₂, CO, O₃ y benceno (automático), además de aplicar a la determinación de estos contaminantes en aire ambiente, describen las características de funcionamiento y especifican los criterios mínimos pertinentes requeridos para seleccionar un analizador adecuado, por medio de ensayos de aprobación de tipo y establecen la evaluación de la idoneidad de un analizador para uso en un emplazamiento fijo, así como los requisitos de utilización durante el muestreo, calibración y aseguramiento de la calidad. Indican que los ensayos de aprobación del tipo deben ser realizados por un organismo designado y que dicha aprobación del tipo contempla la evaluación de las características de funcionamiento mediante ensayos (al menos 2 analizador en laboratorio y 2 analizadores en campo). Establecen así mismo el cálculo de incertidumbre expandida.

En cuanto a los sistemas de muestreo se establecen criterios referentes a influencia debida a las pérdidas en las concentraciones medidas del contaminante; acondicionamiento con aire ambiente y tiempo de residencia de la muestra desde la entrada hasta el analizador.

Otro aspecto importante de las nuevas normas es la necesidad de evaluar la idoneidad del analizador en las condiciones específicas del emplazamiento de medida, mediante el estudio de: variaciones de la presión y temperatura del gas de muestra, variación de la temperatura del aire circundante, variación del voltaje, incertidumbre expandida del gas de calibración, frecuencia de calibración y una serie de interferentes, diferentes para contaminante.

Las nuevas normas UNE-EN también establecen el contenido mínimo de los informes de aprobación del tipo, informes de operación de campo e informes de calidad del aire ambiente, así como indican la persona responsable de su realización, a diferencia de las normas en vigor actualmente, que no establece contenido de los informes o solo indican los de calidad del aire ambiente.

1.1 Dioxido de Azufre (SO₂)

El método de referencia actualmente en vigor para SO₂ es la Norma UNE-ISO 10498:2006: "Aire Ambiente. Determinación del dióxido de azufre. Método de fluorescencia ultravioleta". En la propuesta de Directiva, el método de referencia es la Norma UNE-EN 14212:2006: "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta".

Las diferencias específicas más significativas son:

- Las calibraciones deben realizarse al menos cada 3 meses y después de reparación. La Norma UNE-ISO 10498:2006 establece al inicio del analizador, después de un mantenimiento, cada seis meses o anual y cuando el analizador muestre una deriva excesiva para el cero y el gas de rango
- La verificación de cero y gas de rango debe realizarse al menos cada 2 semanas, estableciéndose los criterios de aceptación de cero (≤ 5 nmol/mol) y de gas de rango ($\leq 5,0$ % del valor del gas de rango inicial), mientras que la Norma UNE-ISO 10498:2006, indica una vez a la semana
- Deben certificarse los gases de ensayo al menos cada 6 meses con un criterio de rechazo de cero (\geq límite de detección) y de gas de rango ($\geq 5,0$ % del último valor certificado)
- En cuanto al mantenimiento, la norma EN indica cambio del filtro de partículas, al menos cada 3 meses y ensayo de las líneas de muestreo, al menos cada 6 meses

1.2 Óxidos de Nitrógeno (NO₂ y NO)

El método de referencia actualmente en vigor para NO_x es la Norma UNE 77212:1993 "Calidad del aire. Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno. Método de quimioluminiscencia". En la propuesta de Directiva, el método de referencia es la Norma UNE-EN 14211:2006 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia".

Las diferencias específicas más significativas son:

- En cuanto al convertidor la norma EN mantiene la misma eficiencia del convertidor (≥ 95 %) que la Norma UNE 77212:1993, pero indica que debe corregirse la concentración, cuando la eficiencia del convertidor esté entre 95 % y 100 %
- La calibración debe realizarse al menos cada tres meses y después de reparación mientras que la Norma UNE 77221:1993 indica que se realizará tan frecuentemente como sea posible

- Establece que debe realizarse con botellas de gases de NO y NO₂, trazables a patrones nacionales, cuya incertidumbre máxima debe ser de $\pm 5 \%$ mientras que la Norma UNE 77221:1993 indica, con tubos de permeación de NO₂ y NO (previo paso por el convertidor) y dilución de NO₂ con aire cero con una HR del 50 %
- La verificación debe realizarse al menos cada 2 semanas y los gases de verificación deben verificarse con gases de referencia trazables a patrones nacionales, al menos cada seis meses mientras que UNE 77221:1993 solo indica que ha de realizarse con cero y 80 % del fondo de escala
- Establece los criterios de aceptación de verificación de gas cero (\leq LD), y gas rango ($\leq 5 \%$ respecto del último valor certificado)
- También indica que debe realizarse una verificación de la falta de ajuste en un año después de la instalación y después de reparación y establece criterio de aceptación y frecuencia
- La nueva norma EN indica la frecuencia del estudio de la eficiencia del convertidor que debe ser al menos anual
- En cuanto al mantenimiento se indica que en el cambio de filtro de partículas debería acondicionarse con aire ambiente durante 30 min y que la respuesta al gas rango debe ser $> 97 \%$

1.3 Monóxido de Carbono (CO)

El método de referencia actualmente en vigor para CO es la Norma UNE-EN 14626:2006 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectroscopia infrarroja no dispersiva" que es la que figura también en la propuesta de Directiva. Antes de la publicación de la Norma UNE-EN existía la Norma UNE 77252:2003: "Aire ambiente. Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva", que era el método habitualmente utilizado.

