

GRUPOS DE TRABAJO

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

INTEGRANTES DEL GRUPO

Coordinadora:

Rosalía Fernández Patier (Jefa del Área de Contaminación Atmosférica del Instituto de Salud Carlos III, (Madrid)

Vocales:

Albizu Etxebarria, Marivi (País Vasco)

Cerro Garrido, José Carlos (Baleares)

Diéguez Rodríguez, José Jaime (CEAM, Valencia)

Fernández Rilo, Juan (Galicia)

Galán Madruga, David (Instituto de Salud Carlos III, Madrid)

García Dos Santos-Alvés, Saúl (Instituto de Salud Carlos III, Madrid)

Godoy Vilches, Francisca (Junta de Andalucía)

González Ortiz, Alberto (Ministerio de Medio Ambiente)

Morante Respuela, Leandro (Cantabria)

Oiza Sagardoy, Jesús (Navarra)

Pérez Colomina, Pilar (Aragón)

Poquet Peiró, Miguel (Generalitat Valenciana)

Quiles Zafra, Rafael (Castilla-La Mancha)

Ramírez Lambán, Rosario (Aragón)

Ramos Díaz, María del Carmen (Instituto de Salud Carlos III, Madrid)

Troyano Pulgar, Dulce (EGMASA, Andalucía)

Vega Fernández, Isabel (Extremadura)

ÍNDICE DEL DOCUMENTO

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

- 1.1 Dióxido de azufre (SO₂)
- 1.2 Óxidos de nitrógeno (NO₂ y NO)
- 1.3 Monóxido de carbono (CO)
- 1.4 Ozono (O₃)
- 1.5 Benceno
- 1.6 Partículas
- 1.7 Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Arsénico (As) y Níquel (Ni)

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

- 2.1 Métodos de referencias de calidad del aire
- 2.2 Definición de equivalencia
- 2.3 Requisitos del laboratorio que realice los ensayos de equivalencia
- 2.4 Tipos de ensayo de equivalencia
- 2.5 Fases del ensayo de equivalencia
- 2.6 Selección del programa de ensayo
 - 2.6.1 Programa de ensayo 1 - Métodos manuales para gases
 - 2.6.1.1 Campo de aplicación
 - 2.6.1.2 Fuentes de incertidumbre del programa de ensayo de laboratorio
 - 2.6.1.3 Programa de ensayo 1A de laboratorio
 - 2.6.1.4 Programa de ensayo 1B de laboratorio
 - 2.6.1.4.1 Programa de ensayo reducido
 - 2.6.1.4.2 Programa de ensayo extenso
 - 2.6.1.5 Programa de ensayo de campo
 - 2.6.1.5.1 Evaluación de los datos del ensayo de campo
 - 2.6.1.5.2 Evaluación de los resultados del ensayo de campo

2.6.2 Programa de ensayo 2 - Métodos automáticos para gases

2.6.2.1 Campo de aplicación

2.6.2.2 Componentes de la incertidumbre a incluir en la incertidumbre típica combinada de medida

2.6.2.3 Ensayos de laboratorio

2.6.2.4 Ensayos de campo

2.6.2.4.1 Evaluación de los datos recogidos

2.6.2.5 Evaluación de los resultados de los ensayos

2.6.3 Programa de ensayo 3 - Métodos para partículas

2.6.3.1 Campo de aplicación

2.6.3.2 Programa de ensayo de laboratorio

2.6.3.3 Programa de ensayo de campo

2.6.3.3.1 Evaluación de los datos recogidos

2.6.3.3.2 Evaluación de los resultados de los ensayos de campo

2.6.3.4 Aplicación de factores de corrección o términos

2.6.3.5 Control y Garantía de calidad en continuo de los métodos equivalentes

2.6.4 Programa de ensayo 4 - Especiación en partículas

2.6.4.1 Campo de aplicación

2.6.4.2 Programa de ensayo de laboratorio

2.6.4.3 Programa de ensayo de campo

2.6.4.3.1 Evaluación de los datos

2.6.4.3.2 Evaluación de los resultados de ensayos de campo

2.7 Recomendaciones a las redes

3 ESTUDIOS DE APROBACIÓN DEL TIPO PARA ANALIZADORES EN CONTINUO

3.1 Ensayos de laboratorio

3.1.1 Características de funcionamiento

3.1.1.1 Coeficiente de sensibilidad de la presión del gas de muestra

3.1.1.2 Coeficiente de sensibilidad de la temperatura del gas de muestra

3.1.1.3 Coeficiente de sensibilidad de la temperatura del aire de alrededor

3.1.1.4 Coeficiente de sensibilidad del voltaje eléctrico

3.1.1.5 Flujo de muestra al analizador

3.1.2 Gases y métodos de calibración

3.1.3 Tiempo de respuesta

3.1.4 Deriva a corto plazo

3.1.5 Deriva típica de repetibilidad

3.1.6 Falta de ajuste

3.1.7 Interferencias

3.1.8 Ensayo del promedio

3.1.9 Diferencias entre el puerto muestra/ calibración

3.1.10 Efecto memoria

3.1.11 Ensayo de la eficiencia del convertidor para NO₂

3.2 Ensayos de campo

3.2.1 Selección de una estación de medida

3.2.2 Parámetros

3.2.2.1 Deriva a largo plazo

3.2.2.2 Desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo

3.2.2.3 Período de operación desatendida

3.2.2.4 Período de disponibilidad del analizador

3.3 Cálculo de la incertidumbre expandida para la aprobación del tipo

3.4 Recomendaciones a las redes

4 CONTROL Y GARANTÍA DE CALIDAD

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

4.1.1 Analizadores de gases

4.1.1.1 Sistema de calidad

4.1.1.2 Verificaciones

4.1.1.3 Calibraciones

4.1.1.4 Garantía de calidad. Intercomparaciones

4.1.2 Analizadores de partículas

- 4.1.2.1 Sistemas utilizados
- 4.1.2.2 Limpieza y engrasado
- 4.1.2.3 Calibración de caudal
- 4.1.2.4 Calibración de masa

- 4.2 Estudios del factor de correlación entre analizadores de partículas PM 10 y captadores de referencia (UNE-EN 12341:1999)

5 VALIDACIÓN DE DATOS DE REDES DE CALIDAD DEL AIRE

- 5.1 Recomendaciones a las redes
- 5.2 Otras consideraciones

6 REFERENCIAS

7 ANEXOS

- Anexo I Procedimiento de validación de datos de la Comunidad Valenciana
- Anexo II Procedimiento de validación de datos de las Islas Baleares

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/CE¹⁾ y a las cuatro Directivas Hijas: 1999/30/CE²⁾; 2000/69/CE³⁾; 2002/3/CE⁴⁾ y 2004/107/CE⁵⁾, implica cambios importantes en los métodos de referencia que deben aplicarse a la medida de la calidad del aire.

A continuación se van a presentar para cada contaminante, los métodos de referencia de la legislación vigente y los de la propuesta de Directiva, haciendo especial hincapié en las diferencias más significativas.

1.1 DIOXIDO DE AZUFRE (SO₂)

El método de referencia actualmente en vigor para SO₂, según el RD 1073/2002 de 18 de octubre⁶⁾, que traspone la Directiva 1999/30/CE es la Norma ISO 10498:2004 que es equivalente a la Norma UNE-ISO 10498:2006⁷⁾: “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 14212:2006⁸⁾: “Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta”.

En la tabla I se realiza un estudio paralelo de las principales similitudes y diferencias.

	UNE – EN 14212:2006	UNE – ISO 10498:2006
Objeto y campo de aplicación	<p>Determinación de la concentración de dióxido de azufre presente en aire ambiente por fluorescencia de ultravioleta.</p> <p>Descripción de las características de funcionamiento y especificación de los criterios mínimos pertinentes requeridos para seleccionar un analizador por fluorescencia de ultravioleta, adecuado por medio de ensayos de aprobación de tipo.</p> <p>Evaluación de la idoneidad de un analizador para uso en un emplazamiento fijo y los requisitos de utilización durante el muestreo, calibración y aseguramiento de la calidad.</p>	<p>Determinación de la concentración de dióxido de azufre presente en aire ambiente por fluorescencia de ultravioleta.</p>

	UNE – EN 14212:2006	UNE – ISO 10498:2006
	Campo de aplicación: de $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $1\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Campo de aplicación: entre unos pocos $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y unos pocos mg/m^3
Ensayo de aprobación del tipo	Deben ser realizados por un organismo designado. Evaluación de las características de funcionamiento mediante ensayos (al menos 2 analizador en laboratorio y 2 analizadores en campo)	No contempla
Operación de campo y control de calidad	Realizar el cálculo de Incertidumbre expandida (previo a la instalación y operación del analizador en la estación de medida). Después instalar y ensayar su correcto funcionamiento	No contempla
Equipo de muestreo	Define las condiciones y composición del equipo de muestreo	Define la composición del equipo de muestreo
<i>Localización de muestreo</i>	Depende de los requisitos de medida	Ubicación adecuada. Si es necesario, la localización debe estar a temperatura controlada
<i>Entrada de muestra y línea de muestreo</i>	Especifica unos requisitos: - evitar la entrada de lluvia - lo más corta posible Sistema de muestreo: - Materiales determinados - La influencia debida a las pérdidas en las concentraciones medidas de SO_2 debe ser { 2 % Filtro de partículas: PTFE - Limpieza depende del emplazamiento Sistema de muestro y filtro: - Acondicionarse con aire ambiente al menos 30 min al flujo de muestreo nominal. Bomba de muestreo: - Asegurar que el tiempo de residencia de la muestra desde la entrada hasta el analizador sea < 5 s	Lo más corta posible Sistema de muestreo: - Materiales inertes Filtro de partículas: PTFE - Limpieza depende del emplazamiento Sistema de muestro y filtro: No define Bomba de muestreo: No define
Equipo analizador	Define componentes	Define componentes
Aprobación de tipo de los analizadores de SO_2		
<i>Características de funcionamiento</i>	Establece 20 características a evaluar y sus criterios	No define
<i>Cambio de diseño</i>	El fabricante debe informar sobre cualquier cambio de diseño a la autoridad competente	No define
<i>Características de funcionamiento.</i>	En al menos dos analizadores, por un organismo designado.	No define

	UNE – EN 14212:2006	UNE – ISO 10498:2006
<i>Ensayos de laboratorio</i>		
<i>Características de funcionamiento.</i> <i>Ensayos de campo</i>	En dos analizadores, tres meses por un organismo designado	No define
Cálculo de la incertidumbre expandida	Cumplir los criterios de la Directiva del Consejo, 1999/30/CE	No define
Operación en campo y control de calidad en continuo		
<i>Evaluación de la idoneidad</i>	<p>Evaluar la idoneidad del analizador en las condiciones específicas del emplazamiento de medida. Parámetros a evaluar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variación de la presión del gas de muestra; - Variación de la temperatura del gas de muestra; - Variación de la temperatura del aire circundante; - Variación del voltaje; - Rango de concentraciones de H₂O, H₂S, NH₃, NO, NO₂, m-xileno; - Incertidumbre expandida del gas de calibración; - Frecuencia de calibración. 	No define
<i>Instalación inicial</i>	<p>Verificar el funcionamiento adecuado del analizador y del sistema de muestreo.</p> <p>Si los datos de la verificación se recogen con un sistema de adquisición de datos, éste debe verificarse</p> <p>Si se transmiten a un sistema de ordenador central, el proceso de transmisión debe verificarse</p>	Verificar los parámetros del analizador para comprobar su correcto funcionamiento. Criterios marcados por el fabricante.
Control de calidad en continuo	Asegurar que las incertidumbres de los valores medidos de SO ₂ en aire ambiente se mantengan dentro de los límites establecidos	No define
<i>Frecuencia de calibraciones, verificaciones y mantenimiento</i>	<p>Calibración al menos cada 3 meses y después de reparación.</p> <p>Verificación de cero y gas de rango al menos cada 2 semanas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Criterio de aceptación: cero: ≤ 5 nmol/mol y de gas de rango: $\leq 5,0$ % del valor del gas de rango inicial. <p>Certificación de gases de ensayo, al menos cada 6 meses.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Criterio de rechazo cero: \geq límite de detección y para el gas de rango $\geq 5,0$ % del último valor certificado. <p>Mantenimientos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambio del filtro de partículas, al menos 	<p>Calibración: 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. Debe incluir medidas de cero y 5 concentraciones de SO₂, distribuidas en el rango.</p> <p>Una vez a la semana en funcionamiento en continuo.</p>

	UNE – EN 14212:2006	UNE – ISO 10498:2006
	<p>cada 3 meses;</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ensayo de las líneas de muestreo, al menos cada 6 meses. 	
Informes de ensayo y documentación		
<i>Informes de ensayos de aprobación del tipo</i>	<p>Realizados por un organismo designado. Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del tipo de analizador; - Especificación de los ensayos ejecutados de aprobación de tipo; - Ajustes del analizador y observaciones durante los ensayos de aprobación de tipo; - Valores determinados de las características de funcionamiento evaluadas y los métodos de evaluación aplicados; - Cálculo de la incertidumbre expandida de medias horarias. <p>Debe estar disponible al público</p>	No define
<i>Informes de operación de campo</i>	<p>Realizados por el usuario</p> <p>Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del analizador y estación de medida; - Resultados de la idoneidad del analizador en el emplazamiento; - Prueba de conformidad del sistema de muestreo con la Norma; - Verificación en la instalación; - Referencia a la Norma UNE-EN 14212:2006. 	No define
<i>Informe de datos de calidad del aire ambiente</i>	<p>Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE-EN 14212:2006 - Porcentaje de captura de datos - Datos de calidad del aire presentados en el formato requerido <p>Declaración de incertidumbre de medida de los datos</p>	No define

Tabla I.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 14212:2006 y UNE-ISO 10498:2006 para la determinación de SO₂ en aire ambiente.

1.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO₂ y NO)

El método de referencia actualmente en vigor para NO_x según el RD 1073/2002 de 18 de octubre, que transpone la Directiva 1999/30/CE es la Norma UNE 77212:1993⁹⁾ “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 14211:2006¹⁰⁾ “Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia”. En la tabla II se muestra el estudio comparativo entre ambos métodos.

	UNE-EN 14211:2006	UNE 77212:1993
Objeto y campo de aplicación	<p>Determinación de la concentración de NO y NO₂ presente en aire por quimioluminiscencia</p> <p>Descripción de las características de funcionamiento y especificación de los criterios mínimos pertinentes requeridos para seleccionar un analizador por quimioluminiscencia adecuado por medio de aprobación del tipo.</p> <p>Evaluación de la idoneidad de un analizador para uso en un emplazamiento fijo y los requisitos de utilización durante el muestreo, calibración y aseguramiento de la calidad</p> <p>Campo de aplicación: NO₂ : de 0 µg/m³ a 500 µg/m³ NO: de 0 µg/m³ a 1 200 µg/m³</p>	<p>Determinación de la concentración de NO y NO₂ presente en aire por quimioluminiscencia</p> <p>Campo de aplicación: NO < 12,5 mg/m³ NO₂ < 19 mg/m³</p>
Ensayo de aprobación del tipo	<p>Deben ser realizados por un organismo designado.</p> <p>Evaluación de las características de funcionamiento mediante ensayos (al menos 2 analizador en laboratorio y 2 analizadores en campo)</p>	No contempla
Operación de campo y control de calidad	Realizar el cálculo de Incertidumbre expandida (previo a la instalación y operación del analizador en la estación de medida). Después instalar y ensayar su correcto funcionamiento	No contempla
Equipo de muestreo	Integrado por: Entrada de muestra y línea de muestreo, filtro de partículas, controlador y regulador del caudal de muestra y bomba de	Integrado por: Toma de muestras, filtro de partículas, control y regulación del flujo, convertidor y bomba de aspiración

	UNE-EN 14211:2006	UNE 77212:1993
	muestreo	
Localización del muestreo	Dependiendo de la categoría de la estación de medida	No se especifica
Entrada de muestra y línea de muestreo	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - prevenir la entrada de lluvia; - tan corta como sea posible. <p>Entrada y línea de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales de PTFE, FEP, vidrio borosilicato o acero inoxidable (no cobre y sus aleaciones); - pérdidas de concentración medida de NO y NO₂ < 2 %; - puede calentarse moderadamente. <p>Acondicionamiento durante al menos 30 min al flujo de muestreo nominal.</p> <p>Filtro de partículas de:</p> <ul style="list-style-type: none"> - PTFE - Habitual con tamaño de poro de 5 µm; - Portafiltros de PTFE, acero inoxidable o vidrio borosilicato. Limpieza del portafiltros al menos cada 6 meses. <p>Control y regulación del caudal de muestra según especificaciones del fabricante del analizador</p> <p>Bomba de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Potencia que asegure un tiempo de residencia desde la entrada hasta el analizador inferior a 5 s; - Influencia de la caída de presión en la concentración media debe ser < 1 %. 	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - entrada con embudo invertido; - línea de muestreo lo más corta posible. <p>Entrada y línea de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales inertes, preferente PTFE y FEP (no aleaciones de cobre); - debe calentarse moderadamente. <p>Filtro y portafiltros de PTFE o acero inoxidable, preferentemente</p> <p>No debe variar ± 2 % del recomendado por el fabricante</p> <p>Bomba de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Capaz de operar bajo las condiciones de presión requeridas por la cámara de reacción.
Equipo analizador	<p>Tres tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - dual con dos cámaras de reacción y un detector - dual con dos cámaras de reacción y cada una con un detector - individual con una cámara de reacción <p>Integrado por: convertidor, generador de ozono, cámara de reacción, filtro óptico, detector, dispositivo de eliminación de ozono y bomba de muestreo para el analizador</p> <p>Convertidor:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia del convertidor ≥ 95 %; - Debe corregirse la concentración, cuando la eficiencia del convertidor esté entre 95 % y 100 % <p>Generador de ozono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - debe generar exceso de ozono a la reacción con NO 	<p>Tres tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - dual con dos cámaras de reacción y un detector - dual con dos cámaras de reacción y cada una con un detector - individual con una cámara de reacción <p>Integrado por: convertidor, generador de ozono, cámara de reacción, filtro óptico, tubo fotomultiplicador, filtro de ozono y bomba de aspiración.</p> <p>Convertidor:</p> <p>Eficiencia del convertidor ≥ 95 % a temperatura ≤ 400 °C</p>