Las diferencias específicas más significativas son:

- En cuanto al gas cero la Norma UNE EN 14626:2006 establece un contenido en CO $< 0,1 \mu\text{mol/mol}$ mientras que en UNE 77252:2003, el contenido de CO es $< 0,09 \mu\text{mol/mol}$
- La calibración debe realizarse al menos cada 3 meses y después de cada reparación, a diferencia de la Norma UNE 77252:2003 que establece al inicio del analizador, después de un mantenimiento y cuando el analizador muestre una deriva excesiva en las verificaciones de cero y gas de rango.
- La verificación de cero y gas de rango debe realizarse al menos cada 2 semanas con criterio de aceptación de cero ($\leq 0,2 \mu\text{mol/mol}$) y gas de rango ($\leq 5,0 \%$ del valor del gas de rango)

inicial) a diferencia de la Norma UNE 77252:2003 que establece verificación antes y después de cada periodo de muestreo o a diario si el analizador se usa continuamente y no establece criterios de aceptación de verificación.

- Establece la certificación de gases de ensayo; al menos cada 6 meses con criterio de rechazo: para el cero (\geq límite de detección) y para el gas de rango ($\geq 5,0$ % del último valor certificado).
- En cuanto al mantenimiento se indica el cambio del filtro de partículas, al menos cada 3 meses y ensayo de las líneas de muestreo, al menos cada 6 meses

1.4 Ozono (O_3)

El método de referencia actualmente en vigor para el O_3 es la Norma UNE-EN 14625:2005 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta". Como es de reciente publicación, la metodología más utilizada, es la basada en la Norma UNE 77221:2000 "Calidad de aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta".

Las diferencias más significativas de UNE-EN 14625:2005 con respecto a UNE 77221:2000 son:

- Establece en el analizador algunas tolerancias diferentes, para el indicador de temperatura en la célula de absorción y para el indicador de presión en la célula de absorción
- La calibración del analizador se debe realizar al menos cada tres meses y después de una reparación, mientras que en la Norma UNE 77221:2000 se establece cada 3 ó 4 meses
- Las verificaciones se realizarán al menos cada dos semanas y recomendado cada 23 h ó 25 h y en la Norma UNE 77221:2000 semanalmente, siendo los criterios de aceptación de la verificación en la norma EN, del cero (< 5 nmol/mol) y de rango ($< 5,0$ % del valor inicial del rango), no habiendo criterio establecido en la Norma UNE 77221:2000
- Se debe realizar al año de la instalación un estudio de falta de ajuste

1.5 Benceno

Los métodos de referencia actualmente en vigor para benceno así como en la propuesta de nueva Directiva son las normas siguientes: UNE-EN 14662-1:2006: "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases"; UNE-EN 14662-2:2006: "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolventes y cromatografía de gases" y UNE-EN 14662-3:2006: "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de

benceno. Parte 3: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ”, pudiendo utilizarse cualquiera de las tres.

Los dos primeros métodos, son muestreo discontinuo y el tercero continuo. Las diferencias de los dos métodos discontinuos están en los sorbentes utilizados, incertidumbre de caudal medido, caudales de muestreo y sistemas de desorción utilizados.

El método continuo incluye los ensayos de aprobación de tipo, similares a los realizados para los otros gases contaminantes y los criterios más específicos son:

- Verificación quincenal de gas de rango y cada seis meses de cero
- Calibración al menos anual y criterio $< \pm 10 \%$ del valor del gas de rango
- Mantenimiento al menos semestral de la línea de muestreo y cambio de filtro cada 3 meses
- Determinación de la eficiencia de captación al menos cada 3 años, con criterio de aceptación ($< 5 \%$ de pérdida de muestreo)

1.6 Partículas

El método de referencia para la determinación de partículas PM 10 es la Norma UNE-EN 12341:1999. En la propuesta de Directiva figura la medida de partículas PM 2,5, así como su método de referencia, que es la Norma UNE-EN 14907:2006.

Las diferencias más significativas entre ambas normas son:

- Mientras el objeto de la Norma UNE-EN 12341:1999 es comparar los resultados de un captador candidato PM 10 con otro de referencia PM 10 en ensayos de campo y en el Anexo C se indica el procedimiento de medida, el objeto de la Norma UNE-EN 14907:2006 es determinar PM 2,5 y solo en el Anexo A se describe el de ensayo de equivalencia
- Ambas normas establecen 2 captadores de referencia. El captador de bajo volumen a $2,3 \text{ m}^3 / \text{h}$ y filtro de $47 \text{ mm } \varnothing$, es común para ambas normas, mientras que el captador de alto volumen es diferente. Así para PM 10 es de $68 \text{ m}^3 / \text{h}$ con filtro de $203 \text{ mm} \times 254 \text{ mm}$ y para PM 2,5 de $30 \text{ m}^3 / \text{h}$ con filtro de $150 \text{ mm } \varnothing$
- La Norma de PM 2,5 establece evitar superficies frías por las condensaciones, así como evitar el calentamiento solar. La temperatura debe ser próxima a la ambiental ($\leq + 5 \text{ }^\circ\text{C}$) directamente detrás del filtro
- Los filtros deben ser de vidrio o cuarzo en PM 10 y de vidrio, cuarzo, PTFE o fibra de vidrio recubierto de PTFE en PM 2,5