	UNE-EN 14211:2006	UNE 77212:1993
	<p>Cámara de reacción:</p> <ul style="list-style-type: none"> - material inerte; - calentada entre 40 °C y 50 °C; - a presión reducida. <p>Filtro óptico: elimina longitudes onda inferiores a 600 nm</p> <p>Detector: fotomultiplicador o fotodiodo. Puede refrigerarse, normalmente mediante Peltier.</p> <p>Dispositivo de eliminación de ozono: a la salida de la cámara de reacción (cartucho de carbón activo)</p> <p>Bomba de muestreo: Capaz de operar a las condiciones de presión de la cámara de reacción</p> <p>Tiempo de residencia en el sistema de muestreo y dentro del analizador:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tiempo residencia desde la entrada del sistema hasta la entrada al analizador < 5 s; - Tiempo de residencia desde la entrada del analizador a la cámara de reacción debe asegurar un incremento de NO₂ < 4 nmol/mol. 	<p>Generador de ozono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - debe generar concentración de ozono superior a la de los óxidos de nitrógeno, que se van a determinar <p>Cámara de reacción:</p> <ul style="list-style-type: none"> - material inerte; - calentada suavemente a baja presión. <p>Filtro óptico: elimina longitudes onda inferiores a 600 nm</p> <p>Detector: fotomultiplicador controlado térmicamente.</p> <p>Dispositivo de eliminación de ozono: a la salida de la cámara de reacción (cartucho de carbón activo)</p> <p>Bomba de muestreo: Capaz de operar a las condiciones de presión de la cámara de reacción</p> <p>Tiempo de residencia en el sistema de muestreo y dentro del analizador:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lo más corta posible, no especificando tiempo.
Aprobación de tipo de los analizadores de dióxido y monóxido de nitrógeno	Debe ser realizado por un organismo designado. Se recomienda que el organismo designado esté acreditado UNE EN ISO/IEC 17025	No define
<i>Características de funcionamiento</i>	Establece 22 características a evaluar y sus criterios	No define
<i>Cambio de diseño</i>	El fabricante debe informar sobre cualquier cambio de diseño a la autoridad competente	No define
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de laboratorio</i>	En al menos dos analizadores, por un organismo designado	No define
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de campo</i>	En dos analizadores, durante tres meses, por un organismo designado	No define
<i>Cálculo de la incertidumbre expandida</i>	Cumplir con los criterios de la Directiva del Consejo 1999/30/CE	No define
Operación en campo y control de calidad en continuo		
<i>Evaluación de la idoneidad</i>	<p>Evaluar la idoneidad del analizador en las condiciones específicas del emplazamiento de medida</p> <p>Parámetros a evaluar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variación de la presión del gas de muestra; 	

	UNE-EN 14211:2006	UNE 77212:1993
	<ul style="list-style-type: none"> - Variación de la temperatura del gas de muestra; - Variación de la temperatura del aire circundante; - Variación del voltaje; - Rango de concentraciones de H₂O, CO₂, O₃, NH₃; - Incertidumbre expandida del gas de calibración; - Frecuencia de calibración. 	
<i>Instalación inicial</i>	<p>Verificar el funcionamiento adecuado del analizador y del sistema de muestreo.</p> <p>Si los datos de la verificación se recogen con un sistema de adquisición de datos, éste debe verificarse</p> <p>Si se transmiten a un sistema de ordenador central, el proceso de transmisión debe verificarse.</p>	
Control de calidad en continuo	Asegurar que las incertidumbres de los valores medidos para NO y NO ₂ en aire ambiente se mantienen dentro de los límites establecidos	
<i>Frecuencia de calibraciones, verificaciones y mantenimiento</i>	<p>Calibración al menos cada tres meses y después de reparación</p> <ul style="list-style-type: none"> - Con botellas de gases de NO y NO₂, trazables a patrones nacionales, cuya incertidumbre máxima será de $\pm 5\%$; - gas cero inferior al límite de detección; - los gases deben pasar por el filtro; - los gases se pasarán, durante al menos, 10 min antes de cualquier lectura válida. <p>Verificación al menos cada 2 semanas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Los gases de verificación deben verificarse con gases de referencia trazables a patrones nacionales, al menos cada seis meses; - Gas cero ΩLD, y gas rango $\Omega 5\%$ respecto del último valor certificado. <p>Verificación de la falta de ajuste en un año después de la instalación y después de reparación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - dos lecturas a 0 %, 20 %, 60 % y 95 % del máximo del rango; - si es $\Omega 2,0\%$ se acepta para 3 años; - si es $> 2,0\%$ pero $\Omega 6\%$ se acepta para 1 año; - si es $> 6\%$ se retira para ensayos en laboratorio. <p>Eficiencia del convertidor:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Al menos anual; - Conversión $\geq 95\%$. 	<p>Calibración:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tan frecuentemente como sea posible; - Con tubos de permeación de NO₂ y NO (previo paso por el convertidor); - Dilución de NO₂ con aire cero con una HR del 50 %; - Cámara conteniendo tubo de permeación de temperatura constante dentro de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y temperatura con regulador de exactitud de $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$. <p>Verificación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Con cero y 80 % del fondo de escala. <p>Eficiencia del convertidor:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fuente de monóxido de nitrógeno: botella 1 $\mu\text{mol/mol}$; - Fuente de oxígeno: botella de oxígeno o aire;

	UNE-EN 14211:2006	UNE 77212:1993
	<p>Distribuidor de muestra:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Caída de presión inducida por bomba < 1 % <p>Mantenimiento:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambio filtro partículas: deberían acondicionarse con aire ambiente durante 30 min: la respuesta al gas rango debe ser > 97 % . 	<ul style="list-style-type: none"> - Generador de ozono: capaz de producir cantidades variables de ozono; - La cantidad de NO₂ producida debe estar entre el 10 % y el 90 % de los óxidos de nitrógeno totales; - Conversión Ø95 % .
<i>Manejo de datos e informes de datos</i>	Captura datos Ø75 %	
Informes de ensayo		
<i>Informes de ensayos de aprobación de tipo</i>	<p>Realizados por un organismo designado. Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del tipo de analizador; - Especificación de los ensayos ejecutados de aprobación de tipo; - Ajustes del analizador y observaciones durante los ensayos de aprobación de tipo; - Valores determinados de las características de funcionamiento evaluadas y los métodos de evaluación aplicados; - Cálculo de la incertidumbre expandida de medias horarias. <p>Debe estar disponible al público</p>	No define
<i>Informes de operación de campo</i>	<p>Realizados por el usuario</p> <p>Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del analizador y emplazamiento de medida; - Resultados de la idoneidad del analizador en el emplazamiento; - Prueba de conformidad del sistema de muestreo con la Norma; - Verificación en la instalación; - Referencia a la Norma UNE-EN 14211:2006. 	No define
<i>Informe de datos de calidad del aire ambiente</i>	<p>Debe contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE-EN 14211:2006; - Porcentaje de captura de datos; - Datos de calidad del aire presentados en el formato requerido; - Declaración de incertidumbre de medida de los datos. 	<p>Debe incluir:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa de la muestra de aire; - Referencia a la Norma UNE 77212:1993; - Resultados; - Cualquier incidencia detectada.

Tabla II.- Estudio comparativo de la Normas UNE-EN 14211:2006 y UNE 77212:1993 para la determinación de NO_x en aire ambiente.

1.3 MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

El método de referencia actualmente en vigor para CO según el RD 1073/2002, de 18 de octubre es la Norma UNE-EN 14626:2006¹¹⁾ "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 77252:2003¹²⁾ (equivalente a ISO 4224:2004): “Aire ambiente. Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva”, que era el método habitualmente utilizado.

En la tabla III se presenta un estudio comparativo de ambas normas.

	UNE – EN 14626:2006	UNE 77252:2003
Objeto y campo de aplicación	<p>Determinación de la concentración de monóxido de carbono presente en aire ambiente, por espectroscopia infrarroja no dispersiva (NDIR).</p> <p>Descripción de las características de funcionamiento y especificación de los criterios mínimos pertinentes requeridos para seleccionar un analizador de CO por NDIR, adecuado por medio de ensayos de aprobación de tipo.</p> <p>Evaluación de la idoneidad de un analizador para uso en un emplazamiento fijo específico y los requisitos de utilización durante el muestreo, calibración y aseguramiento de la calidad.</p> <p>Campo de aplicación: de 0 mg/m³ a 100 mg/m³</p>	<p>Determinación de la concentración de monóxido de carbono presente en aire ambiente, por espectrometría infrarroja no dispersiva (NDIR).</p> <p>Campo de aplicación: de 0,6 mg/m³ a 115 mg/m³</p>
Ensayo de aprobación del tipo	<p>Deben ser realizados por un organismo designado competente. Se recomienda que esté acreditado para estas actividades de acuerdo a la Norma UNE EN ISO/IEC 17025.</p> <p>Evaluar características de funcionamiento mediante ensayos (al menos 1 analizador en laboratorio y 2 analizadores en campo)</p>	No contempla
Operación de campo y control de calidad	Realizar el cálculo de incertidumbre expandida (previo a la instalación y operación del analizador en la estación de medida). Después instalar y ensayar su correcto funcionamiento	No contempla
Equipo de muestreo	<p>Define la composición del equipo de muestreo: Integrado por:</p> <p>Entrada de muestra y línea de muestreo, filtro de partículas, controlador de caudal y bomba de muestreo</p>	<p>Define la composición del equipo de muestreo: Integrado por:</p> <p>Sistema de muestreo, filtro de partículas, controlador de caudal, controlador de humedad, termómetro (\pm 0,5 °C) y barómetro (\pm 0,6 kPa)</p>
Localización de muestreo	Depende de los requisitos de medida	No define
Entrada de muestra y línea de muestreo	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Evitar la entrada de lluvia; - Lo más corta posible. 	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Evitar la entrada de lluvia; - Al menos 1 m de la pared; - Registrar temperatura y presión de la muestra atmosférica; - Cabina con temperatura constante

	UNE – EN 14626:2006	UNE 77252:2003
	<p>Sistema de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales determinados; - La influencia debida a las pérdidas en las concentraciones medidas de CO debe ser { 2 % . <p>Filtro de partículas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Limpieza depende del emplazamiento; - Portafiltros: Limpieza al menos cada 6 meses. <p>Sistema de muestreo y filtro:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Acondicionarse con aire ambiente al menos 30 min al caudal de muestreo nominal. <p>Bomba de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Asegurar que el tiempo de residencia de la muestra desde la entrada hasta el analizador sea < 5 s 	<p>en $\pm 5,0$ °C.</p> <p>Sistema de muestreo: No define</p> <p>Filtro de partículas: No define</p> <p>Sistema de muestreo y filtro: No define</p> <p>Bomba de muestreo: No define</p>
<i>Gas cero</i>	CO < 0,1 $\mu\text{mol/mol}$	CO < 0,09 $\mu\text{mol/mol}$
Equipo analizador	<p>Integrado por: fuente infrarroja, 1 ó 2 cámaras de absorción, detector de infrarrojos y rueda discriminadora para modulación de la radiación infrarroja, medidor de presión, indicador de caudal y bomba de muestreo del analizador</p> <p>Tres tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Absorción IR a λ específica; - Doble cámara; - Correlación de filtros de gas. 	<p>Integrado por: Analizador, bomba de muestreo, tratamiento de señal, medidor y sistema de registro.</p> <p>Dos tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Doble cámara; - Correlación de filtros de gas.
Aprobación de tipo de los analizadores de CO		No contempla
<i>Características de Funcionamiento</i>	Establecer 20 características a evaluar y sus criterios	
<i>Cambio de diseño</i>	El fabricante debe informar sobre cualquier cambio de diseño a la autoridad competente	
<i>Características de funcionamiento Ensayos de laboratorio</i>	En al menos 2 analizadores, por un organismo designado	
<i>Características de funcionamiento Ensayos de campo</i>	En 2 analizadores, durante tres meses por un organismo designado	
<i>Cálculo de la incertidumbre expandida</i>	Cumplir los criterios de la Directiva del Consejo 2000/69/CE (R.D. 1073/2002).	
Operación en campo y control de calidad en continuo		No define
<i>Evaluación de la idoneidad</i>	<p>Evaluar la idoneidad del analizador en las condiciones específicas del emplazamiento de medida. Parámetros a evaluar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variación de la presión del gas de muestra; - Variación de la temperatura del gas de muestra; - Variación de la temperatura del aire 	

	UNE – EN 14626:2006	UNE 77252:2003
	<p>circundante;</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variación del voltaje; - Rango de concentraciones de H₂O, CO₂, NO, N₂O, m-xileno; - Incertidumbre expandida del gas de calibración; - Frecuencia de calibración. 	
<i>Instalación inicial</i>	<p>Verificar el funcionamiento adecuado del analizador y del sistema de muestreo.</p> <p>Si los datos de verificación se recogen con un sistema de adquisición de datos debe verificarse</p> <p>Si se transmiten a un sistema de ordenador central, el proceso de transmisión debe verificarse</p>	No define
Control de calidad en continuo	<p>Asegurar que las incertidumbres de los valores medidos para CO en aire ambiente se mantienen dentro de los límites establecidos por la normativa</p>	No define
<i>Frecuencia de calibraciones, verificaciones y mantenimiento</i>	<p>Calibración al menos cada 3 meses y después de reparación.</p> <p>Verificación de cero y gas de rango al menos cada 2 semanas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Criterio de aceptación: cero: $\leq 0,2 \mu\text{mol/mol}$ y gas de rango: $\leq 5,0 \%$ del valor del gas de rango inicial. <p>Certificación de gases de ensayo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Al menos cada 6 meses (criterio de rechazo: para el cero: \leq límite de detección y para el gas de rango: $\leq 5,0 \%$ del último valor certificado). <p>Mantenimientos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambio del filtro de partículas, al menos cada 3 meses. - Ensayo de las líneas de muestreo, al menos cada 6 meses. 	<p>Calibración con botellas de alta concentración y dilución o de baja concentración</p> <p>Inicio del analizador, después de un mantenimiento y cuando el analizador muestre una deriva excesiva en las verificaciones de cero y gas de rango.</p> <p>Verificación antes y después de cada periodo de muestreo o a diario si el analizador se usa continuamente.</p> <p>No se establecen criterios</p>
Informes de ensayo y documentación		No define
Informes de ensayos de aprobación del tipo	<p>Realizados por un organismo designado.</p> <p>Contendrá al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del tipo de analizador; - Especificación de los ensayos ejecutados de aprobación del tipo; - Ajustes del analizador y observaciones durante los ensayos de aprobación del tipo; - Valores determinados de las características de funcionamiento evaluadas y los métodos de evaluación aplicados; - Cálculo de la Incertidumbre expandida de medias de 8 h. <p>Deben estar disponible al público</p>	

	UNE – EN 14626:2006	UNE 77252:2003
<i>Informes de operación de campo</i>	Realizados por el usuario. Debe contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del analizador y estación de medida; - Resultados de la idoneidad del analizador en el emplazamiento; - Prueba de conformidad del sistema de muestreo con la norma; - Verificaciones en la instalación inicial; - Referencia a la Norma UNE-EN 14626:2006. 	
<i>Informes de datos de calidad de aire ambiente</i>	Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE-EN 14626:2006; - Porcentaje de captura de datos; - Datos de calidad del aire presentados en el formato requerido; - Declaración de incertidumbre de medida de los datos informados; 	

Tabla III.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 14626:2006 y UNE 77252:2003 para la determinación de CO en aire ambiente.

1.4 OZONO (O₃)

El método de referencia actualmente en vigor para el O₃ según el RD 1796/2003 de 26 de diciembre¹³⁾, que traspone la Directiva 2002/3/CE es la Norma UNE-EN 14625:2005¹⁴⁾ “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 77221:2000¹⁵⁾ “Calidad de aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta”.

En la Tabla IV se muestra un estudio comparativo de ambas normas.