- En cuanto a la eficiencia de separación para PM 10 se establece en 99,5 % (sin especificar tamaño de partícula) y en PM 2,5 $\geq 99,5$ % para un aerosol de 0,3 μm
- Las condiciones del cuarto de balanza son las mismas para las dos normas ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$; $50\text{ } \pm 5\text{ } \%$) y la resolución de las balanzas es 10 μg o inferior para PM 10 y para PM 2,5: 10 μg o inferior para filtros de bajo volumen y 100 μg o inferior para filtros de alto volumen
- En la norma de PM 2,5 se establece la necesidad de verificación con pesas, antes de la pesada y establece criterios para bajo y alto volumen. También se establece la necesidad de realizar blancos, con sus correspondientes criterios de aceptación. Otra novedad de la norma de PM 2,5 es la necesidad de realizar 2 pesadas en cada filtro, estableciendo un intervalo entre pesadas ≥ 12 h para filtros blancos y entre 24 h y 72 h para filtros captados
- La norma de PM 2,5 indica la temperatura a la que hay que realizar el transporte de los filtros captados
- En cuanto a la captación, ambas normas indican la necesidad de limpiar y engrasar el cabezal, que es para PM 10 al menos cada 20 muestras y si hay altas concentraciones hasta 5 muestras. Para PM 2,5 de acuerdo con las instrucciones del fabricante y concentraciones de partículas y al menos cada 15 muestras
- La norma de PM 2,5 indica la necesidad de verificar caudal al menos cada tres meses y que los sensores de temperatura y presión del captador están calibrados, así como la balanza
- La norma de PM 2,5 establece también el cálculo de incertidumbre

1.7 Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Arsénico (As) Y Níquel (Ni)

El método de referencia para la medida de plomo en aire ambiente es la Norma UNE 77230:1998. "Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica", y para Cd, As y Ni según la Directiva 2004/107/CE, el método de referencia es la Norma UNE-EN 14902:2006: "Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión".

Las similitudes y diferencias principales son:

- La Norma UNE-EN 14902:2006 realiza la captación de PM 10, según UNE-EN 12341: 1999, digestión por microondas y análisis por espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito o por espectrometría de masas con plasma (cuadrupolo) de acoplamiento inductivo, mientras que la Norma UNE 77230:1998 (que es solo para plomo) no indica captación y realiza digestión ácida y análisis por espectrometría de absorción atómica (llama o cámara de grafito)

- La Norma UNE-EN establece los límites de detección del método basados en blancos de filtro de laboratorio ($\leq 10\%$ del valor límite u objetivo). En el caso de utilizar alto volumen se indican los requisitos de homogeneidad de las submuestras en relación con el contenido en Pb y con el área. La Norma UNE 77230 no indica límite de detección, recuperaciones ni requisito de homogeneidad
- Los filtros a utilizar son diferentes: fibra de cuarzo, de nitrato de celulosa o acetato de celulosa para UNE-EN y filtros de membrana o fibra de vidrio
- La digestión de las muestras se realiza por microondas en UNE-EN y por condensador + placa calefactora u horno o termobloque en UNE 77230
- El espectrómetro de absorción atómica, en UNE-EN es con horno de grafito mientras que en UNE 77230 puede ser por llama u horno de grafito. La Norma UNE-EN permite también la determinación con un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento
- La calibración en UNE-EN por GFAAS establece un R^2 que debe ser $\geq 0,995$ y por ICP-MS un R^2 que debe ser $\geq 0,999$. La Norma UNE 77230 no establece criterio de aceptación de calibración
- La Norma UNE-EN indica la estimación de la incertidumbre de medida del método

2 DEMOSTRACIÓN DE LA EQUIVALENCIA DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DE AIRE AMBIENTE

Un Estado Miembro cuando implanta las Directivas debe usar los métodos de referencia, pero y así lo indican las Directivas Comunitarias y la legislación nacional “Las autoridades competentes podrán utilizar cualquier otro método si pueden demostrar que da resultados equivalentes al método de referencia”.

Además, en PM 10: “o cualquier otro método si se puede demostrar que presenta una relación coherente con el método de referencia. En tal caso, los resultados obtenidos deberán corregirse mediante un factor pertinente para producir resultados equivalentes a los que se habrían obtenido con el método de referencia”.

De ello, que si no se utilizan los métodos de referencias indicados en la legislación, haya que demostrar la equivalencia.

Un método es equivalente al método de referencia para la medida de un contaminante del aire específico, cuando cumple los Objetivos de Calidad de los Datos (OCD), para las medidas fijas o continuas establecidas en las Directivas de Calidad del Aire.

Cada Estado Miembro puede proponer el método que se desvía del método de referencia y realizar el estudio de equivalencia.

El laboratorio que realice los ensayos de equivalencia debe cumplir una serie de requisitos, tales como: ser independiente del fabricante y ser capaz de demostrar competencia para estos ensayos (acreditación UNE-EN ISO/IEC 17025 para estos ensayos). Si el laboratorio no dispone de la acreditación pertinente se puede suplir en algunos casos por una auditoría externa y la realización de ensayos de aptitud.

2.1 Tipos de ensayo de equivalencia

Los métodos candidatos a ser equivalentes pueden diferir del método de referencia, ligeramente o ser totalmente diferentes. Esto se define como “Variaciones en un tema” y “Diferentes metodologías”, respectivamente.

Dentro de “variaciones en un tema”, están incluidos: uso de diferentes convertidores para dióxido de nitrógeno; uso de diferentes “scrubbers” para ozono; uso de diferentes soportes de muestreo (adsorbentes y filtros); uso de diferentes procedimientos de recuperación de analito; uso de procedimientos de calibración que difieren en número y contenido de analitos de los patrones de calibración, tipo de función de calibración y frecuencia de calibración; uso de diferentes partes del procedimiento analítico; uso de diferentes procedimientos de almacenamiento de filtros de PM 10 y PM 2,5 y uso de cargadores automáticos de filtros de captadores manuales de PM 10 y PM 2,5.