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
Objeto y campo de aplicación	Determinación de la concentración de ozono presente en aire ambiente por fotometría ultravioleta. Descripción de las características de	

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
	<p>funcionamiento y especificación de los criterios mínimos pertinentes requeridos para seleccionar un analizador por fotometría ultravioleta, adecuado por medio de ensayos de aprobación del tipo.</p> <p>Evaluación de la idoneidad de un analizador para uso en un emplazamiento fijo y los requisitos de utilización durante el muestreo, calibración y aseguramiento de la calidad.</p> <p>Campo de aplicación: de 0 $\sigma\text{g}/\text{m}^3$ a 500 $\sigma\text{g}/\text{m}^3$</p> <p>Principio de medida: Se aceptan dos sistemas diferentes:</p> <ol style="list-style-type: none"> tipo célula dual de una sola célula, con sistema de eliminación de ozono 	<p>Campo de aplicación: de 2 $\sigma\text{g}/\text{m}^3$ a 2 000 $\sigma\text{g}/\text{m}^3$</p> <p>Principio de medida: Se aceptan dos sistemas diferentes:</p> <ol style="list-style-type: none"> tipo célula dual de una sola célula, con sistema de eliminación de ozono
Ensayo de aprobación del tipo	<p>Deben ser realizados por un organismo designado.</p> <p>Evaluación de las características de funcionamiento mediante ensayos (al menos 2 analizadores en laboratorio y 2 analizadores en campo)</p>	No contempla
Equipo de muestreo	<p>Integrado por:</p> <p>Entrada y línea de muestreo, filtro de partículas, controlador y regulador del caudal de muestra y bomba de muestreo</p>	<p>Integrado por:</p> <p>Línea de muestreo y filtro de partículas y su soporte</p>
<i>Localización del muestreo</i>	Dependiendo de los requisitos de medidas	
<i>Entrada de muestreo y línea de muestreo</i>	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Debe prevenir la entrada de lluvia; - Línea de muestreo tan corta como sea posible. <p>Entrada y línea de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales de PTFE, FEP, PFA o vidrio borosilicato; - Las pérdidas de concentraciones medidas de ozono deben ser < 2% ; - puede calentarse moderadamente. <p>Acondicionamiento con aire ambiente durante 30 min al caudal de muestreo nominal</p> <p><i>Filtro de partículas:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambiarse en función del emplazamiento; - de PTFE; - Habitualmente con tamaño de poro de 5 σm; - Portafiltros de PTFE, PFA, FEP o vidrio borosilicato. Limpieza del 	<p>Requisitos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Evitar la entrada de lluvia; - Tiempo de residencia de hasta 5 s. <p>Entrada y línea de muestreo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales inertes; - puede calentarse moderadamente. <p><i>Filtro de partículas:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambiarse en función del emplazamiento (no debería superar los 14 días); - de PTFE; <p>Habitualmente con tamaño de poro de 5 σm.</p>

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
	<p>portafiltro al menos cada 6 meses.</p> <p><i>Bomba del muestreo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Potencia que asegure que el tiempo de residencia desde la entrada al analizador sea < 5 s; - Influencia de la caída de presión en la concentración medida $< 1\%$. 	<p><i>Bomba del muestreo:</i> Varios litros por minuto.</p>
Equipo analizador	<p>Integrado por: célula de absorción ultravioleta, lámpara de UV, detector de UV, eliminador de ozono, válvula de cambio, indicador de temperatura, indicador de presión, indicador de caudal, bomba de aspiración y fuente interna de rango de ozono</p> <p><i>Célula de absorción de ultravioleta:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales inertes; - Estable a vibración y cambio en la temperatura de alrededor. <p><i>Lámpara ultravioleta:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Debe emitir radiación UV monocroma; - Estabilizada electrónicamente para lámparas de descarga de vapor de mercurio, la radiación a 185 nm debe eliminarse mediante un recubrimiento o pantalla de vidrio con gran contenido en sílice. <p><i>Detector UV:</i></p> <p>Son posibles:</p> <ul style="list-style-type: none"> - fotomultiplicadores - fotodiodos de vacío con sensibilización de telurio de cesio <p><i>Eliminador específico de ozono:</i> Es posible el de dióxido de manganeso (interferencias en el Anexo A de la Norma UNE 77221)</p> <p><i>Válvula de cambio:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Material inerte (PTFE) <p><i>Indicador de temperatura en la célula de absorción:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Repetibilidad de ± 2 °C (como incertidumbre expandida) <p><i>Indicador de presión en la célula de absorción:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Repetibilidad de ± 2 kPa (como incertidumbre expandida) <p><i>Indicador de caudal:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Situado después de la célula de absorción ultravioleta 	<p>Integrado por: célula de absorción UV, lámpara de UV, detector de UV, eliminador específico de ozono con válvula by pass, bomba de aire, controlador de caudal, medidor de caudal, medidor de temperatura y medidor de presión</p> <p><i>Célula de absorción de ultravioleta</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Materiales inertes; - Estable a vibración y cambio temperatura. <p><i>Lámpara ultravioleta:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Debe emitir radiación UV monocroma; - Estabilizada electrónicamente para lámparas de descarga de vapor de mercurio la radiación a 185 nm debe eliminarse mediante una barrera o escudo de vidrio con alto contenido en sílice. <p><i>Detector UV:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - el 99,5 % de la radiación detectada debe estar a 253,7 nm <p>Son posibles:</p> <ul style="list-style-type: none"> - fotomultiplicadores - fotodiodos de vacío con sensibilización de telurio de cesio <p><i>Eliminador específico de ozono:</i> Es posible el de dióxido de manganeso (se establecen los interferentes en el Anexo A de la norma)</p> <p><i>Válvula de cambio:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Material inerte (PTFE) <p><i>Indicador de temperatura en la célula de absorción:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Exactitud de $\pm 0,5$ °C <p><i>Indicador de presión en la célula de absorción:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Exactitud de $\pm 0,2$ kPa <p><i>Indicador de caudal:</i></p>

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
	<p><i>Tiempo de residencia en el sistema de muestreo y dentro del analizador:</i> Inferior a 5 s Pérdida de ozono :</p> <ul style="list-style-type: none"> - < 5 % aceptable entre 5 % y 10 % se debe corregir concentración > 10 % se deben tomar medidas 	<ul style="list-style-type: none"> - Situado después de la célula de absorción ultravioleta <p><i>Tiempo de residencia en el sistema de muestreo y dentro del analizador:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Inferior a 5 s (en la línea de muestreo)
Aprobación del tipo de analizadores de ozono	Debe ser realizada en un organismo. Se recomienda que esté acreditado según UNE EN ISO/IEC 17025	
<i>Características de funcionamiento</i>	Establece un total de 20 características a evaluar y sus criterios	
<i>Cambio de diseño</i>	El fabricante debe informar sobre cualquier cambio de diseño a la autoridad competente	
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de laboratorio</i>	En al menos dos analizadores por un organismo designado.	
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de campo</i>	En dos analizadores, durante tres meses por un organismo designado	
<i>Cálculo incertidumbre expandida</i>	Cumplir con los criterios de la Directiva 2002/3/CE	
Operación en campo y control de calidad en continuo		
<i>Evaluación de la idoneidad</i>	<p>Evaluar la idoneidad para las condiciones específicas del emplazamiento de medida</p> <p>Parámetros a evaluar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variación de la presión del gas de muestra; - Variación de la temperatura del gas de muestra; - Variación de la temperatura del aire de alrededor; - Variación del voltaje; - Rango de concentraciones de H₂O, tolueno y xileno; - Incertidumbre expandida del gas de calibración; - Frecuencia de calibración. 	Se deberá controlar la temperatura de la habitación de medida.
<i>Instalación Inicial</i>	<p>Verificar el funcionamiento adecuado del analizador y del sistema analizador y sistema de muestreo.</p> <p>Si los datos de la verificación se recogen con un sistema de adquisición de datos, éste debe verificarse.</p> <p>Si se transmiten a un sistema de ordenador central, el proceso de transmisión debe verificarse .</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Manual de operación del fabricante; - Sistema de registro de datos adecuado.
Control de calidad en continuo	Asegurar que las incertidumbres de los valores medidos para O ₃ en aire ambiente se mantengan dentro de los límites establecidos	No define
<i>Frecuencia de calibraciones, verificaciones y mantenimiento</i>	<p>Calibración:</p> <ul style="list-style-type: none"> - al menos cada tres meses; - después de una reparación; - los gases deben pasar por el filtro; - los gases se pasarán durante 10 min 	<p>Calibración:</p> <ul style="list-style-type: none"> - cada 3 ó 4 meses; - se podrá realizar mediante procedimiento de referencia primario o procedimiento de referencia

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
	<p>antes de cualquier lectura válida.</p> <p>Verificaciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Al menos cada dos semanas y recomendado cada 23 h o 25 h - Criterios de aceptación: cero < 5 nmol/mol y rango < 5,0 % del valor inicial del rango. <p>Verificación de la falta de ajuste:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Anual desde la instalación y después de reparación; - dos lecturas a 0 %, 20 %, 60 % y 95 % del máximo del rango de certificación; - si es $\Omega 2$ % se acepta para 3 años; - si está entre > 2 % y $\Omega 6$ % se acepta para 1 año; - si es > 6% se retira para ensayos en laboratorio. <p>Distribuidor de muestras: Se debe ensayar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - caída de presión, inducida por la bomba que debe ser < 1% <p>eficiencia de captación de muestra que debe ser > 98%</p> <p>Mantenimiento:</p> <ul style="list-style-type: none"> - cambio de filtros de partículas: deben acondicionarse los filtros durante 30 min: la respuesta al gas de rango debe ser > 97. 	<p>secundario;</p> <ul style="list-style-type: none"> - repetibilidad < 5 %; - exactitud del procedimiento de referencia secundario frente al patrón primario entre sucesivas calibraciones < $\partial 5$ % . <p>Verificaciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Semanalmente
Manejo de datos e informes de datos	Captura de datos $\geq 75\%$	
Informes de ensayo y documentación		
Informes de ensayo de aprobación de tipo	<p>Realizados por organismo designado. Deben contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del tipo de analizador; - Especificación de los ensayos ejecutados de aprobación de tipo; - Ajustes del analizador y observaciones durante los ensayos de aprobación de tipo; - Valores determinados de las características de funcionamiento evaluadas y los métodos de evaluación aplicados; - Cálculo de la incertidumbre expandida de medias horarias; <p>Deben estar disponible al público</p>	No define

	UNE EN 14625:2005	UNE 77221:2000
<i>Informes de operación de campo</i>	Realizados por el usuario. Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del analizador y estación de medida; - Resultados de la idoneidad del analizador en el emplazamiento; - Prueba de conformidad del sistema de muestreo con la norma; - Verificaciones en la instalación; - Referencia a la Norma UNE-EN 14625:2005. 	No define
<i>Informes de datos de calidad del aire ambiente</i>	Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE-EN 14625:2005; - Porcentaje de captura de datos; - Datos de calidad del aire presentados en el formato requerido; Declaración de incertidumbre de medida de los datos	Deben contener la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE 77221:2000 - Documentación del fotómetro de calibración o método y su operador - Fecha y resultados de la calibración Cualquier incidencia encontrada durante la calibración

Tabla IV.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 14625:2005 y UNE 77221:2000 para la determinación de O₃ en aire ambiente.

1.5 BENCENO

Los métodos de referencia actualmente en vigor para benceno según el RD 1073/2002 de 18 de octubre, así como en la propuesta de nueva Directiva son las normas siguientes:

UNE-EN 14662-1:2006¹⁶⁾, “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 14662-2:2006¹⁷⁾, “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”.

UNE-EN 14662-3:2006¹⁸⁾, “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.

En la tabla V se resumen sus especificaciones:

	UNE – EN 14662-1:2006	UNE – EN 14662-2:2006	UNE – EN 14662-3:2006
Objeto y campo de aplicación	Muestreo por aspiración, desorción térmica y cromatografía de gases. Campo de aplicación: de 0,5 µg/m ³ a 50 µg/m ³ de benceno en una muestra de aire captada en un período de 24 horas.	Muestreo por aspiración, desorción por disolvente y cromatografía de gases. Campo de aplicación: de 0,5 µg/m ³ a 50 µg/m ³ de benceno en una muestra de aire de 1 m ³ captado en un período de 24 horas	Muestreo automático por aspiración y determinación mediante cromatografía de gases “in situ”. Campo de aplicación: de 0 µg/m ³ a 50 µg/m ³ de benceno en el aire.
Reactivos y materiales	Atmósferas patrón Sorbentes recomendados (informativo): Carbograph, Carbopack, Carbotrap, Chormosorb, Porapak, Spherocarb, Tenax. Con tamaño de partículas de 0,18 mm a 0,25 mm	Disulfuro de carbono: con < 0,1 µg/ml de benceno. Atmósferas patrón Sorbentes: carbón activo Con tamaño de partículas de 0,35 mm a 0,85 mm	Atmósferas patrón de medida: incertidumbre expandida < 5 %. Patrón de transferencia (gas de rango): concentración comprendida entre 70 % y 90 % del rango de certificación; incertidumbre expandida < 7,5 %. Aire cero: concentración de benceno inferior al límite de detección. Sorbentes (informativo): (Tenax GR; Carbotrap; Carbosieves III; Carbotrap; Carbopack; Porapak; SuperQ).
Ensayo de aprobación del tipo			Debe ser realizada por un organismo designado. Se recomienda que esté acreditado según Norma UNE-EN ISO/IEC 17025 Evaluación de las características de funcionamiento mediante ensayos en laboratorio (dos analizadores idénticos) y ensayos en campo (dos analizadores del mismo de una serie)
Operación de campo y control de calidad	a) Medida del caudal de muestreo antes y después de la toma de	a) Caudal de muestreo entre 500 ml/min y 1 000 ml/min.	Tiempo de calentamiento: el especificado por el fabricante. Si no se especifica se

	UNE – EN 14662-1:2006	UNE – EN 14662-2:2006	UNE – EN 14662-3:2006
	<p>muestras. Incertidumbre del caudal medido m2,5 %</p> <p>b) Medida de temperatura y presión barométrica del aire muestreado.</p> <p>c) Blancos de campo</p>	<p>Comprobación antes y después de la toma de muestras. Incertidumbre del caudal medido m5 %</p> <p>b) Medida de temperatura y presión barométrica del aire muestreado.</p> <p>c) Blancos de campo.</p>	<p>establece un mínimo de 2 h Caudal de muestra: dentro de ± 5 % del especificado por el fabricante y deriva en el período de muestreo menor del 2 %.</p> <p>Verificación al menos quincenal del gas de rango (se recomienda cada 23 h ó 25 h) y verificación de cero cada 6 meses (criterio de aceptación Ω 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)</p> <p>Verificación semestral: diferencia inferior al 5 % del valor inicial certificado.</p>
Equipo de muestreo	<p>Integrado por:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dispositivo de muestreo (deriva inferior a $\pm 5\%$ para caudales entre 5 ml/min y 200 ml/min, en 24 h); - tubos de sorbente; - protector de la precipitación. 	<p>Integrado por:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dispositivo de muestreo (deriva inferior a ± 5 % para caudales entre 500 ml/min y 1000 ml/min, en 24 h); - tubo de sorbente; - protector de la precipitación. 	<p>Muestreo por aspiración. Dos opciones: trampa individual o multitrampa.</p> <p>Requisitos para operación desatendida dentro de una red: frecuencia de mantenimiento al menos 2 semanas, reinicio automático tras interrupción de energía, transmisión de valores del estado del equipo</p>
<i>Localización de muestreo</i>			<p>Criterios de selección del emplazamiento: temperatura del aire circundante, variaciones del voltaje, presión del gas de muestra, humedad, ozono.</p>
<i>Entrada de muestra y línea de muestreo</i>	<p>Define criterios para establecer el caudal de muestreo.</p> <p>Requisitos para llevar a cabo la toma de muestras.</p>	<p>Define criterios para establecer el caudal de muestreo.</p> <p>Requisitos para llevar a cabo la toma de muestras.</p>	<p>Línea de muestreo y tiempo de residencia tan corto como sea posible.</p> <p>Línea de muestreo y filtro químicamente inertes al benceno, como vidrio, acero inoxidable, FEP o PFA</p> <p>La influencia de la línea de muestreo, el filtro y la entrada debe ser menor del 2 % de la señal del analizador para una concentración de benceno próxima al Valor Límite.</p>
Equipo de análisis	<p>Equipo de desorción térmica de dos etapas y cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama, detector de fotoionización o espectrómetro de masas, capaz de detectar 0,5 ng de benceno (S/N ~ 5)</p>	<p>Desorción química con disulfuro de carbono Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama, detector de fotoionización o espectrómetro de masas, capaz de detectar 0,5 ng de benceno (S/N ~ 5)</p>	<p>Formado por: sistema de desorción térmica, criotrampa o columna de lavado, columna analítica y detector (FID o PID)</p>
Aprobación de tipo de los analizadores de benceno			
<i>Características de funcionamiento</i>			<p>Establece 12 características a evaluar y sus criterios</p>

	UNE – EN 14662-1:2006	UNE – EN 14662-2:2006	UNE – EN 14662-3:2006
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de laboratorio</i>			En 2 analizadores por un organismo designado
<i>Características de funcionamiento. Ensayos de campo</i>			En 2 analizadores, durante tres meses, por un organismo designado
<i>Cálculo de la incertidumbre expandida</i>			Cumplir los criterios de la Directiva del Consejo 2000/69/CE
Control de calidad en continuo			
			Calibraciones <ul style="list-style-type: none"> - Desviación < $\pm 10\%$ del valor del gas de rango; - Al menos anualmente
			Verificaciones <ul style="list-style-type: none"> - al menos quincenal. Se recomienda cada 23 ó 25 horas de rango; - De cero: semestral, desviación < $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
			Mantenimiento <ul style="list-style-type: none"> - Limpieza de líneas de muestreo: al menos semestral; - Criterio < 5% de pérdida de muestra; - Flujo y volumen de muestra: según fabricante. Desviación < $\pm 5\%$ del valor del gas de rango; - Cambio de filtro: cada tres meses.
			Eficiencia de captación <ul style="list-style-type: none"> - Al menos cada 3 años; - Criterio de aceptación, < 5% de pérdida de muestra.
<i>Instalación inicial</i>			Debe verificarse el funcionamiento adecuado del analizador y del sistema de muestreo. Captura de datos y tiempo mínimo de cobertura. Ensayo para evaluar la eficiencia del sistema de captación de muestra.
Informes de ensayo y documentación	Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa de la muestra; - Referencia a la Norma UNE EN 14662:1; - Localización del muestreo, período de tiempo de muestreo y volumen de aire aspirado; - Presión barométrica y temperatura; - Resultado de ensayo; - Cualquier hecho inusual 	Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa de la muestra; - Referencia a la Norma UNE EN 14662:2; - Localización del muestreo, período de tiempo de muestreo y volumen de aire aspirado; - Presión barométrica y temperatura; - Resultado de ensayo; 	<i>Informes de ensayos de aprobación del tipo:</i> Realizados por organismo designado. Deben contener al menos la siguiente información: <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE EN 14662-3:2006; - Identificación completa del tipo de analizador, incluyendo la versión del software; - Valores determinados de las características de funcionamiento;

	UNE – EN 14662-1:2006	UNE – EN 14662-2:2006	UNE – EN 14662-3:2006
	notado durante la determinación.	- Cualquier hecho inusual notado durante la determinación.	<p>- Incertidumbre expandida. Deben estar disponible al público</p> <p><i>Informes de operación de campo. Realizados por el usuario:</i> Deben contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificación completa del analizador y emplazamiento de medida; - Diseño de la entrada; - Resultados de la idoneidad del analizador en el emplazamiento; - Verificación en la instalación; - Referencia a la Norma UNE EN 14662-3:2006; <p>≠ Descripción de la trazabilidad de las atmósferas patrón</p> <p>≠ Mantenimiento, reparaciones, calibraciones, cambio de gases de calibración;</p> <p>≠ Gráfico control de verificaciones de cero y rango;</p> <p>≠ Identificación completa de la muestra;</p> <p>≠ Resultados de la medida;</p> <p>≠ Cualquier hecho inusual notado durante la determinación.</p> <p><i>Informes de datos de calidad del aire ambiente:</i> Deben contener al menos la siguiente información:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE EN 14662-3:2006; - Porcentaje de captura de datos; - Media anual de benceno en µg/m³; - Incertidumbre de medida; - Validación de datos.

Tabla V.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 14662, Parte 1, 2, 3, para la determinación de benceno en aire ambiente.

Observaciones:

- Mientras que la utilización de la Norma UNE-EN 14662-3:2006 sólo “recomienda que el organismo designado para el ensayo de aprobación de tipo esté acreditado según UNE EN ISO/IEC 17025¹⁹⁾, las Normas UNE-EN 14662-1:2006 y UNE-EN 14662-2:2006 “ indica que los laboratorios tendrán que demostrar que están trabajando de acuerdo con los requisitos de la Norma UNE EN ISO/IEC 17025”.

1.6 PARTÍCULAS

El método de referencia para la determinación de partículas PM 10 según RD 1073/2002 de 18 de octubre, que transpone la Directiva 1999/30/CE es la Norma UNE-EN 12341:1999²⁰⁾

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 14907:2006²¹⁾.

En la tabla VII se realiza un estudio comparativo de ambas normas.

	UNE-EN 12341:1999	UNE-EN 14907:2006
Objeto y campo de aplicación	Comparar los resultados de un captador candidato PM 10 con otro de referencia PM 10 en ensayos de campo (Anexo C: Procedimiento de medida)	Determinar PM 2,5 (Anexo A: Procedimiento de ensayo de equivalencia) - Campo de aplicación: de 1 µg/m ³ a 120 µg/m ³
Caudal y filtros	Captadores: Bajo volumen a 2,3 m ³ / h Filtro de 47 mm Ø Alto volumen a 68 m ³ / h Filtro de 203 mm x 254 mm	Captadores: Bajo volumen a 2,3 m ³ / h Filtro de 47 mm Ø Alto volumen a 30 m ³ / h Filtro de 150 mm Ø
Tubo de conexión		Evitar superficies frías por las condensaciones Evitar calentamiento solar. La temperatura debe ser próxima a la ambiental (Ω + 5 °C) medida directamente detrás del filtro Vertical y sin curvas Longitud: Ω3 m Material inerte, no corrosivo: acero inoxidable o aluminio anodizado

	UNE-EN 12341:1999	UNE-EN 14907:2006
Portafiltros	Acero inoxidable Aluminio anodizado Policarbonato	Material inerte y no corrosivo: Acero inoxidable, Aluminio anodizado, policarbonato, Polioximetileno (POM) o Politetrafluoroetileno (PTFE) Temperatura filtro: $\Omega + 5$ °C de la temperatura ambiente (medida de temperatura, directamente detrás del filtro)
Filtro	Filtro de vidrio o cuarzo	Fibra de vidrio, Fibra de cuarzo, PTFE, Fibra de vidrio recubierto de PTFE
<i>Eficiencia de separación</i>	99,5 % (sin especificar tamaño de partícula)	(EN 13274-7 o EN 1822-1): \varnothing 99,5 % para aerosol de 0,3 μ m
<i>Diámetro del área libre</i>	Bajo volumen: 40 mm – 41 mm Alto Volumen: 180 mm – 220 mm	Bajo volumen: 34 mm – 41 mm Alto volumen: 135 mm – 143 mm
<i>Soporte</i>		Rejilla de acero inoxidable, policarbonato, POM o PTFE
Sistema de Control de Flujo		Bajo volumen: 2,3 m ³ / h Alto volumen: 30 m ³ / h Valor instantáneo de caudal constante dentro del 5 % del valor nominal en condiciones ambientales Caudal volumétrico medio durante el periodo de medida dentro del 2 % del valor nominal
Cuarto de balanzas		
Condiciones ambientales	20 °C \pm 1 °C 50 % \pm 5 %	20 °C \pm 1 °C 50 % \pm 5 %
Resolución de las balanzas	10 μ g o inferior	10 μ g o inferior para filtros de bajo volumen 100 μ g o inferior para filtros de alto volumen
Acondicionamiento		
Pinzas		Acero inoxidable o recubiertas de PTFE
Comprobación visual	Si	Si
Verificación		Pesas – filtros (exactitud y deriva) Criterio: Ω 20 μ g para bajo volumen Ω 200 μ g para alto volumen
Eliminador de cargas electrostáticas		PTFE
Blancos		

	UNE-EN 12341:1999	UNE-EN 14907:2006
		Criterio ($0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$): Ω 40 μg para bajo volumen Ω 500 μg para alto volumen
Pesada del filtro limpio		
Acondicionamiento del cuarto de pesada	48 h	\varnothing 48 h
Número de pesadas		2
Intervalo entre pesadas		\varnothing 12 h
Criterio aceptación pesada		Ω 40 μg para bajo volumen Ω 500 μg alto volumen, que (equivalen a $0,7 \mu\text{g} / \text{m}^3$)
Valor		Media de las dos pesadas
Caducidad		
Filtro muy seco	> 48 h	28 días hasta el muestreo en el cuarto de pesada
Periodo de muestreo		
Duración	24 h	$24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$
Exactitud		$\pm 5 \text{ min}$
Almacenamiento y transporte de muestras		
Formas		Sin doblar
Temperatura		Si temperatura ambiente media horaria mínima (T_a) durante el muestreo: es $> 23^\circ\text{C}$ \Downarrow filtro Ω 15 días a ΩT_a si $T_a \Omega 23^\circ\text{C}$ \Downarrow filtro Ω 15 días a $\Omega 23^\circ\text{C}$
Pesada del filtro cargado		
Acondicionamiento	48 h	\varnothing 48 h
Cuarto de pesada	Los filtros mojados no se deben secar en estufa o desecador. Dejar más de 24 h	
Número de pesadas		2
Intervalo entre pesadas		24 h a 72 h
Criterio aceptación pesada		Ω 60 μg para bajo volumen Ω 800 μg para alto volumen (equivalen a $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$)
Valor		

	UNE-EN 12341:1999	UNE-EN 14907:2006
		Media de las dos pesadas
Mantenimiento del sistema de captación		
Limpiado y engrasado	Al menos cada 20 muestras. Si altas concentraciones, hasta 5 muestras	De acuerdo con instrucciones del fabricante y concentraciones de partículas. Al menos cada 15 muestras
Producto	<ul style="list-style-type: none"> - Grasa de silicona de vacío (media) (bajo volumen); - Vaselina (alto volumen). 	
Calibración		
Caudal		Verificación frente a patrón trazable (U $\Omega 2$ %), al menos cada tres meses.
Temperatura y presión ambientales		Calibrados
Balanza		Calibración anual
Temperatura y HR cuarto de pesada		U temperatura $\Omega 0,5$ °C U humedad relativa $\Omega 2$ %
		Verificación con patrón trazable cada 3 meses.
		Calibración anual
Blancos de campo		Antes y después del muestreo
Pesada		$\Omega 40$ μg para bajo volumen
Criterio de pesada		$\Omega 500$ μg para alto volumen, (equivalen a $0,7$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Cálculo de incertidumbres		Identificación y cuantificación de todas las fuentes individuales de incertidumbre; Combinación de las incertidumbres individuales para obtener una incertidumbre típica combinada; Cálculo de la incertidumbre expandida.

Tabla VI.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006 para la determinación de partículas PM 10 y PM 2,5 en aire ambiente

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 77230:1998²²⁾. “Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica”, según se establece en el RD 1078/2002 de 18 de octubre.

Para Cd, As y Ni según la Directiva 2004/107/CE, el método de referencia es la Norma UNE-EN 14902:2006²³⁾: “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”.

En la tabla VII se presentan ambos métodos.

	UNE-EN 14902:2006	UNE 77230:1998 (Sólo para plomo)
Objeto y campo de aplicación	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. Pb: de 1 ng/m ³ a 4 000 ng/m ³ ; Cd: de 0,1 ng/m ³ a 50 ng/m ³ ; As: de 0,5 ng/m ³ a 350 ng/m ³ ; Ni: de 2 ng/m ³ a 100 ng/m ³ .	No indica captación. Digestión ácida y análisis por espectrometría de absorción atómica. Con llama para concentraciones > de 1 ug/ filtro y con cámara de grafito para menores de 1 ug/ filtro.
Requisitos		
<i>Requisitos de colocación de los captadores</i>	Los dados en la 1ª Directiva Hija para Pb, y en la 4ª Directiva Hija para Cd, As y Ni.	
<i>Requisitos del muestreo</i>	UNE-EN 12341: 1999. Tiempo de muestreo debería ser de 24 h. Sin embargo, bajas concentraciones podrían requerir mayores tiempos de muestreo.	Tiempo adecuado (no especifica) para que la cantidad de Pb captada sea suficiente para análisis cuantitativo.
<i>Requisitos analíticos</i>		
<i>Límite de detección del método</i>	Basado en blancos de filtro de laboratorio. Deben ser Ω 10 % del valor límite de Pb y Ω 10 % del valor objetivo de Cd, As y Ni.	
<i>Recuperación</i>	Recuperaciones medias: Entre 90 % y 110 % (Pb y Cd); y entre 85 % y 115 % (As y Ni)	
<i>Requisitos de homogeneidad de las submuestras</i>	La desviación típica relativa del contenido de Pb en las submuestras debe ser Ω 5 %. Las submuestras deben representar \varnothing 30 % del area total (filtros de alto volumen)	
Reactivos	Agua: resistividad \varnothing 0,18 MT.m a 25 °C; Ácido nítrico concentrado y peróxido de hidrógeno (Cd, As, Ni y Pb < 0,005 mg/l);	Agua destilada: Pb < 0,01 μ g/ml y conductividad < 2 μ S/cm Ácido nítrico concentrado redistilado con Pb < de 0,01 μ g/ml
Filtros	Fibra de cuarzo, de nitrato de celulosa o acetato de celulosa. Eficiencia de separación \varnothing 99,5 % para un aerosol de 0,3 μ m. Contenido en metales tan bajo como sea posible.	Filtros de membrana o fibra de vidrio. Contenido en Pb considerablemente inferior a mínima cantidad medible.
Materiales de referencia	NIST 1648 y NIES 8 (no obligatorios, es recomendación)	
Aparatos		
<i>Equipo de muestreo</i>	UNE-EN 12341: 1999	
<i>Material de laboratorio</i>	Matraces volumétricos aforados; Sacabocados, contenedores de transporte.	Vidrio borosilicato: Pipetas que cumplan Norma UNE 400303 Matraces aforados que cumplan Norma UNE 400305
<i>Tratamiento de muestras</i>	Microondas	Condensador + placa calefactora Horno o termobloque
<i>Espectrómetro de absorción atómica</i>	Con horno de grafito, con lámparas de cátodo hueco o lámparas de descarga sin electrodo,	Llama aire/acetileno u horno de grafito con autoinyección

	UNE-EN 14902:2006	UNE 77230:1998 (Sólo para plomo)
	capaz de llevar a cabo corrección simultánea de fondo en las ζ medidas, utilizando una fuente continua o un sistema Zeeman de corrección de fondo.	Lámparas de cátodo hueco o de descarga sin electrodos Capacidad de corrección de atenuación con lámpara de deuterio o sistemas de corrección de fondo Zeeman o Smith-Hieftje
<i>Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo</i>	Instrumento cuadrupolo, con registro de masa de 5 uma a 250 uma, con una capacidad de resolución mínima de 1 uma de anchura de pico al 5 % de la altura de pico, equipado con un sistema de datos que permita la corrección de las interferencias isobáricas y la aplicación de la técnica de patrón interno.	
Muestreo		
<i>Preparación del equipo de muestreo</i>	UNE-EN 12341: 1999	
<i>Manejo de filtros</i>	Filtros pequeños ↓ pinzas no metálicas, lisas y despuntadas. Filtros grandes ↓ guantes de un material apropiado (vinilo sin polvo), tocando solamente los bordes exteriores del filtro.	
<i>Preparación de los filtros</i>	No marcar el filtro en el área del filtro que se analizará. Al menos el 5 % del número de filtros, deben ser filtros blancos de laboratorio	
<i>Captación de la muestra</i>	UNE-EN 12341:1999	
Procedimiento		
<i>Limpieza del material de vidrio</i>	Se sumerge el material de laboratorio en ácido nítrico (al menos una noche). Se enjuaga tres veces con ácido nítrico. Se enjuaga tres veces con agua ultrapura. Se seca (por debajo de 50 °C) y se almacena en un área protegida del polvo.	24 h con detergente suave. Después matraces aforados y pipetas con ácido nítrico diluido durante varios días y resto de material con ácido nítrico concentrado y caliente. Todo se aclara con agua. Por último, enjuague enérgico con ácido nítrico diluido y agua
<i>Digestión de la muestra</i>	Si se va a utilizar todo el filtro, se transfiere el mismo a un vaso de muestras de microondas etiquetado, (es necesario asegurar la inmersión completa del filtro en los reactivos). Si se utiliza una parte del filtro, se toma una submuestra con el sacabocados o cortando una tira del filtro. Se añaden los reactivos, se programa el microondas, con programa especificado en la norma. Finalizado el proceso se deja que los vasos retornen a temperatura ambiente, se transfieren las muestras a matraces volumétricos etiquetados y se continua con el procedimiento de preparación de la muestra.	La digestión ácida de los filtros se realiza usando los métodos especificados en el anexo A (normativo), de digestión con nítrico y clorhídrico a reflujo durante 2 horas; anexo B (normativo), de digestión con ácido nítrico y agua oxigenada en vaso de precipitado tapando con vidrio de reloj o anexo C (normativo), de digestión a presión consistente en recipiente exterior de acero e interior de PTFE con válvula de seguridad y horno o termobloque con termostato capaz de operar a a 180 °C \pm 2 °C (12 h). Los métodos de los anexos B y C se podrán utilizar si se demuestra que se consigue una recuperación analítica completa
<i>Limpieza de los vasos de digestión del microondas</i>	Mismo procedimiento que digestión, pero añadiendo solo ácido nítrico y peróxido de hidrógeno en los vasos.	
<i>Calibración</i>	GFAAS: se miden las disoluciones de calibración en el orden del incremento de las concentraciones y se calcula R^2 , que debe ser $\geq 0,995$. ICP-MS: se aspiran las disoluciones de calibración en el plasma en un orden de incremento de la concentración y se hacen las mediciones para cada disolución, calculando el	a) Preparación de una disolución blanco de calibración y, al menos, 5 disoluciones de calibración, por dilución de patrón de Pb, cubriendo las concentraciones esperadas dentro del rango lineal. b) Preparación del espectrómetro de A.A., según instrucciones del fabricante, optimizando todos los parámetros (llama o cámara de grafito) y siempre con atenuación.