Dentro de “diferentes metodologías”, se incluyen entre otros: sistemas Automáticos de medida para benceno usando espectrometría ultravioleta como técnica de detección; muestreo de partículas usando un cabezal con tamaño y forma diferente del especificado para PM 10 y PM 2,5, en el método de referencia; medida de partículas usando métodos automáticos (atenuación beta o microbalanza oscilante); uso de técnicas de medida ópticas “in situ” para partículas; uso de técnicas analíticas diferentes para la medida de compuestos en extractos de muestra (cromatografía líquida para benceno, ICP-OES para metales); medida de gases y vapores usando muestreo difusivo en vez de muestreo por aspiración o métodos automáticos; medida automática de gases basada en una técnica espectrométrica diferente (FTIR para SO₂) y medida de gases usando muestreo por aspiración manual en vez de métodos automáticos.

2.2 Fases del ensayo de equivalencia

El ensayo de equivalencia comprende 4 fases:

- a) Preevaluación inicial no experimental para comprobar si el método candidato tiene potencial para cumplir los Objetivos de Calidad de los Datos de las Directivas, en lo referente a la captura de datos e incertidumbre de medida.
- b) Evaluación de la incertidumbre del método candidato basado en los principios de la Norma ENV 13005, en una serie de ensayos de laboratorio.
- c) Realización de ensayos de campo para confirmar lo encontrado en los ensayos de laboratorio.
- d) Evaluación de las incertidumbres resultantes por comparación de:
 - incertidumbre de laboratorio y la incertidumbre de los OCD,
 - incertidumbres de laboratorio y de campo,
 - incertidumbre de campo y la incertidumbre de los OCD.

2.3 Recomendaciones a las redes

En la propuesta de Directiva se indica que la Comisión podrá solicitar a los Estados miembros que preparen y presenten un informe de demostración de equivalencia. La Comisión lo evaluará de acuerdo a las directrices aún no publicadas, pero presentadas en el Seminario, de demostración de equivalencia.

Por ello, si se utilizan métodos no de referencia, debe existir un informe de demostración de equivalencia, realizado por un laboratorio acreditado según UNE-EN ISO/IEC 17025, por lo menos para el método de referencia, frente al cual se ha demostrado la equivalencia.

Para el caso de partículas PM 10 los equipos equivalentes tienen que disponer de un informe según lo indicado en la Norma UNE-EN 12341:1999 y registros que evidencien la realización de los ensayos establecidos en dicha norma para la demostración de equivalencia. Este ensayo de equivalencia tiene que haber sido realizado por un laboratorio acreditado según UNE-EN ISO/IEC 17025 para la Norma UNE-EN 12341:1999, y debe exigirse antes de la adquisición del equipo.

3 ESTUDIOS DE APROBACIÓN DEL TIPO PARA ANALIZADORES EN CONTINUO

La determinación de la concentración de gases (SO_2 , NO_x , CO , O_3 y benceno) en aire ambiente tiene que cumplir el requisito de una incertidumbre máxima de los valores medidos, la cual está prescrita en la legislación europea. A fin de conseguir una incertidumbre inferior (o igual) a esta incertidumbre requerida, los analizadores tienen que cumplir los criterios establecidos para determinadas características de funcionamiento. Estas características de funcionamiento han de evaluarse mediante ensayos de laboratorio y de campo. Combinando los valores de las características de funcionamiento seleccionadas con el cálculo de incertidumbre, se puede hacer

un veredicto sobre si el analizador cumple o no el criterio de incertidumbre máxima prescrito en la legislación de la UE.

Los ensayos de aprobación del tipo deben ser realizados por un organismo designado y la aprobación del tipo debe ser otorgada por o en nombre de la entidad competente.

Se recomienda que el organismo designado para el ensayo de aprobación del tipo esté acreditado para estas actividades según la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

3.1 Ensayo de laboratorio

Durante el ensayo de laboratorio deben determinarse diversas características de funcionamiento, tales como: Coeficiente de sensibilidad de la presión del gas de muestra; Coeficiente de sensibilidad de la temperatura del gas de muestra; Coeficiente de sensibilidad de la temperatura del aire de alrededor; Coeficiente de sensibilidad del voltaje eléctrico; Flujo de muestra al analizador; Tiempo de respuesta; Deriva a corto plazo; Desviación típica de repetibilidad; Falta de ajuste; Interferencias; Ensayo del promedio; Diferencias entre el puerto muestra/calibración; Efecto memoria y para NO₂, ensayo de la eficiencia del convertidor.

Para estas catorce características, las normas UNE-EN establecen la sistemática de realización así como los criterios de aceptación, que deben ser cumplidos por el analizador de tipo aprobado.

Para la determinación de las características de funcionamiento de los analizadores automáticos, deben usarse gases de ensayo trazables a patrones nacionales o internacionales. Las incertidumbres máximas permitidas para los gases utilizados en los ensayos de laboratorio es de $\pm 3 \%$. Las Normas UNE-EN establecen las especificaciones de pureza para el gas de rango y el cero, para CO, SO₂, NO_x y O₃, no estableciéndose para benceno las purezas de los gases de rango ni de cero.

3.2 Ensayos de campo

Se deben ensayar 2 analizadores durante un periodo de 3 meses. Los analizadores deben estar funcionando en paralelo individualmente y en el mismo punto de muestreo en una estación de medida seleccionada con condiciones de aire ambiente específico.