	UNE-EN 14902:2006	UNE 77230:1998 (Sólo para plomo)
	R^2 , que debe ser $\geq 0,999$.	c) Preparación de gráfico de calibración representando las absorbancias de cada patrón con respecto a absorbancia de blanco frente a concentraciones de plomo en disoluciones
Determinación	<p>GFAAS</p> <p>Se analiza el material de referencia certificado y se calcula la recuperación analítica.</p> <p>Las λ adecuadas son:</p> <p>Pb: 283,2 nm ó 214,0 nm;</p> <p>Cd: 228,8 nm;</p> <p>As: 193,7 nm</p> <p>Ni: 232,0 nm.</p> <p>Si es necesario se utilizan modificadores de matriz.</p> <p>Se programa el horno y se igualan las matrices.</p> <p>Rango:</p> <p>Pb, As y Ni: 0 $\mu\text{g/l}$ - 20 $\mu\text{g/l}$;</p> <p>Cd: 0 $\mu\text{g/l}$ – 2 $\mu\text{g/l}$.</p> <p>Medida de las disoluciones de muestra: se hacen al menos tres medidas replicadas de las disoluciones de blanco de reactivo, disoluciones de blanco de filtro del laboratorio, disoluciones de blanco del filtro de campo y disoluciones de la muestra.</p> <p>Si la concentración medida de una disolución de muestra es más de tres veces el límite de detección del método, la desviación típica relativa de las tres medidas replicadas debe ser $< 10 \%$.</p> <p>ICP-MS</p> <p>Se decide a que masas hacer las medidas, pudiendo utilizarse una o más masas para cada analito.</p> <p>Se decide que patrones internos se utilizan para corregir los cambios de sensibilidad causados por efecto del transporte, cambios en las condiciones del plasma, etc.</p> <p>Se comprueba que los patrones internos son compatibles con la matriz de la disolución de la muestra y que las disoluciones de la muestra contengan una concentración significativa de los elementos del patrón interno.</p> <p>Se corrigen las interferencias, si procede.</p> <p>Para las mediciones de las muestras sirven los mismos requisitos que en GFAAS.</p>	<p>a) Se analiza, por lo menos, un filtro no expuesto con cada serie de filtros expuestos.</p> <p>b) Las medidas se realizan a 217 nm o 283,3 nm, utilizando un espectrómetro de AA (llama o cámara de grafito) con corrección para atenuación. La concentración se determina a partir la curva de calibrado en su parte lineal (si sobrepasa, se diluye con ácido nítrico diluido).</p> <p>c) Se analizan todos los blancos y se resta a las muestras la media de los blancos.</p> <p>En caso de dilución de muestra, misma dilución de blancos y posterior resta.</p>
Expresión de resultados	Se calcula la concentración del analito en el aire muestreado, en ng/m^3 .	$\mu\text{g/m}^3$, con un decimal.
Estimación de la incertidumbre de medida del método	La estimación de la incertidumbre de medida del método, aplicable en la región de los valores objetivo o límite apropiados, debe estimarse de acuerdo con la Norma ENV 13005.	
Interferencias	<p>GFAAS: interferencias espectrales; interferencias físicas; interferencias químicas; absorciones no específicas.</p> <p>ICP-MS: interferencias espectrales (isobáricas; moleculares: cuando los iones moleculares forman isóbaras, puede realizarse la corrección basada en las relaciones isotópicas de los iones moleculares; iones de doble carga).</p> <p>Interferencias de matriz (físicas: las disoluciones</p>	<p>El método puede no ser adecuado para muestras con proporciones altas de elementos que interfieran con el plomo. Depende de si se utiliza llama o cámara de grafito.</p> <p>La única interferencia espectral importante es la del antimonio a 217 nm</p> <p>En presencia de altas concentraciones de sodio es esencial una corrección eficiente de absorbancias no específicas de la línea base.</p>

	UNE-EN 14902:2006	UNE 77230:1998 (Sólo para plomo)
	de muestra y calibración pueden influir en la eficiencia de nebulización y en la eficiencia del transporte de muestra desde la cámara de aerosoles al plasma; efecto de memoria; efecto de la sal);	
Informe de ensayo	<p>Debe incluir al menos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Referencia a la Norma UNE-EN 14902:2006 y normas suplementarias; - Identificación completa de la muestra (s); - Tipo de captador utilizado; - Descripción de cada punto de muestreo; - Período de tiempo de muestreo y volumen del aire aspirado; - Tipo de filtro; - Resultados de las determinaciones, expresadas en ng/m³ de aire; - Si la concentración medida de Pb, Cd, As y Ni en aire ambiente es inferior al límite de detección del método, el resultado debe informarse como "inferior al límite de detección del método"; - Si la concentración medida de Pb, Cd, As y Ni en aire ambiente es inferior al límite de cuantificación, debe indicarse que el resultado, si este se informa, es "inferior al límite de cuantificación"; - Cualquier hecho no habitual observado durante la determinación; - Límites de detección del método; - Límites de cuantificación y como éstos se calcularon; - Incertidumbre expandida y como ésta se estima; - Valores del blanco de filtro de laboratorio, cuando la corrección del blanco se ha realizado; - Valores del blanco de filtro de campo; - Pequeña descripción del procedimiento de análisis (incluyendo la técnica analítica y el procedimiento de digestión); - Cualquier desviación a la norma. 	<p>Debe incluir al menos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Todos los detalles para la completa identificación de muestra y equipo de muestreo; - Referencia a la norma UNE77230:1998; - Método usado en la digestión de la muestra; - Concentración de plomo, en ug/m³, y las variables analíticas usadas. Por ejemplo: volumen final de extracto, factores de dilución, lecturas y valores de blancos; - Espectrómetro de AA utilizado; - Cualquier detalle de operación no especificado en la norma, así como cualquier circunstancia que haya podido tener influencia en resultado de ensayo.

Tabla VII.- Estudio comparativo de las Normas UNE-EN 14902:2006 y UNE 77230:1998, para la determinación de metales en aire ambiente.

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

Basado en la Guía para la demostración de la equivalencia de un Grupo de Trabajo de la CE²⁴).

2.1

MÉTODOS DE REFERENCIAS DE CALIDAD DEL AIRE

Como se ha mencionado en el apartado 1, los métodos de referencia en vigor están establecidos en el RD 1073/2002 de 18 de octubre en su Anexo XI, que transpone la Directiva 1999/30/CE, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en aire ambiente y la Directiva 2000/69/CE sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en aire ambiente.

Estos métodos son:

Dióxido de azufre, UNE-ISO 10498:2006 "Aire ambiente. Determinación del dióxido de azufre. Método de fluorescencia ultravioleta" (Equivalente a ISO 10498:2004)

Dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, UNE 77212:1993. "Calidad del aire. Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno. Método de quimioluminiscencia" (Equivalente a ISO 7996:1985).

Muestreo plomo, UNE-EN 12341:1999. "Calidad del aire. Determinación de la fracción de PM_{10} de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia".

Análisis plomo, UNE 77230:1998. "Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles, captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica". (Equivalente a ISO 9855:1993).

Muestreo y análisis PM_{10} , UNE-EN 12341:1999. "Calidad del aire. Determinación de la fracción de PM_{10} de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia".

Muestreo y análisis de $PM_{2,5}$, UNE-EN 14907:2006. "Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico normalizado de medida para la determinación de la fracción másica $PM_{2,5}$ de la materia particulada en suspensión".

Benceno, Muestreo por aspiración en un cartucho adsorbente seguido de determinación por cromatografía de gases. Pudiéndose utilizar cualquiera de las tres 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”.

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”.

Monóxido de carbono, UNE-EN 14626:2006, “Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectroscopia infrarroja no dispersiva”.

Asimismo el R.D. 1796/2003 de 26 de diciembre en su Anexo IX, que traspone la Directiva 2002/3/CE relativa al ozono en el aire ambiente, establece como método de referencia la Norma UNE-EN 14625:2005. “Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta”.

Además en la Directiva 2004/107/CE en el Anexo V se han establecido métodos de referencia para metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

El método de referencia para metales 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”.

Un Estado Miembro cuando implanta las Directivas debería 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”.

2.2 DEFINICIÓN DE 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.

Los Objetivos de Calidad de los Datos se muestran en la tabla VIII.

	Incertidumbre expandida (%)	Captura de datos (%)
SO ₂	15	90
NO y NO _x	15	90
CO	15	90
Benceno	25	45
PM ₁₀	25	90
O ₃	15	90
Metales	25 (Pb)	90
	40 (Ni, Cd, As)	90
Benzo(a)pireno	50	90

Tabla VIII. - Objetivos de calidad de los datos.

2.3 REQUISITOS DEL LABORATORIO QUE REALICE LOS ENSAYOS DE EQUIVALENCIA

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,

- 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.

2.4 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”, a continuación se reflejan varios ejemplos:

- Uso de diferentes convertidores para dióxido de nitrógeno;
- Uso de diferentes “scrubbers” para ozono;
- Uso de diferentes soportes de muestreo, por ejemplo, diferentes adsorbentes y filtros;
- Uso de diferentes procedimientos de recuperación de analito, por ejemplo para recuperación de benceno de tubos adsorbentes, metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos de muestras de partículas;
- 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, por ejemplo modificaciones de la separación cromatográfica para benceno e hidrocarburos aromáticos policíclicos y de las condiciones de espectrometría atómica para metales;
- Uso de diferentes procedimientos de almacenamiento de filtros de PM 10;
- Uso de cargadores automáticos de filtros de captadores manuales de PM 10;

Dentro de “diferentes metodologías”, en las cuales el método candidato esta basado en un principio de medida diferente, están 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 los método de referencia;
- Medida de partículas usando métodos automáticos, por ejemplo basados en 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, por ejemplo 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, por ejemplo FTIR para SO₂;
- Medida de gases usando muestreo por aspiración manual en vez de métodos automáticos.

2.5 FASES DEL ENSAYO DE EQUIVALENCIA

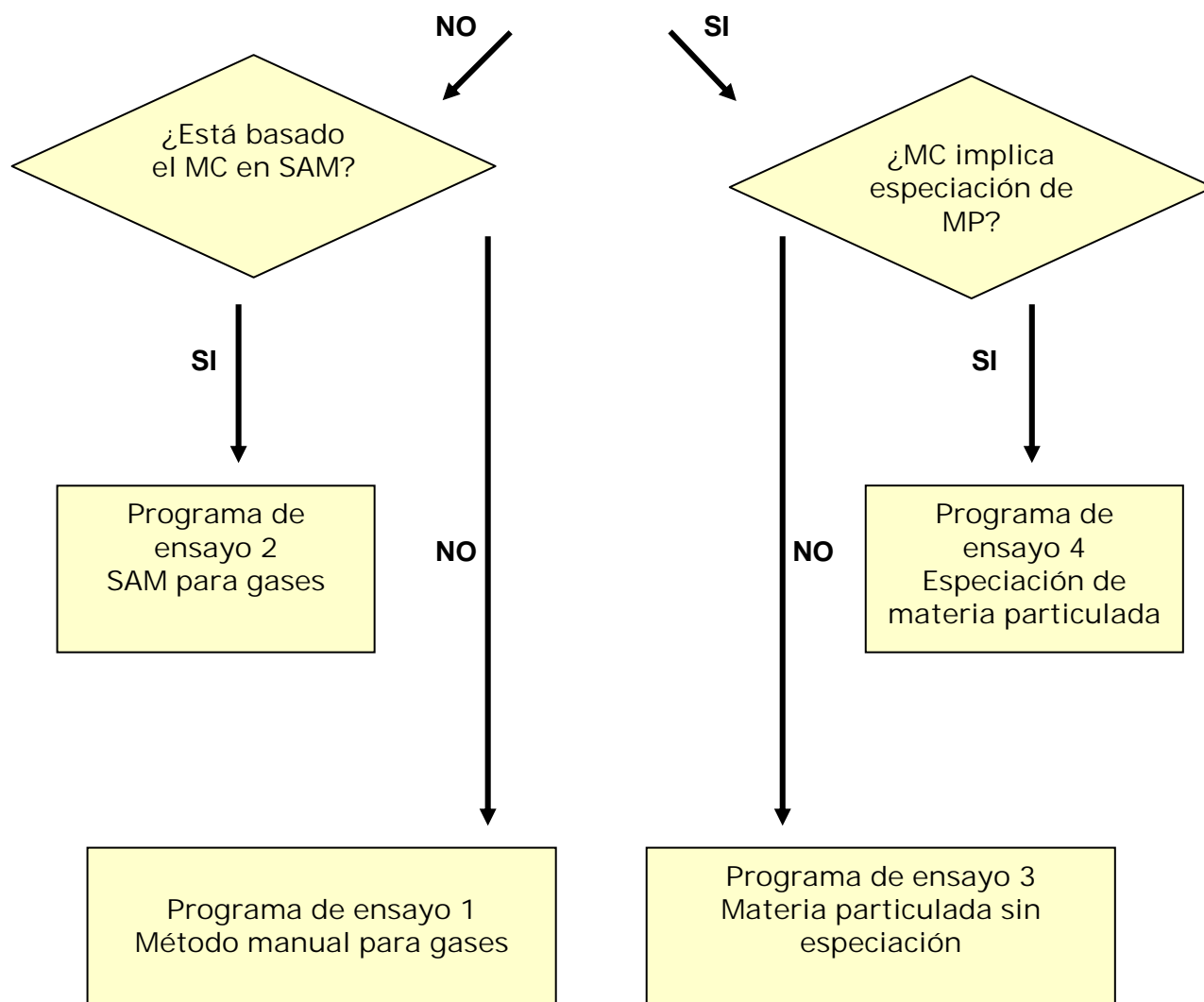
En principio el ensayo de equivalencia comprende 4 fases:

- 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 13005²⁵⁾, 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.

2.6 SELECCIÓN DEL PROGRAMA DE ENSAYO

En la figura 1 se presenta un diagrama para selección del programa de ensayo.



Leyenda

MC

método candidato

SAM

sistema automático de medida

MP

materia particulada

Figura 1- Diagrama para la selección del programa de ensayo de equivalencia.

2.6.1 PROGRAMA DE ENSAYO 1 - MÉTODOS MANUALES PARA GASES

2.6.1.1 CAMPO DE APLICACIÓN

El programa de ensayo 1 aplica a métodos manuales de gases y vapores (benceno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y ozono).

Se divide en dos tipos:

- ≠ Programa de ensayo 1A: Programa de ensayo de laboratorio para variaciones en el método de referencia y programa de ensayo de campo para muestreo por aspiración, alternativo a los métodos de referencia para contaminantes gaseosos.
- ≠ Programa de ensayo 1B: Programas de ensayo de laboratorio y campo para muestreo difusivo.

2.6.1.2 FUENTES DE INCERTIDUMBRE DEL PROGRAMA DE ENSAYO DE LABORATORIO

En el programa de ensayo de laboratorio deben considerarse y evaluarse, si son apropiadas, las siguientes fuentes de incertidumbre:

- a) Volumen de muestra
 - a.1) Caudal de muestra/velocidad de difusión
 - Calibración y medida
 - Variaciones durante el muestreo
 - a.2) Tiempo de muestreo
 - a.3) Conversión a temperatura y presión de referencia
- b) Masa del compuesto en la muestra
 - b.1) Eficiencia de muestreo
 - b.2) Estabilidad del compuesto
 - b.3) Eficiencia de extracción/desorción
 - b.4) Masa del compuesto en los patrones de calibración
 - b.5) Factores de respuesta
 - Falta de ajuste de la función de calibración
 - Repetibilidad analítica
 - Deriva entre calibraciones

b.6) Selectividad

c) Masa del compuesto en el blanco

Las fuentes de incertidumbre que requieren evaluación dependen de las diferencias entre los métodos candidatos y de referencia, como sigue:

Si el método candidato se basa en un principio de medida diferente al método de referencia es necesario realizar un programa de ensayo completo.

Si el método candidato difiere en el principio de muestreo del de referencia (difusivo en vez de muestreo por aspiración) hay que evaluar las fuentes de incertidumbre siguientes: volumen de muestra y velocidad de difusión.

Si el método candidato difiere en el principio analítico del de referencia (siendo el muestreo el mismo) hay que evaluar las fuentes de incertidumbre siguientes: factores de respuesta, selectividad y masa del compuesto en el blanco.

Si el método candidato es una modificación del método de referencia, las fuentes de incertidumbre que necesitan evaluarse son:

eficiencia de muestreo; estabilidad del compuesto y masa del compuesto en el blanco, para adsorbentes alternativos,

eficiencia de extracción y selectividad, para disolventes de extracción alternativa,

factores de respuesta y selectividad, para configuraciones analíticas alternativas.

2.6.1.3 PROGRAMA DE ENSAYO 1A DE LABORATORIO

Se consideran y evalúan las anteriormente citadas contribuciones a la incertidumbre. Se calcula con ellas la incertidumbre combinada y a partir de ella, la incertidumbre expandida

Esta incertidumbre expandida de laboratorio se compara con la incertidumbre expandida de los OCD. Si es inferior o igual a los OCD, puede realizarse el programa de ensayo de campo. De lo contrario el

método candidato debe, primero mejorarse y ensayarse después, los cambios en un nuevo programa de ensayo de laboratorio.

2.6.1.4 PROGRAMA DE ENSAYO 1B DE LABORATORIO

2.6.1.4.1 PROGRAMA DE ENSAYO REDUCIDO

Los ensayos de laboratorio se han de realizar en dos condiciones extremas:

Extremo 1: Una combinación de alta temperatura, alta humedad relativa y altas concentraciones de interferentes.

Extremo 2: Una combinación de baja temperatura, baja humedad relativa y bajas concentraciones de interferentes.

En cada ensayo se exponen un mínimo de 6 captadores durante el período de exposición considerado. A partir de ello, se calcula la incertidumbre de la velocidad de difusión

2.6.1.4.2 PROGRAMA DE ENSAYO EXTENSO

En el ensayo extenso se consideran los factores que influyen (temperatura, humedad relativa, concentración de contaminantes interferentes) en 2 niveles (alto/bajo) o 3 niveles (alto/medio/bajo). Para los tres factores y 2 niveles se requiere un mínimo de 4 experimentos y para 3 factores y 3 niveles se necesitan como mínimo 9 experimentos.

De igual modo se calcula la velocidad de difusión y su incertidumbre asociada.

2.6.1.5 PROGRAMA DE ENSAYO DE CAMPO

Los ensayos de campo sirven para evaluar la:

Comparabilidad entre el método candidato y el método de referencia.

Incertidumbre “entre captadores” del método candidato, mediante la utilización de captadores replicados.

Los emplazamientos del ensayo deben ser representativos de condiciones habituales, incluyendo posibles episodios de concentraciones altas. Debe realizarse un mínimo de 4 comparaciones, teniendo en cuenta las siguientes variables:

- Composición del aire, particularmente concentraciones altas y bajas de los compuestos medidos y potenciales interferentes;
- Temperatura y humedad del aire (altas y bajas) para cubrir cualquier efecto sobre la eficiencia del muestreo o eficiencia de desorción;
- Velocidad del viento (alta y baja) para cubrir cualquier dependencia del funcionamiento del captador debida a desviaciones del comportamiento ideal.

Debe realizarse un mínimo de 40 medidas por comparación, durante un mínimo de 8 períodos de muestreo, cubriendo un mínimo de 20 días (por ejemplo, 2 captadores y 20 períodos, 5 captadores y 8 períodos).

2.6.1.5.1 EVALUACION DE LOS DATOS DEL ENSAYO DE CAMPO

Para la posterior evaluación de los ensayos de campo, los datos de campo deben incluir una serie de criterios, tales como:

- Conversión de los resultados de medida a condiciones de referencia.
- Adecuidad del conjunto de datos. De todos los datos, al menos el 20 % de los resultados debe ser mayor o igual que el umbral de evaluación superior especificado en las Directivas.
- Cálculo de las características de funcionamiento, incluyendo:
Incertidumbre entre captador /instrumento.

- Comparación con el método de referencia.
- Cálculo de la incertidumbre combinada del método candidato.
- Cálculo de la incertidumbre expandida del método candidato.

2.6.1.5.2 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO DE CAMPO

Se compara la incertidumbre expandida con la incertidumbre expandida relativa obtenida del programa de ensayo de laboratorio y la de los OCD.

Hay tres posibles casos:

- Si la de campo es inferior o igual a la de laboratorio, el método candidato se acepta como equivalente al método de referencia,
- Si la de campo es superior a la de laboratorio pero inferior o igual a los OCD, el método candidato se acepta condicionalmente. Antes de la aceptación final, debería revisarse la evaluación de incertidumbre de los ensayos de laboratorio, de manera que ocurriese la situación anterior.
- Si la incertidumbre de campo es mayor que los OCD, el método candidato no se acepta como método equivalente.

2.6.2 PROGRAMA DE ENSAYO 2 - MÉTODOS AUTOMÁTICOS PARA GASES

2.6.2.1 CAMPO DE APLICACIÓN

Aplica a los Sistemas Automáticos de Medida (SAM) de SO₂, NO y NO₂, O₃, CO y benceno.

2.6.2.2 COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE A INCLUIR EN LA INCERTIDUMBRE TÍPICA COMBINADA DE MEDIDA

- Repetibilidad de cero
- Repetibilidad al 70-80 % de la concentración certificada
- Incertidumbre entre instrumentos
- Falta de ajuste (linealidad)
- Diferencia entre las respuestas cuando el gas de ensayo se introduce por el puerto de muestra y de calibración
- Efecto de fluctuaciones a corto plazo en la concentración
- Sensibilidad cruzada a sustancias interferentes
- Variación en la presión de la muestra
- Variación en la temperatura de la muestra
- Variación en la temperatura del aire que rodea al analizador
- Variación en el voltaje
- Eficiencia del convertidor de NO_2
- Comparación con el método de referencia
- Deriva de cero a largo plazo
- Deriva de rango a largo plazo

2.6.2.3 ENSAYOS DE LABORATORIO

Los ensayos de laboratorio se realizan, en principio, sobre el rango de concentraciones especificadas en las normas EN para el método de referencia. Si se juzga necesario por los Estados Miembros puede seleccionarse un rango de certificación más restrictivo.

Las características de funcionamiento a ensayar en el laboratorio son:

- Tiempo de respuesta
- Deriva a corto plazo
- Repetibilidad de la medida continua del método candidato
- Efecto memoria y repetibilidad de los métodos candidatos que capten las muestras en sorbentes antes del análisis
- Falta de ajuste (linealidad)

- Diferencias entre los puertos de muestra y calibración
- Efectos de fluctuaciones a corto plazo de la concentración (ensayo del promedio)
- Variación de la presión del gas de muestra
- Variación de la temperatura del gas de muestra
- Variación de la temperatura de alrededor
- Variación del suministro del voltaje
- Sensibilidad cruzada a sustancias interferentes
- Eficiencia del convertidor de NO_2

A partir de estas variables con sus incertidumbres asociadas, se calcula la incertidumbre combinada y la correspondiente incertidumbre expandida.

2.6.2.4 ENSAYOS DE CAMPO

En el ensayo de campo, se ensayan dos métodos candidatos del mismo tipo para determinar la disponibilidad (período de operación desatendida), incertidumbre entre instrumentos y deriva a largo plazo. Los dos equipos funcionan en paralelo y en el mismo emplazamiento de medida.

Los emplazamientos del ensayo deben ser representativos de condiciones habituales, incluyendo posibles episodios de concentraciones altas. Debe realizarse un mínimo de 4 comparaciones, teniendo en cuenta las siguientes variables:

- Composición del aire, particularmente concentraciones altas y bajas de los compuestos medidos y potenciales interferentes;
- Temperatura y humedad del aire (altas y bajas) para cubrir cualquier efecto sobre la eficiencia del muestreo o eficiencia de desorción;
- Velocidad del viento (alta y baja) para cubrir cualquier dependencia del funcionamiento del captador debida a desviaciones del comportamiento ideal.

Cada comparación debe cubrir un mínimo de un mes de medida ininterrumpida, durante el cual deben recogerse medidas horarias.

2.6.2.4.1 EVALUACIÓN DE LOS DATOS RECOGIDOS

De todos los datos recogidos, al menos el 20 % de los resultados debe ser mayor o igual que el umbral de evaluación superior especificado en las Directivas.

Se deben evaluar las características de funcionamiento, incluyendo:

- Incertidumbre entre instrumentos;
- Comparación con el método de referencia;
- Deriva a largo plazo;
- Período de operación desatendida;
- Período de disponibilidad del analizador.

Se debe realizar el cálculo de la incertidumbre combinada de campo a asignar al método candidato, a partir de las incertidumbres anteriores y posteriormente calcular la incertidumbre expandida del mismo.

2.6.2.5 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

Se comparan las incertidumbres de laboratorio y de campo con la incertidumbre de los OCD.

Pueden ocurrir tres situaciones:

- Si las incertidumbres expandidas de laboratorio y de campo son inferiores o iguales a la del OCD: el método candidato se acepta como equivalente al método de referencia;
- Si la incertidumbre expandida de laboratorio es inferior o igual a la del OCD, pero la de campo es mayor que la del OCD: el método candidato se acepta condicionalmente. Antes de su aceptación final debería reevaluarse la incertidumbre de laboratorio e intentar que suceda la situación anterior;
- Si la incertidumbre de laboratorio es mayor que la del OCD: el método candidato no se acepta como método equivalente.

2.6.3 PROGRAMA DE ENSAYO 3 - MÉTODOS PARA PARTÍCULAS

2.6.3.1 CAMPO DE APLICACIÓN

Aplica a métodos manuales o automáticos de partículas. Por ejemplo:

- Cabezales alternativos
- Métodos automáticos (radiación beta o microbalanza oscilante)
- Métodos ópticos

Los ensayos de equivalencia se realizan normalmente en dos partes: un ensayo de laboratorio para evaluar las contribuciones de las diferentes fuentes de incertidumbre a la incertidumbre de medida y un ensayo de campo en el cual el método candidato se ensaya frente al método de referencia.

2.6.3.2 PROGRAMA DE ENSAYO DE LABORATORIO

El programa de ensayo de laboratorio es pertinente para las siguientes modificaciones del método de referencia:

- Aplicación de intercambiadores automáticos de filtros que conducen a condiciones de almacenamiento de filtros que se desvían de las especificadas en los métodos de referencia. Deben recogerse un mínimo de 40 muestras en las condiciones peores del emplazamiento de medida. Debe reflejar las temperaturas de almacenamiento más desfavorables y el máximo período de almacenamiento.

Estas muestras deben pesarse de acuerdo con el método de referencia, exponerse posteriormente a las peores condiciones de tiempo y temperatura en una cabina de temperatura controlada y volverse a pesar de acuerdo con el método de referencia. A partir de aquí se calcula la incertidumbre debido a la pérdida debida al almacenamiento.

- Utilización de diferentes condiciones de pesada. Debe evaluarse para filtros blancos y muestras. Debe ensayarse un mínimo de 5 filtros blancos, de al menos 2 lotes diferentes para cada tipo de filtro a utilizar. Debe establecerse el cambio de masa de los filtros entre los extremos, por ejemplo límites de alta temperatura y alta humedad relativa y baja temperatura y humedad relativa. Se calcula la incertidumbre debida al cambio de masa. El número mínimo de

muestras debe ser 40, que se pesan en las condiciones del método de referencia y de acuerdo con el método candidato.

2.6.3.3 PROGRAMA DE ENSAYO DE CAMPO

Se realizan ensayos de campo para determinar la:

- Comparabilidad entre el método candidato y el método de referencia;
- Incertidumbre entre captador/instrumento del método candidato, mediante la utilización de dos captadores o instrumentos.

Los emplazamientos del ensayo deben ser representativos de condiciones habituales, incluyendo posibles episodios de concentraciones altas. Debe realizarse un mínimo de 4 comparaciones, teniendo en cuenta las siguientes variables:

- Composición de la fracción de partículas, principalmente fracciones de partículas semivolátiles para cubrir el máximo impacto de pérdidas de semivolátiles;
- Temperatura y humedad del aire (altas y bajas) para cubrir cualquier pérdida de partículas semivolátiles durante el proceso del muestreo;
- Velocidad del viento (alta y baja) para cubrir cualquier dependencia del funcionamiento del cabezal debido a desviaciones del comportamiento ideal, producidas por el diseño mecánico o desviaciones del caudal de muestreo asignado.

Deben recogerse un mínimo de 40 resultados de medida, cada una de 24 horas.

2.6.3.3.1 EVALUACIÓN DE LOS DATOS RECOGIDOS

Al menos el 20 % de los resultados deben ser superiores o iguales al umbral de evaluación superior de la Directiva.

Se deben evaluar las siguientes características de funcionamiento:

- Incertidumbre entre captador/instrumento;
- Comparación con el método de referencia;
- Cálculo de la incertidumbre combinada a asignar al método candidato;
- Cálculo de la incertidumbre expandida del método candidato.

2.6.3.3.2 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CAMPO

Se compara la incertidumbre resultante más alta con la incertidumbre expandida relativa de los OCD:

- Si la incertidumbre expandida del método candidato es menor o igual al OCD, el método candidato se acepta como equivalente al de referencia;
- Si la incertidumbre expandida del método candidato es mayor que el OCD, el método candidato no se acepta como método equivalente.

2.6.3.4 APLICACIÓN DE FACTORES DE CORRECCIÓN O TÉRMINOS

Cuando ocurre la situación segunda del apartado anterior, se permite aplicar un factor de corrección o término resultante de la ecuación de regresión obtenida con el conjunto total de datos. Los valores corregidos obtenidos deben satisfacer los requisitos para el total de datos o subdatos.

Sin embargo, aún cuando el método candidato pase el ensayo de equivalencia, puede aplicarse una corrección, a fin de mejorar la exactitud del método candidato.

En la recta de regresión entre el método candidato y el de referencia pueden ocurrir tres situaciones:

- La pendiente no sea significativamente diferente de 1. En este caso, el valor del término independiente puede utilizarse como un término para corregir todos los valores, mediante resta del valor obtenido con el término independiente;
- La pendiente sea significativamente diferente de 1, y el término independiente no es significativamente diferente de cero. En este caso, el valor del término independiente puede

utilizarse como un término para corregir todos los valores, mediante cociente entre el valor obtenido y la pendiente.

- La pendiente sea significativamente diferente de 1, y el término independiente sea significativamente diferente de cero. En este caso el valor corregido es el obtenido menos el término independiente dividido por la pendiente.

Con los valores corregidos se calcula una nueva recta y la incertidumbre expandida corregida del método candidato y se sigue todo el proceso de comparación con los OCD.

2.6.3.5 CONTROL Y GARANTÍA DE CALIDAD EN CONTINUO DE LOS MÉTODOS EQUIVALENTES

Como los ensayos de equivalencias en campo se realizan en un rango limitado de composición de partículas, que pueden no ser representativas de las condiciones reales, es necesario realizar comparaciones periódicas en el emplazamiento entre el método de referencia y el equivalente cuando se considere que la composición de partículas no es la misma que la de los ensayos de equivalencia.

2.6.4 PROGRAMA DE ENSAYO 4 - ESPECIACIÓN EN PARTÍCULAS

2.6.4.1 CAMPO DE APLICACIÓN

Este ensayo aplica a especiación en partículas, fundamentalmente para metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Por ejemplo:

- Técnica analítica alternativa por ICP-OES para determinación de metales;
- Electroforesis capilar para la medida de benzo-a-pireno.

Los ensayos de equivalencia han de realizarse en dos partes: Ensayo de laboratorio, en el cual se evalúan las contribuciones de las diferentes fuentes de incertidumbre y ensayo de campo en el cual se enfrenta el método candidato y el de referencia.

2.6.4.2 PROGRAMA DE ENSAYO DE LABORATORIO

En el programa de ensayo de laboratorio se consideran y evalúan las siguientes fuentes de incertidumbre:

a) Masa de compuesto en la muestra

- Estabilidad del compuesto
- Eficiencia de extracción/desorción
- Masa de compuesto en patrones de calibración
- Factores de respuesta
 - ≠ Linealidad
 - ≠ Repetibilidad analítica
 - ≠ Deriva entre calibraciones
- Selectividad

b) Masa de compuesto en el blanco

Las fuentes de incertidumbre que requieren evaluación dependen de las diferencias entre el método candidato y el de referencia, del siguiente modo:

- Si el método candidato está basado en un principio de medida diferente, se necesita realizar todo el programa de ensayo completo;
- Si el método candidato es una modificación del método de referencia, solo necesita determinarse las fuentes de incertidumbre asociadas a esa modificación. Por ejemplo:
 - ≠ eficiencia de extracción/desorción y selectividad, para disolventes de extracción alternativos;
 - ≠ factores de respuesta y selectividad, para configuraciones analíticas alternativas;

Combinando las incertidumbres se halla la incertidumbre combinada y posteriormente la expandida.

Si la incertidumbre expandida de laboratorio es inferior o igual a la del OCD, el programa de ensayo de campo puede realizarse. De lo contrario el método candidato debe mejorarse.

2.6.4.3 PROGRAMA DE ENSAYO DE CAMPO

Se realizan ensayos de campo para determinar la:

- Comparabilidad entre el método candidato y el método de referencia
- Incertidumbre entre muestras del método candidato, mediante la utilización de muestras replicadas.

Para constituyentes de la materia particulada, el muestreo no es parte del ensayo de equivalencia. Por tanto, pueden utilizarse submuestras de muestras de alto volumen con diferente contenido. En principio 8 o más submuestras pueden obtenerse de una muestra de alto volumen

Para asegurar el funcionamiento adecuado del método de referencia debe analizarse un mínimo de dos muestras aplicando el método de referencia.

El número de muestras replicadas para determinar la incertidumbre entre captadores del método candidato dependerá de si el método candidato va a ser utilizado por más de un laboratorio. Si se va a usar en un solo laboratorio, se necesitan un mínimo de 6 submuestras. Si se usa en más de un laboratorio, cada laboratorio debe analizar un mínimo de dos muestras, utilizando el método candidato.

Los emplazamientos del ensayo deben ser representativos de condiciones habituales, incluyendo posibles episodios de concentraciones altas. Debe realizarse un mínimo de 4 comparaciones, teniendo en cuenta las siguientes variables:

- Composición del aire, particularmente concentraciones altas y bajas de los compuestos medidos y potenciales interferentes;
- Temperatura y humedad del aire (altas y bajas) para cubrir cualquier efecto sobre la eficiencia de extracción.

Para el método candidato deben captarse un mínimo de 20 muestras de alto volumen para dividir en 8 submuestras cada una. Pueden utilizarse alternativamente un mínimo de 160 muestras de un captador de referencia de bajo volumen.

2.6.4.3.1 EVALUACIÓN DE LOS DATOS

Al menos el 20 % de los resultados deben ser superiores o iguales al umbral de evaluación superior de la Directiva.

Se deben evaluar las siguientes características de funcionamiento:

- Incertidumbre entre captador /instrumento
- Comparación con el método de referencia
- Cálculo de la incertidumbre combinada del método candidato
- Cálculo de la incertidumbre expandida del método candidato

2.6.4.3.2 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE ENSAYOS DE CAMPO

Se compara la incertidumbre expandida relativa de campo con la incertidumbre expandida relativa de laboratorio y la de los OCD. Pueden presentarse tres casos:

- Si la incertidumbre de campo es inferior o igual a la incertidumbre de laboratorio, el método candidato se acepta como equivalente;
- Si la incertidumbre de campo es mayor que la de laboratorio, pero inferior o igual al OCD, el método candidato se acepta condicionalmente como equivalente y debe revisarse los ensayos de laboratorio;
- Si la incertidumbre de campo es mayor que el OCD, el método candidato no se acepta como equivalente.

2.7 RECOMENDACIONES A LAS REDES

La utilización de métodos de referencia no es obligatorio, pues tanto las Directivas existentes como la propuesta de Directiva permiten emplear cualquier otro método, si se puede demostrar que genera resultados equivalentes a los de referencia, o en el caso de partículas que guarda una relación coherente con el método de referencia. En este último caso, la propuesta de Directiva indica que los resultados obtenidos con dicho método deberán corregirse para producir resultados equivalentes a los que se habrían obtenido con el método de referencia.