Las características de funcionamiento a evaluar durante los ensayos de campo son: Deriva a largo plazo; Desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo; Periodo de operación desatendida y periodo de disponibilidad del analizador.

Estableciéndose la sistemática y los criterios de aceptación para estas cuatro características de funcionamiento.

3.3 Cálculo de la incertidumbre expandida para la aprobación del tipo

La aprobación del tipo del analizador consta de las siguientes partes:

- El valor de cada característica individual ensayada en laboratorio y en campo debe cumplir los criterios de funcionamiento establecidos
- Las incertidumbres expandidas calculadas a partir de las incertidumbres típicas obtenidas durante los ensayos de laboratorio y de campo deben cumplir el criterio establecido en la Directiva 2000/69/CE (para benceno y CO), Directiva 1999/30/CE (para SO₂, NO y NO₂,) y Directiva 2002/3/CE (para O₃)

El instrumento será de tipo aprobado cuando se cumplan los 4 requisitos anteriormente mencionados.

3.4 Recomendaciones a las redes

Una vez aprobada la propuesta de Directiva y antes, si el gestor de red tiene decidido cambiar los equipos, es necesario asegurarse que los equipos analizadores de SO₂, CO, NO_x, O₃ y benceno son de tipo aprobado.

La propuesta de Directiva indica en el Anexo VI que todo equipo nuevo adquirido para la aplicación de la misma debe ser conforme con el método de referencia o equivalente, a más tardar 24 meses después de la fecha de entrada en vigor de la Directiva.

Asimismo, todo equipo utilizado en mediciones fijas deberá ser conforme con el método de referencia o equivalente, en el plazo de cinco años a partir de la entrada en vigor de la Directiva.

4 CONTROL Y GARANTÍA DE CALIDAD

La propuesta de Directiva en su Anexo I, indica que con el fin de asegurar la exactitud de las mediciones y el cumplimiento de los objetivos de calidad de los datos, las autoridades y organismos competentes designados en virtud del artículo 3, entre los que se encuentran los que realizan las tareas de evaluación de la calidad del aire ambiente, deberán: a) Garantizar la trazabilidad de todas las mediciones; b) Asegurarse de que las instituciones responsables del funcionamiento de las redes y las estaciones independientes dispongan de un sistema establecido de garantía y control de la calidad; c) Asegurar el establecimiento de un proceso de garantía de calidad/control de la calidad; d) Asegurar que los laboratorios nacionales que participen en los

ejercicios de intercomparación comunitarios se hallen acreditados con arreglo a la Norma UNE EN ISO 17025 para 2010, respecto de los métodos de referencia.

Lo más destacado a tener en cuenta en la implantación de un sistema de calidad en la red es:

- a) Disponer de procedimientos escritos de determinación del contaminante, así como de manejo de equipos, incluyendo los procedimientos de verificación y calibración, validación de métodos y estimación de la incertidumbre (tanto de medida como de calibración);
- b) Identificar los equipos y su estado de calibración, estableciendo la frecuencia de calibración, que podrá ser externa (en laboratorio acreditado para la misma) o interna (realizada por la misma red) y la de verificación;
- c) Establecer criterios de aceptación de verificaciones y de calibraciones y
- d) Realizar controles internos de calidad y participar en ejercicios de intercomparación.

Para evaluar el estado actual de la implantación de los sistemas de calidad en las redes, el grupo de trabajo de Control y Garantía de Calidad, elaboró una encuesta sencilla que envió a través del Ministerio de Medio Ambiente a los responsables de las diferentes CC. AA. La encuesta se dividió en dos partes, una para analizadores de gases y otra para analizadores de partículas.

4.1 Implantación de los sistemas de calidad en las redes de calidad del aire en España

Como se comentó en anteriores Seminarios de Calidad del Aire, las redes deberían tener implantado un sistema de calidad según Norma UNE EN ISO/IEC 17025 propio de la red y exigir su cumplimiento a las empresas mantenedoras contratadas. A la vista de las respuestas obtenidas, se realiza un resumen de la implantación de los sistemas de calidad y de las recomendaciones a las redes.

4.1.1 Analizadores de gases

4.1.1.1 Sistema de calidad

La implantación del sistema de calidad según Norma UNE EN ISO/IEC 17025 es muy deficiente, aún en redes que indican que lo tienen implantado, pues se establece algunos criterios no adecuados, como incertidumbre del material de referencia igual a la del método, o se da como incertidumbre de medida la del material de referencia. También es de destacar que sólo cuatro de quince redes indican incertidumbre del material de referencia y que solo ocho tienen trazabilidad a patrones nacionales o internacionales.

En cuanto a la utilización de métodos validados, lógicamente las redes con sistema de calidad implantado, utilizan métodos validados, aún cuando algunas redes indican métodos validados sin indicar incertidumbre de medida o redes sin sistema de calidad implantado y que indican que utilizan métodos validados o redes que no indican trazabilidad de los materiales de referencia y

que indican incertidumbre de medida. Sólo dos redes indican incertidumbre de medida de ozono, lo cual indica que no se utiliza el programa facilitado en septiembre de 2005 a las CC. AA.