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 este apartado, de demostración de equivalencia.

Por ello, si se utilizan métodos no de referencia, debe existir un informe de demostración de equivalencia, elaborado según las pautas anteriormente indicadas y 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 PM₁₀ los equipos equivalentes tienen que disponer de un informe según lo indicado en la Norma UNE-EN 12341:1999 y registros que evidencien la relación 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.

3 ESTUDIOS DE APROBACIÓN DEL TIPO PARA ANALIZADORES EN CONTINUO

La determinación de la concentración de gases (SO₂, NO_x, CO, O₃ 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.

Este proceso de evaluación (ensayo de aprobación del tipo) de los valores de las características de funcionamiento comprende ensayos de laboratorio y de campo, así como el cálculo de la incertidumbre expandida.

Los ensayos de aprobación del tipo deben realizarse 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.

En la tabla IX se muestran las normas y número de analizadores para los estudios de aprobación del tipo de los analizadores de gases en continuo.

CONTAMINANTE	NORMA	ENSAYOS DE LABORATORIO	ENSAYOS DE CAMPO
Monóxido de carbono (CO)	UNE-EN 14626:2006	Al menos 2 analizadores	2 analizadores durante 3 meses
Dióxido de azufre (SO ₂)	UNE-EN 14212:2006	Al menos 2 analizadores	2 analizadores durante 3 meses
Óxidos de nitrógeno (NO ₂ - NO)	UNE-EN 14211:2006	Al menos 2 analizadores	2 analizadores durante 3 meses
Ozono (O ₃)	UNE-EN 14265:2005	Al menos 2 analizadores	2 analizadores durante 3 meses
Benceno (C ₆ H ₆)	UNE-EN 14662-3:2006	2 analizadores	2 analizadores durante 3 meses

Tabla IX: Número de analizadores requeridos para la realización del estudio de aprobación de tipo para analizadores de CO, SO₂, NO₂, NO, O₃ y Benceno y normas que aplican

3.1 ENSAYO DE LABORATORIO

Durante el ensayo de laboratorio deben determinarse diversas características de funcionamiento.

3.1.1 CARACTERÍSTICAS DE FUNCIONAMIENTO

3.1.1.1 COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD DE LA PRESIÓN DEL GAS DE MUESTRA

Se toman medidas de una concentración entre el 70 % y 80 % del máximo del rango de certificación (en el caso de los óxidos de nitrógeno para NO), primero a una presión absoluta de 80 kPa \pm 0,2 kPa y posteriormente a una presión de 110 kPa \pm 0,2 kPa. Para cada presión, se registran 3 medidas individuales. A partir de estas medidas, se calculan las medias en cada presión. Las medidas a estas presiones, deben estar separadas, al menos, 4 tiempos de respuesta del analizador.

Para benceno deben realizarse medidas independientes con concentraciones en el valor límite y presiones de gas de muestras de 80 kPa y 110 kPa. Deben realizarse, al menos, 4 medidas individuales para cada presión.

La influencia de la presión del gas de muestra se calcula por:

$$b_{gp} = \left| \frac{C_{P1} - C_{P2}}{P_1 - P_2} \right| \quad (1)$$

donde

b_{gp} es la influencia de la presión del gas de muestra, ($\mu\text{mol/mol/kPa}$ para CO y nmol/mol/kPa para el resto de contaminantes);

C_{P1} es la concentración media de las medidas a la presión del gas de muestra P_1 , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes);

C_{P2} es la concentración media de las medidas a la presión del gas de muestra P_2 , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes);

P_1 es la presión del gas de muestra P_1 , (kPa);

P_2 es la presión del gas de muestra P_2 , (kPa).

b_{gp} debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\leq 0,7 \mu\text{mol/mol/kPa}$
- para SO₂: $\leq 3,0 \text{ nmol/mol/kPa}$

- para NO: $\Omega 8,0$ nmol/mol/kPa
- para O₃: $\Omega 2,0$ nmol/mol/kPa
- para Benceno (en el valor de rango) $m \pm 5\%$ /kPa

3.1.1.2 COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD DE LA TEMPERATURA DEL GAS DE MUESTRA

Para la determinación de la dependencia con la temperatura del gas de muestra, se toman medidas de una concentración entre el 70 % y 80 % del máximo del rango de certificación (en el caso de los óxidos de nitrógeno para NO), primero a una temperatura del gas de muestra de $T_1 \mid 0$ °C y posteriormente a una temperatura del gas de muestra de $T_2 \mid 30$ °C. Para cada temperatura, se registran 3 medidas individuales. A partir de estas medidas, se calculan las medias en cada temperatura. La temperatura del gas de muestra, medida en la entrada del analizador, debe mantenerse constante durante al menos 30 min.

No se establece su realización para benceno.

La influencia de la temperatura del gas de muestra se calcula a partir de:

$$b_{gt} \mid \left| \frac{C_{T_2} - C_{T_1}}{T_2 - T_1} \right| \quad (2)$$

donde

b_{gt} es la influencia de la presión del gas de muestra, ($\mu\text{mol/mol/K}$ para CO y nmol/mol/K para el resto de contaminantes);

C_{T_1} es la concentración media de las medidas a la temperatura del gas de muestra T_1 , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes)

C_{T_2} es la concentración media de las medidas a la temperatura del gas de muestra T_2 , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes)

T_1 es la presión del gas de muestra T_1 , (K);

T_2 es la presión del gas de muestra T_2 , (K).

b_{gt} debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\leq 0,3 \mu\text{mol/mol/K}$
- para SO₂: $\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$
- para NO: $\leq 3,0 \text{ nmol/mol/K}$
- para O₃: $\leq 1,0 \text{ nmol/mol/ } ^\circ\text{C}$

3.1.1.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD DE LA TEMPERATURA DEL AIRE DE ALREDEDOR

La influencia de la temperatura del aire de alrededor debe determinarse a las siguientes temperaturas (dentro de las especificaciones del fabricante):

A la temperatura mínima, $T_{\min} \mid 273 \text{ K}$;

A la temperatura de laboratorio, T_l ;

A la temperatura máxima, $T_{\max} \mid 303 \text{ K}$.

Para la realización de estos ensayos es necesaria una cámara climática. Para el ensayo de temperatura del aire de alrededor se toman medidas de una concentración entre el 70 % y 80 % del máximo del rango de certificación (en el caso de óxidos de nitrógeno para NO). Para cada temperatura establecida, después de esperar el tiempo equivalente a una lectura independiente, deben registrarse 3 medidas individuales de cero y rango.

Para cada temperatura, los criterios de tiempo de calentamiento o estabilización serán indicados por el fabricante. En caso de no estar indicados, se recomienda como tiempo de calentamiento o estabilización un tiempo mínimo de 4 horas.

Las medidas deben realizarse según la siguiente secuencia de temperaturas:

$$T_l; T_{\min}; T_l \text{ y } T_l; T_{\max}; T_l$$

En la primera temperatura, T_l , el analizador debe ajustarse en la concentración de cero y rango. Posteriormente, se registran 3 medidas individuales, después de esperar el tiempo equivalente a una lectura independiente para T_l , T_{\min} y T_l . Este procedimiento debe repetirse para la secuencia de temperatura T_l ; T_{\max} y T_l .

La influencia de la temperatura del aire circundante se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$b_{st} \mid \left| \frac{x_T \Delta \frac{x_1}{2} \frac{x_2}{2}}{T \Delta T_l} \right| \quad (3)$$

donde

- b_{st} es la dependencia con la temperatura del aire de alrededor para cero y rango y para T_{\min} o T_{\max} , ($\mu\text{mol/mol/K}$ para CO y nmol/mol/K para el resto de contaminantes),
- x_T es la media de las medidas a T_{\min} o T_{\max} , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),
- x_1 es la primera media de las medidas para T_l justo después de la calibración, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),
- x_2 es la segunda media de las medidas para T_l justo antes de la calibración, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),
- T_l es la temperatura del aire de alrededor en el laboratorio, (K),
- T es la temperatura del aire de alrededor T_{\min} o T_{\max} , (K).

Para el cálculo de la dependencia con la temperatura del aire de alrededor, se toma el valor más alto de los 2 cálculos de la dependencia con la temperatura a T_{\min} o T_{\max} .

b_{st} debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\Omega 0,3 \mu\text{mol/mol/K}$
- para SO_2 : $\Omega 1,0 \text{ nmol/mol/K}$
- para NO: $\Omega 3,0 \text{ nmol/mol/K}$

- para O₃: $\Omega 1,0 \text{ nmol/mol/}^\circ\text{C}$
- para benceno en el valor de rango $m \pm 0,2 \% / K$

3.1.1.4 COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD DEL VOLTAJE ELÉCTRICO

Debe determinarse en los 2 extremos del rango del voltaje especificado, V_{\min} y V_{\max} en la concentración cero y en una concentración aproximada del 70 % al 80 % del máximo del rango de certificación (en el caso de los óxidos de nitrógeno para NO). Deben registrarse 3 medidas individuales en cada nivel de voltaje y concentración.

La dependencia del voltaje se calcula a partir de:

$$b_v \mid \frac{C_{V_2} - C_{V_1}}{V_2 - V_1} \quad (4)$$

donde

b_v es la influencia del voltaje, ($\mu\text{mol/mol/V}$ para CO y nmol/mol/V para el resto de contaminantes),

C_{V_1} es la lectura media de la concentración de las medidas en el voltaje V_1 , ($\mu\text{mol/mol/V}$ para CO y nmol/mol/V para el resto de contaminantes),

C_{V_2} es la lectura media de la concentración de las medidas en el voltaje V_2 , ($\mu\text{mol/mol/V}$ para CO y nmol/mol/V para el resto de contaminantes),

V_1 es el voltaje mínimo V_{\min} , (V), especificado por el fabricante,

V_2 es el voltaje máximo V_{\max} , (V), especificado por el fabricante.

b_v debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\Omega 0,3 \mu\text{mol/mol/V}$
- para SO₂: $\Omega 0,3 \text{ nmol/mol/V}$
- para NO: $\Omega 0,3 \text{ nmol/mol/V}$
- para O₃: $\Omega 0,3 \text{ nmol/mol/V}$
- para benceno en el valor de rango $m \pm 0,2 \% / V$

3.1.1.5 FLUJO DE MUESTRA AL ANALIZADOR

Para todos los contaminantes los especificado por el fabricante.

3.1.2. GASES Y MÉTODOS DE CALIBRACIÓN

Para la determinación de las características de funcionamiento de los analizadores automáticos, deben usarse gases de ensayo trazables a patrones nacionales. Las incertidumbres máximas permitidas para los gases utilizados en los ensayos de laboratorio es del $\pm 3\%$.

En las Tabla X y XI se muestran las especificaciones de pureza para el gas de rango y el cero.

Contaminante	CO Concentración	SO ₂ Concentración	NO y NO ₂ Concentración
CO ₂	< 4 $\mu\text{mol/mol}$	---	< 4 $\mu\text{mol/mol}$
NO	< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol	---
N ₂ O	< 0,5 nmol/mol	---	---
Agua	< 150 $\mu\text{mol/mol}$	< 150 $\mu\text{mol/mol}$	< 150 $\mu\text{mol/mol}$
H ₂ S	---	< 0,1 $\mu\text{mol/mol}$	---
NH ₃	---	< 2 nmol/mol	< 1 nmol/mol
NO ₂	---	< 1 nmol/mol	---
m-xileno	---	< 0,05 nmol/mol	---
xileno	---	---	---
tolueno	---	---	---
O ₃	---	---	< 2 nmol/mol

Tabla X: Especificaciones de pureza del gas de rango para CO, SO₂, NO y NO₂.

Contami-nante	CO Concentración	SO ₂ Concentración	NO, NO ₂ Concentración	O ₃ Concentración
CO ₂	< 4 µmol/mol	---	< 4 µmol/mol	---
NO	< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol	Ω1 nmol/mol	---
N ₂ O	< 0,5 nmol/mol	---	---	---
Agua	< 150 µmol/mol	< 150 µmol/mol	< 150 µmol/mol	< 150 µmol/mol
CO	< 0,1 µmol/mol	---	---	---
H ₂ S	---	< 0,1 µmol/mol	---	---
NH ₃	---	< 2 nmol/mol	< 1 nmol/mol	---
NO ₂	---	< 1 nmol/mol	Ω1 nmol/mol	---
m-xileno	---	< 0,05 nmol/mol	---	---
xileno	---	---	---	< 1 nmol/mol
tolueno	---	---	---	< 1 nmol/mol
SO ₂	---	< 1 nmol/mol	---	---
O ₃	---	---	< 2 nmol/mol	---

Tabla XI.- Especificaciones de pureza del gas cero para CO, SO₂, NO_x y del aire cero y del aire de alimentación del generador de O₃.

Para benceno no se establecen las purezas de los gases de rango ni de cero.

3.1.3 TIEMPO DE RESPUESTA

Para el cálculo del tiempo de respuesta del analizador se debe emplear el caudal de muestra especificado por el fabricante. Dicho caudal debe mantenerse constante en ± 1 %.

El tiempo de respuesta se calcula aplicando al analizador concentraciones desde menos del 20 % a aproximadamente el 80 % del máximo del rango de certificación y viceversa. Para calcular el tiempo de respuesta del analizador (en el caso de los óxidos de nitrógeno se debe calcular el tiempo de respuesta para NO y para NO₂), es necesario el cálculo de la diferencia relativa entre el tiempo de respuesta, correspondiente al tiempo de subida del analizador, y el tiempo de respuesta, correspondiente al tiempo de bajada del analizador. La diferencia relativa del tiempo de respuesta se calcula a partir de:

$$t_d \mid \left| \frac{t_r - 4 t_f}{t_r} \right| \Delta 100\% \quad (5)$$

donde

t_d es la diferencia relativa entre el tiempo de respuesta (subida) y el tiempo de respuesta (bajada), (%);

t_r es el tiempo medio de respuesta (subida) (media de 4 medias) (s);

t_f es el tiempo medio de respuesta (bajada) (media de 4 medias) (s).

t_r debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\Omega 180$ s
- para SO₂: $\Omega 180$ s
- para NO: $\Omega 180$ s
- para NO₂: $\Omega 180$ s
- para O₃: $\Omega 180$ s

t_f debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\Omega 180$ s
- para SO₂: $\Omega 180$ s
- para NO: $\Omega 180$ s
- para NO₂: $\Omega 180$ s
- para O₃: $\Omega 180$ s

t_d debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\Omega 10$ % de diferencia relativa o 10 s, el que sea mayor
- para SO₂: $\Omega 10$ % de diferencia relativa o 10 s, el que sea mayor
- para NO: $\Omega 10$ % de diferencia relativa o 10 s, el que sea mayor
- para NO₂: $\Omega 10$ % de diferencia relativa o 10 s, el que sea mayor
- para O₃: $\Omega 10$ % de diferencia relativa o 10 s, el que sea mayor

No se establece evaluación del tipo de respuesta para benceno

3.1.4 DERIVA A CORTO PLAZO

Posteriormente al periodo de estabilización o calentamiento del analizador, se procede al ajuste del mismo, para el punto cero y el gas de rango (en el caso de los óxidos de nitrógeno para NO). Se espera el tiempo equivalente a una lectura independiente y después se registran 20 medidas individuales para el cero y el gas de rango, calculándose la media para ambos niveles.

El analizador se mantendrá midiendo aire ambiente durante un periodo de 12 h, introduciéndose posteriormente el cero y el gas de rango. Se registran nuevamente 20 medidas individuales, primero en la concentración de cero y posteriormente en la del gas de rango, calculándose la media para ambos niveles.

La deriva a corto plazo para el nivel de cero y gas de rango se calcula por:

$$D_{s,z} = \frac{C_{z,2} - C_{z,1}}{t} \quad (6)$$

donde

$D_{s,z}$ es la deriva del cero en 12 h, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{z,2}$ es la media de las medidas del gas cero al final del periodo de deriva (12 h) ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{z,1}$ es la media de las medidas del gas cero al inicio del periodo de deriva ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

$D_{s,z}$ debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\leq 0,10 \mu\text{mol/mol}$ en 12 h
- para SO_2 : $\leq 2,0 \text{ nmol/mol}$ en 12 h
- para NO: $\leq 2,0 \text{ nmol/mol}$ en 12 h
- para O_3 : $\leq 2,0 \text{ nmol/mol}$ en 12 h

No se establece evaluación de deriva a corto plazo del cero para benceno

$$D_{s,s} = \frac{C_{s,2} - C_{s,1}}{t} \quad (7)$$

donde

$D_{s,s}$ es la deriva del gas de rango en 12 h, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{s,2}$ es la media de las medidas del gas de rango al final del periodo de deriva (12 h) ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{s,1}$ es la media de las medidas del gas de rango al inicio del periodo de deriva ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

$D_{s,s}$ debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: Ω 0,60 $\mu\text{mol/mol}$ en 12 h
- para SO₂: Ω 6,0 nmol/mol en 12 h
- para NO: Ω 6,0 nmol/mol en 12 h
- para O₃: Ω 6,0 nmol/mol en 12 h

Para benceno se establece la realización de la deriva a corto plazo, en 24 h. Para ello, el analizador debe mantenerse en funcionamiento en las condiciones de laboratorio mientras se analiza el gas de rango. Se calcula el valor medio a partir de 4 medidas sucesivas. Después de un período de 24 horas, se repiten las medidas del valor de rango.

El criterio de aceptación del funcionamiento es que sea $< \pm 5 \%$ del valor de rango.