Sería recomendable que las redes:

- a) implantarán un sistema de calidad propio de la red y no del explotador/mantenedor de la misma;
- b) utilizarán materiales de referencia para calibración trazables a patrones nacionales o internacionales (con certificado ENAC, COFRAC, SCS, NPL, NMI, ...);
- c) validarán los métodos de ensayo, con la correspondiente determinación de rango de medida, límite de cuantificación, exactitud, repetibilidad, reproducibilidad,;
- d) estimarán la incertidumbre de medida

4.1.1.2 Verificaciones

Los criterios de aceptación de verificación del cero de **SO₂** oscilan entre 1 ppb y 5 ppb, estimándose que el valor de 1 ppb es muy bajo debido a incongruencias con límite de cuantificación e incertidumbre de medida. El futuro método de referencia (UNE-EN 14212:2006) establece un criterio de aceptación del cero ≤ 5 nmol/mol. (En la información facilitada por las redes se mantiene el término ppb, pero sería aconsejable que las redes utilizaran las unidades del Sistema Internacional y sustituyesen ppb por nmol/mol.)

En cuanto al criterio de aceptación de las verificaciones del gas de rango, se observa que los gases de rango indicados por las diferentes redes, oscilan entre 200 ppb y 800 ppb. Considerando una red urbana, se puede establecer que los valores de gas de rango utilizados están muy alejados de las concentraciones medidas. Los criterios de aceptación oscilan entre 3 % y 10 %, siendo el criterio del 3 % posiblemente muy bajo y el de 10 % muy alto. El futuro método de referencia establece un criterio de aceptación del gas de rango $\leq 5,0$ % del valor del gas de rango inicial.

Los criterios de aceptación de cero y rango de **NO₂**, así como las concentraciones de gas de rango son iguales que para SO₂, por lo que se pueden aplicar los mismos comentarios.

El futuro método de referencia (UNE-EN 14211:2006) establece un criterio de aceptación de cero \leq LD y de gas de rango ≤ 5 % del último valor certificado.

Para **CO**, el criterio de aceptación del cero oscila entre 0,1 ppm y 2 ppm. En cuanto al gas de rango utilizado para la verificación oscila entre 7 ppm y 40 ppm, considerándose el valor de 40 ppm muy alejado de los valores esperados y medidos. Los criterios de aceptación oscilan entre 1

% y 10 %. Se aprecia también incongruencia en alguna red entre la incertidumbre de medida y los criterios de aceptación de la verificación de CO.

El futuro método de referencia (UNE-EN 14626:2006) establece un criterio de aceptación de verificación $\leq 0,2 \mu\text{mol/mol}$ para cero y $\leq 5,0 \%$ del valor del gas de rango inicial para el gas de rango.

Para O_3 , los criterios de cero oscilan entre 1 ppb y 3 ppb; las concentraciones de verificación oscilan entre 200 ppb y 400 ppb, siendo generalmente no próximas a las concentraciones a medir y los criterios de aceptación entre 2 % y 10 %.

El futuro método de referencia (UNE-EN 14625:2005) establece los siguientes criterios: $< 5 \text{ nmol/mol}$ para cero y $\leq 5,0 \%$ del valor inicial de rango para el gas de rango.

Para benceno, cuatro redes indican verificación, de las cuales una no refleja los criterios y de las otras tres, dos establecen como criterio de cero 0,5 ppb y 0,3 ppb y una no establece criterio de cero y de gas de rango 1 %, 5 % y 10 % del fondo de escala. El método de referencia automático (UNE-EN 14662-3:2006) establece como criterio de aceptación de cero $\leq 0,5 \mu\text{g/m}^3$.

Sería recomendable en lo referente a verificaciones de SO_2 , NO_2 , CO, O_3 y benceno, que las redes:

- a) no realizaran ajustes en las verificaciones;
- b) realizaran verificaciones de cero y de una concentración cercana a las concentraciones esperadas y medidas;
- c) establecieran los siguientes criterios de aceptación de cero:
 - iguales o inferiores a 5 nmol/mol para SO_2 y O_3 ;
 - iguales o inferiores al límite de detección para NO_2 ;
 - iguales o inferiores a $0,2 \mu\text{mol/mol}$ para CO;
 - iguales o inferiores a $0,5 \mu\text{g/m}^3$ para benceno.
- d) establecieran criterios de aceptación del gas de rango coherentes con los objetivos de calidad de los datos requeridos por la legislación y teniendo en cuenta que el criterio de aceptación de verificación debe intervenir en la incertidumbre de medida y por tanto, tendrá que ser inferior a esta. Según los métodos de referencia de la propuesta de Directiva debe ser $\leq 5 \%$ del valor inicial de rango para SO_2 , CO y O_3 y $\leq 5 \%$ del último valor certificado para NO_2

4.1.1.3 Calibraciones

En lo referente a la calibración, sólo tres redes indican criterio de aceptación de calibración, que son muy diferentes y parece ser que se considera la corrección en porcentaje o coeficiente de regresión, pero no la incertidumbre de calibración, siendo esta esencial para la posterior determinación de la incertidumbre de medida. Una red indica que no aplica establecer criterios.

En cuanto a las frecuencias de verificaciones y calibraciones, oscilan entre 7 días y 1 mes para verificaciones y entre 1 mes y 1 año para calibraciones, si bien una red indica que realiza verificaciones de cero cada 6 meses.

Los métodos de referencia de la propuesta de Directiva establecen la frecuencia de calibraciones y verificaciones. Estas son, para SO_2 , NO_2 , CO y O_3 : calibración al menos cada 3 meses y después de reparación y verificación al menos cada 2 semanas. En el caso del ozono se recomienda una verificación cada 23 h ó 25 h. Para el benceno el método de referencia automático establece al menos una calibración anual y verificaciones al menos quincenales, pero recomendado cada 23 h ó 25 h.

Por ello se recomienda a las redes cambien la frecuencia de calibración y verificación, a lo establecido en los métodos de referencia

En cuanto a trazabilidad de ozono, todas excepto una CC. AA. tienen trazabilidad al patrón nacional de ozono.

4.1.1.4 Garantía de calidad. intercomparaciones

Todas las redes de CC. AA. (excepto una) indican que participan en ejercicios de intercomparación. En cuanto a los criterios de aceptación de intercomparaciones en las distintas redes, éstos son muy variados. Desde valores de z-score e índice de compatibilidad (En) a porcentajes de diferencias entre la red y el Instituto de Salud Carlos III, incertidumbre expandida, porcentajes del valor límite y criterios iguales que la verificación.

Se establecen en el documento los criterios de evaluación (En, z-score y error relativo) y su utilización.

4.1.2 Analizadores de partículas

4.1.2.1 Sistemas utilizados

Diez redes de las quince que contestaron la encuesta utilizan analizadores de partículas, mientras que cinco utilizan captadores de partículas para evaluar la calidad de partículas en el aire

ambiente. Los sistemas utilizados son muy variados: radiación β , microbalanza oscilante y laser, aunque es la absorción de radiación β , la técnica más utilizada.

Para prevenir cualquier condensación en el filtro, el tubo debe estar ligeramente calentado, según UNE-ISO 10473:2005 (40 °C a 50 °C). El no calentamiento y no disposición de eliminadores de humedad originan artefactos positivos, dándose valores de partículas superiores a las realmente existentes. Pero, el calentamiento del tubo entre el cabezal y el analizador para eliminar vapor de agua, puede eliminar también partículas semivolátiles. Ocho de las diez redes que utilizan analizadores de partículas indican que no realizan calentamiento del tubo y sólo dos realizan calentamiento, a temperatura entre 35 °C y 50 °C.

4.1.2.2 Limpieza y engrasado

Todas las redes excepto una indican que limpian el cabezal, pero la frecuencia de limpieza oscila entre 15 días y 4 meses, estimándose que periodos superiores a 15 días no son convenientes por similitud a lo establecido en las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006. En cuanto al engrasado, únicamente dos redes de las que indican que limpian el cabezal, lo engrasan. Por similitud a las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006 debería procederse al engrasado.

La limpieza del tubo de conexión entre el cabezal y el analizador es realizado con frecuencia entre quincenal y anual, siendo necesario una limpieza al menos semestral y dependiente de la concentración de partículas.

De ello, se recomienda a las redes que:

- a) limpien los cabezales al menos cada 15 días y con más frecuencia si la cantidad de partículas es alta;
- b) se interesen por la necesidad de engrasado de las placas;
- c) limpien el tubo entre el cabezal y analizador al menos semestralmente.

4.1.2.3 Calibración de caudal

De las diez redes que contestaron que utilizaban analizadores, ocho indican que realizan calibración de caudal, con una frecuencia que varía entre mensual y anual. En cuanto a los puntos de calibración, algunas redes no realizan calibración en el punto de uso.

Como recomendación a los gestores de redes, se puede establecer que es necesario que las redes:

- a) Calibren el caudal de aspiración de los analizadores en el punto de uso. La calibración podrá ser externa en laboratorio acreditado para calibración de caudal en el rango de uso o interna mediante un procedimiento de calibración interna, con cálculo de incertidumbre de calibración y patrón de caudal con trazabilidad ENAC o equivalente;
- b) Realicen la calibración con frecuencia al menos anual y después de reparación, con verificaciones intermedias de caudal;
- c) Establezcan un criterio de aceptación de calibraciones que debería ser $\leq 2 \%$.

4.1.2.4 Calibración de masa

Sólo cuatro redes de las diez que han informado, indican que realizan calibración de masa. Para ello, se utilizan diferentes procedimientos, tales como galgas con un valor determinado; comparación con captador de alto volumen y filtros pesados, siendo la frecuencia de calibración variable entre semestral y anual.

Se presenta en el documento un método de calibración, definido en la Norma UNE ISO 10473:2005.

Por todo ello se recomienda a las redes, que realicen la calibración de masa de los analizadores frente a métodos gravimétricos de referencia, con captadores y determinación gravimétrica según UNE-EN 12341:1999 para PM₁₀ y UNE-EN 14907:2006 para PM_{2,5}.

4.2 Estudios del factor de correlación entre analizadores de partículas pm₁₀ y captadores de referencia (une-en 12341:1999)

Como la legislación permite en el caso de las partículas PM₁₀ utilizar cualquier método (no de referencia ni equivalente), si se puede demostrar que presenta una relación coherente con el método de referencia y ante el hecho de que las redes de las CC. AA. en su mayoría utilizan analizadores automáticos, se han realizado estudios para el cálculo de los factores de corrección en diferentes CC. AA.

La metodología de comparación entre analizadores automáticos y captadores de referencia estipula la realización de dos campañas (invierno y verano), de al menos 30 días de muestreo válidos, de alrededor de 24 h cada uno.

Se considera que la correlación entre los analizadores frente al captador de referencia es válida si el coeficiente de regresión (r^2) es mayor o igual a 0,8 y la ordenada en el origen de la ecuación de la recta de regresión es inferior o igual a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en términos absolutos. El cumplimiento de

estos criterios permite poder calcular el Factor Pertinente, a las mediciones de PM10 realizadas por los sistemas automáticos.

Todos los analizadores estudiados son de radiación β , de tres diferentes marcas comerciales y uno laser. De las 18 campañas realizadas, en verano e invierno, solamente se ha podido calcular el factor en cuatro campañas, pues en las demás no se cumplían los criterios establecidos.

Las posibles causas del no cumplimiento de criterios, a la vista de los sistemas de calidad implantados, son:

- a) no engrasado del cabezal;
- b) frecuencia de limpieza del cabezal no adecuada en algunos casos (mensual, cada 4 meses);
- c) no calibración de caudal o no evidencia de calibración con trazabilidad adecuada;
- d) no calibración de masa.

Por otra parte y a la vista de los resultados obtenidos si no se ha realizado calentamiento (según la información remitida), los factores de corrección deberían ser superiores a la unidad y no inferiores como son los obtenidos, por lo que se vuelve a incidir en la necesidad de un adecuado mantenimiento y calibración.

5 VALIDACIÓN DE DATOS DE CALIDAD DEL AIRE

La validación de los datos procedentes de las redes automáticas de medida en continuo es parte esencial del sistema de garantía y control de calidad, y es imprescindible como paso previo a la explotación de los mismos.

El objetivo de la validación de datos debe ser identificar y anular medidas no representativas de las condiciones reales, antes de que éstas sean empleadas para la evaluación de la calidad del aire (cálculo de superaciones), la validación de resultados de la modelización, o para cualquier otro ejercicio que requiera la interpretación de los datos, como el análisis de la dinámica de contaminantes, o el estudio de episodios de contaminación. La anulación consistirá en la sustitución del carácter de validación asociado a cada dato por un carácter correspondiente a "dato no válido", de manera que nunca se pierda el valor numérico que siempre podrá ser revisado.

Dentro del proceso de control de calidad de los datos, hay que distinguir entre el filtrado automático realizado en tiempo real en cada estación y la posterior validación de los datos ya importados a la base de datos del servidor central. Generalmente, los datos no validos que se filtran en el proceso de validación se deben a fallos técnicos que no se han filtrado de forma automática por el sistema. La validación de datos supone, por tanto, la fase final de recolección de

los datos brutos de concentraciones (y variables meteorológicas), y garantiza en último término la calidad de las bases de datos de calidad del aire.

Quizás la definición mas detallada de la validación de datos sea la establecida por la EPA : “El propósito de la validación de los datos es la detección y posterior verificación de aquellos valores que no pueden representar las condiciones reales de la calidad del aire en la estación de medida. Los procedimientos eficientes de validación son usualmente realizados de manera totalmente independiente de los procesos de adquisición de datos. Es más, es aconsejable que los responsables de validar no estén relacionados con la adquisición de los mismos” .

5.1 Recomendaciones a las redes

- El personal encargado de la validación debe ser cualificado.
- Esta interpretación requiere de herramientas (software) específicas, consistente fundamentalmente en programas para la representación gráfica en las escalas espacio-temporales adecuadas, de forma ágil y flexible. Es recomendable que el mismo programa para la representación permita el marcado y anulación (sustitución del carácter de validación) de los datos que se quieren anular.
- La consideración de datos como no válidos deberá ser siempre justificada y deberán registrarse los motivos por lo cuáles así se consideraron.
- El ente encargado de la validación de los datos debe ser diferente de aquel que se encargue del mantenimiento de los equipos, verificación y calibración.
- El personal encargado de la validación contrastará la interpretación de los datos y las incidencias técnicas que estos sugieren con los encargados del mantenimiento para la confirmación de estas.
- Se recomiendan utilizar test automáticos basados en la comparación con parámetros estadísticos para la generación de alertas que puedan facilitar la detección de aquellas medidas más susceptibles de ser considerados como no válidas.
- La frecuencia mínima que se recomienda para la validación de datos es diaria. En cualquier caso la evaluación de la calidad del aire requiere de validaciones en periodos mensuales y anuales, pudiéndose dar también el caso de validaciones semanales y estacionales.

5.2 Otras consideraciones

En el caso particular y poco frecuente de estaciones de medida sometidas directamente a emisiones puntuales en su entorno inmediato (por ejemplo, obras cercanas) se pueden obtener concentraciones elevadas de contaminantes y se podría considerar que dichas concentraciones no son representativas de la calidad del aire en toda la zona donde está comprendida la estación.

En aquellas redes, donde no hay implantado un procedimiento de validación, la calidad de los datos exige que cuando se realice una verificación de equipos, y ésta no cumpla con los criterios especificados, se estudie la causa del no cumplimiento y si es posible la fecha en que ocurrió. Esto hace que se anulen todos los datos correspondientes a ese equipo hasta esa fecha y si no se puede determinar, hasta la anterior verificación (las verificaciones o comprobaciones son controles internos de calidad de los métodos para comprobar la validez de los ensayos o bien controles que se realizan en los equipos entre calibraciones para mantener la confianza en el estado de calibraciones de los equipos). Evidentemente esta opción supone un riesgo importante de pérdida de información y puede llevar al no cumplimiento de los requisitos legales en cuanto a la mínima cobertura temporal de las series anuales de datos.

Debe diferenciarse entre validación de métodos y validación de datos. La validación de métodos, según la Norma UNE EN ISO/IEC 17025:2005 es la confirmación mediante examen y la aportación de evidencias objetivas que demuestren el cumplimiento de ciertos requisitos para el uso específico previsto del método. La validación de métodos comprende la determinación del límite de detección, límite de cuantificación, selectividad del método, linealidad, límite de repetibilidad y/o reproducibilidad, robustez frente a influencias externas y/o sensibilidad cruzada frente a interferencia de la matriz de muestras /objetos de ensayo.