3.1.5 DESVIACIÓN TÍPICA DE REPETIBILIDAD

Posterior al periodo equivalente a una lectura independiente, deben realizarse 20 medidas individuales de la concentración cero y de una concentración de ensayo (c_t), similar al valor límite medio de 8 h para CO, similar al valor límite horario par SO₂ y NO, y similar al valor horario del umbral de alerta para O₃. Posteriormente se calcula la desviación típica de repetibilidad de la concentración de cero y c_t , de acuerdo con:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

donde:

- s_r es la desviación típica de repetibilidad, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de los contaminantes),
- x_i es la medida $i^{\text{ésima}}$, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de los contaminantes),
- \bar{x} es la media de las 20 medidas, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de los contaminantes),
- n es el número de medidas, $n=20$.

La desviación típica de repetibilidad debe calcularse de modo separado para el cero y para la concentración de ensayo c_t .

s_r para el cero debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\leq 1,0 \mu\text{mol/mol}$
- para SO_2 : $\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$
- para NO: $\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$
- para O_3 : $\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$

s_r para la concentración de ensayo c_t debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\leq 3,0 \mu\text{mol/mol}$
- para SO_2 : $\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$
- para NO: $\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$
- para O_3 : $\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$

Para benceno, se establece no la desviación típica de repetibilidad, sino la repetibilidad de 10 medidas individuales sucesivas en el valor límite y en aproximadamente 1/10 del valor límite calculado a partir de la ecuación 8, donde n es 10.

Con ello se calcula la repetibilidad, como:

$$r \mid t_{n-1; 0,05} \notin S_r \quad (9)$$

donde

$t_{n-1; 0,05}$ es el factor t de Student de dos colas para un nivel de confianza de 0,05 , con n-1 grados de libertad (para $n = 10$, $t_{9, 0,05} = 2,262$);

r debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

$< \pm 5 \%$ para el valor límite y $\pm 0,3 \sigma\text{g/m}^3$ para $0,5 \sigma\text{g/m}^3$

3.1.6 FALTA DE AJUSTE

La falta de ajuste del analizador debe ensayarse en el rango entre 0 % y el 95 % del máximo del rango de certificación (en el caso de los óxidos de nitrógeno para NO), usando al menos 6 concentraciones (incluyendo el punto cero). El analizador debe ajustarse a una concentración del 90 % del máximo del rango de certificación. Para cada concentración deben realizarse al menos 5 lecturas individuales. Para benceno deben realizarse seis medidas independientes, para las concentraciones de $0 \sigma\text{g/m}^3$, $5 \sigma\text{g/m}^3$, $15 \sigma\text{g/m}^3$, $25 \sigma\text{g/m}^3$, $35 \sigma\text{g/m}^3$, $45 \sigma\text{g/m}^3$ ($\pm 10 \%$)

La secuencia en la aplicación de las concentraciones será la siguiente: 80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % y 95 %. Después de cada cambio de concentración, debe tenerse en cuenta al menos 4 tiempos de respuesta, antes de realizar la siguiente medida.

Debe calcularse la función de regresión lineal y los residuos relativos.

El mayor valor de los residuos relativos (para concentraciones mayores de cero) se notifica como X_i , y debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\pm 4,0 \%$ del valor medido
- para SO_2 : $\pm 4,0 \%$ del valor medido
- para NO: $\pm 4,0 \%$ del valor medido
- para O_3 : $\pm 4,0 \%$ del valor medido
- para benceno : $\pm 5,0 \%$

El residuo en cero se notifica como $X_{i,z}$, y debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: $\pm 0,20 \mu\text{mol/mol}$

- para SO₂: Ω5,0 nmol/mol
- para NO: Ω5,0 nmol/mol
- para O₃: Ω5,0 nmol/mol

3.1.7 INTERFERENCIAS

Debe ensayarse la respuesta del analizador a ciertos interferentes que puedan estar presentes en el aire ambiente, los cuáles pueden dar una respuesta positiva o negativa. Debe realizarse en ensayo para el cero y una concentración de ensayo c_t similar al valor límite medio de 8h para CO, similar al valor límite horario para SO₂ y NO₂, y similar al valor horario del umbral de alerta para O₃.

La concentración de las mezclas de los gases de ensayo con el interferente debe tener una incertidumbre inferior al 5 % y debe ser trazable a patrones nacionales.

En las Tablas XII, XIII, XIV y XV, se muestran los diferentes interferentes a ensayar, así como sus criterios de funcionamiento para monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y ozono, respectivamente.

Interferentes	Criterios de funcionamiento
H ₂ O con una concentración de 19 mmol/mol	Ω1,0 μmol/mol
CO ₂ con una concentración de 500 μmol/mol	Ω0,5 μmol/mol
NO con una concentración de 1 μmol/mol	Ω0,5 μmol/mol
N ₂ O con una concentración de 50 nmol/mol	Ω0,5 μmol/mol

Tabla XII: Interferentes y criterios de funcionamientos para monóxido de carbono

Interferentes	Criterios de funcionamiento
H ₂ O con una concentración de 19 nmol/mol	Ω10,0 nmol/mol
H ₂ S con una concentración de 200 nmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
NH ₃ con una concentración de 200 nmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
NO con una concentración de 500 nmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
N ₂ O con una concentración de 200 nmol/mol	Ω5,0 nmol/mol

Tabla XIII: Interferentes y criterios de funcionamientos para dióxido de azufre

Interferentes	Criterios de funcionamiento
---------------	-----------------------------

H ₂ O con una concentración de 19 mmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
CO ₂ con una concentración de 500 σmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
O ₃ con una concentración de 200 nmol/mol	Ω2,0 nmol/mol
NH ₃ con una concentración de 200 nmol/mol	Ω5,0 nmol/mol

Tabla XIV: Interferentes y criterios de funcionamientos para óxidos de nitrógeno

Interferentes	Criterios de funcionamiento
H ₂ O con una concentración de 19 mmol/mol	Ω10,0 nmol/mol
Tolueno con una concentración de 0,5 σmol/mol	Ω5,0 nmol/mol
Xileno con una concentración de 0,5 σmol/mol	Ω5,0 nmol/mol

Tabla XV: Interferentes y criterios de funcionamientos para ozono

La influencia de cada interferente debe calcularse por separado. Después de ajustar el analizador para los niveles de cero y de gas rango, se suministrará al mismo una mezcla de gas cero y el interferente objeto de estudio en la concentración indicada en las Tablas XII, XIII, XIV y XV. Con esta mezcla, se realizará una medida independiente seguida de 2 medidas individuales. Este procedimiento se repetirá con la mezcla del interferente objeto de estudio y una concentración del gas, correspondiente a c_t . Para calcular la influencia del interferente sobre el nivel cero y concentración c_t , se emplearán las siguientes ecuaciones:

$$X_{\text{int},z} \mid x_z \quad (10)$$

$$X_{\text{int},c_t} \mid x_{c_t} \quad (11)$$

donde

$X_{\text{int},z}$ es la magnitud de interferencia del interferente en el cero, (μmol/mol para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

x_z es la media de las medidas del gas cero, (μmol/mol para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

X_{int,c_t} es la magnitud de interferencia del interferente en la concentración c_t , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes)

x_{c_t} es la media de las medidas de la concentración c_t , ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

c_t es la concentración del gas aplicado en el nivel del valor límite, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

Los interferentes deben cumplir los criterios establecidos en las tablas XII, XIII, XIV y XV.

Para el analizador de benceno la norma establece la evaluación de la interferencia por ozono, humedad relativa y por compuestos orgánicos.

Para ozono se verifica por adición de aproximadamente $180 \mu\text{g/m}^3$ de ozono en una atmósfera patrón de benceno, en la concentración del gas de rango, siendo el criterio de aceptación de funcionamiento $m \pm 5 \%$.

Para humedad relativa, debe verificarse la influencia de la humedad relativa al 20 % y 80 %, siendo el criterio de aceptación de funcionamiento $m \pm 4 \%$.

Para compuestos orgánicos debe investigarse la posible interferencia, mediante una mezcla de gas de los siguientes compuestos: metilciclopentano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,4-dimetilpentano, tetraclorometano, ciclohexano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3-etilpentano, tricloroetileno y n-heptano, en concentraciones entre $3 \sigma\text{g/m}^3$ y $10 \sigma\text{g/m}^3$ para cada compuesto. El criterio de aceptación del funcionamiento es $m \pm 5\%$.

3.1.8 ENSAYO DEL PROMEDIO

El ensayo del promedio da una medida de la incertidumbre de los valores promediados causada por las variaciones de la concentración a corto plazo en el aire muestreado, inferior a la escala del tiempo del proceso de medida en el analizador. Para la determinación del efecto del promedio, se aplica una concentración del gas que varía escalonadamente entre el cero y la concentración del gas de rango (70 % al 80 % del máximo del rango de certificación).

Para NO_x se aplica una concentración de NO₂ aproximadamente 2 veces el valor límite horario y una concentración escalonada de NO entre cero y 600 nmol/mol.

El periodo de tiempo de la concentración constante del gas (t_c) debe ser al menos igual al periodo necesario para obtener 4 lecturas independientes. El periodo de tiempo de la concentración variante (t_v) del gas debe ser al menos igual al periodo necesario para obtener 4 lecturas independientes. El periodo de tiempo para la concentración del gas (t_{gas}) debe ser de 45 s, seguida por un periodo (t_{cero}) de 45 s de la concentración de cero.

El efecto del promedio (X_{av}) se calcula por:

$$X_{av} = \frac{C_{const}^{av} + 4 C_{var}^{av}}{C_{const}^{av}} \Delta 100\% \quad (12)$$

donde

X_{av} es el efecto del promedio (%),

C_{const}^{av} es la media de al menos 4 medidas independientes durante el periodo de concentración constante (t_c), (μmol/mol para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

C_{var}^{av} es la media de al menos 4 medidas independientes durante el periodo de concentración variante (t_v), (μmol/mol para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

X_{av} debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento:

- para CO: Ω7,0 % del valor medido
- para SO₂: Ω7,0 % del valor medido
- para NO_x: Ω7,0 % del valor medido
- para O₃: Ω7,0 % del valor medido

No se establece para benceno.

3.1.9 DIFERENCIA ENTRE EL PUERTO MUESTRA/ CALIBRACIÓN

Si el analizador tiene diferentes puertos para introducción del gas de muestra, y gas de calibración, debe ensayarse la respuesta del analizador al introducir un gas a través del puerto de muestra o de calibración. El ensayo se debe realizar introduciendo en el analizador a través del puerto de muestra un gas de ensayo con una concentración del 70 % al 80 % del máximo del rango de certificación. El ensayo debe constar de una lectura independiente seguida de 2 medidas individuales. Después de un periodo de al menos 4 veces el tiempo de respuesta, el ensayo debe repetirse usando el puerto de calibración. La diferencia se calcula por:

$$D_{SC} = \frac{x_s - x_c}{c_t} \Delta 100\% \quad (13)$$

donde

D_{SC} es la diferencia entre el puerto muestra/calibración, (%),

x_s es la media de las concentraciones medidas usando el puerto de muestra, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

x_c es la media de las concentraciones medidas usando el puerto de calibración, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

c_t es la concentración del gas de ensayo, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

D_{SC} debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento

para CO : $\leq 1,0$ %.

para SO₂ : $\leq 1,0$ %.

para NO : $\leq 1,0$ %.

para O₃ : $\leq 1,0$ %.

No se establece para benceno la determinación de la diferencia entre el puerto muestra y calibración.

3.1.10 EFECTO MEMORIA

Para benceno se estudia el efecto memoria durante el ensayo de linealidad. Se verifica la influencia de un efecto memoria causado por la retención del benceno en el sistema de medida debido a materiales inapropiados o a un gran volumen muerto.

El segundo análisis de aire cero que sigue inmediatamente al análisis de la concentración más alta de benceno requerido por el ensayo de linealidad, no debe exceder una concentración de benceno medida del 10 % del valor límite ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.1.11 ENSAYO DE LA EFICIENCIA DEL CONVERTIDOR PARA NO₂

Se determina la eficiencia del convertidor mediante medidas de cantidades calculadas de NO₂. Puede conseguirse por medio de titulación en fase gaseosa de NO a NO₂ con ozono.

El ensayo debe realizarse a dos niveles de concentración: alrededor del 50 % y alrededor del 95 % del máximo del rango de certificación de NO₂.

El analizador de NOx debe calibrarse en el canal de NO y NOx con una concentración de alrededor del 70 % al 80 % del máximo del rango de certificación de NO. Deben ajustarse ambos canales para leer el mismo valor y deben registrarse los valores.

Debe suministrarse una cantidad conocida de alrededor del 50 % del máximo del rango de certificación de NO al analizador hasta conseguir una señal de salida estable. Este periodo de estabilización debe ser al menos cuatro veces el tiempo de respuesta del analizador. Se toman cuatro medidas individuales en el canal de NO y NOx. El NO entonces reaccionará con O₃ para producir la concentración requerida de NO₂. Esta mezcla con una concentración constante de NOx debe suministrarse al analizador hasta que se consiga una señal de salida estable. Este periodo de estabilización debe ser al menos cuatro veces el tiempo de respuesta del analizador. El residuo de NO después de la titulación en fase gaseosa debe ser del 10 % al 20 % de la concentración de NO original. Se toman entonces cuatro medidas individuales en el canal de NO y de NOx. El suministro de O₃ debe cortarse y alimentar el analizador con NO solo hasta que se consiga una señal de salida estable. Este período de estabilización debe ser al menos cuatro veces el tiempo de respuesta del

analizador. Después, se comprueba si la media de las cuatro medidas individuales en el canal de NO y NO_x, es igual dentro del 1 % a los valores originales.

Se calcula la eficiencia del convertidor de acuerdo con:

$$E_{\text{conv}} = \left[\frac{(\text{NO}_x)_i - (\text{NO}_x)_f}{(\text{NO}_x)_i} \right] \Delta 100 \% \quad (14)$$

donde

E_{conv} es la eficiencia del convertidor en %;

$(\text{NO}_x)_i$ es la media de las cuatro medidas individuales en el canal de NO_x para la concentración de NO_x inicial;

$(\text{NO}_x)_f$ es la media de las cuatro medidas individuales en el canal de NO_x para la concentración de NO_x resultante después de aplicar O₃;

$(\text{NO})_i$ es la media de las cuatro medidas individuales en el canal de NO para la concentración inicial de NO;

$(\text{NO})_f$ es la media de las cuatro medidas individuales en el canal de NO para la concentración resultante de NO después de aplicar O₃;

Debe informarse el valor más bajo de las dos eficiencias del convertidor.

E_{conv} debe cumplir el criterio de funcionamiento de $\geq 98 \%$

3.2 ENSAYOS DE CAMPO

Debe realizarse por un organismo designado. 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.

3.2.1 SELECCIÓN DE UNA ESTACIÓN DE MEDIDA

Se realiza en base a los siguientes criterios generales:

- Localización: Estación orientada al tráfico (4 m a 5 m del bordillo).
- Infraestructura de la estación de medida:
 - Suficiente capacidad del distribuidor de muestreo;
 - Espacio suficiente para la colocación de los 2 analizadores;
 - Control y registro de la temperatura de alrededor, controlada a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (para benceno no se establece valor);
 - Voltaje eléctrico estable.
- Otros aspectos: Presencia de infraestructuras telemática/telefónica para el control remoto de los analizadores,
- Accesibilidad

Además se establecen unos requisitos operacionales, tales como:

Después de la instalación en la estación de medida, debe ensayarse el funcionamiento adecuado de los analizadores. Esto comprende verificaciones de las conexiones, flujos de gas de muestra, transmisión de datos y otros aspectos.

Después, debe verificarse los factores de respuesta con una mezcla de gas de rango entre el 70 % y el 90 % de máximo del rango de certificación.

Durante un período de 3 meses debe realizarse un seguimiento de los requisitos de mantenimiento establecidos por el fabricante del analizador.

Deben realizarse al menos cada dos días, medidas con gases de rango durante los primeros 14 días (gas de rango 70 % - 90 % de máximo del rango de certificación) y cada dos semanas después medidas con gases cero y rango. Para ello debe realizarse una medida independiente seguida de cuatro medidas individuales.

Durante el ensayo de campo no debe hacerse ningún ajuste de cero y rango al analizador. Los datos de medida sólo deben corregirse numéricamente, asumiendo una deriva lineal desde la última verificación de cero y rango.

3.2.2 PARÁMETROS

3.2.2.1 DERIVA A LARGO PLAZO

Posterior a cada calibración quincenal, debe calcularse la deriva de los 2 analizadores para el nivel del cero y del gas de rango. Si se excede uno o los dos criterios de deriva de cero y de gas de rango, entonces el “periodo de operación desatendida” será igual al número de semanas hasta la observación de la infracción menos 2 semanas.

Al inicio del periodo de deriva se registran cinco medidas individuales de cero y de gas de rango. La deriva para el nivel de cero a largo plazo se calcula por:

$$D_{l,z} = \frac{C_{z,2} - C_{z,1}}{4} \quad (14)$$

donde

$D_{l,z}$ es la deriva del cero, ($\mu\text{mol}/\text{mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{z,1}$ es la concentración media de las medidas de cero al inicio del periodo de deriva, ($\mu\text{mol}/\text{mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{z,2}$ es la concentración media de las medidas de cero al final del periodo de deriva, ($\mu\text{mol}/\text{mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

$D_{l,z}$ debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento

para CO: $\leq 0,5 \mu\text{mol}/\text{mol}$.

para SO₂: $\leq 5,0 \text{ nmol}/\text{mol}$.

para NO: $\leq 5,0 \text{ nmol}/\text{mol}$.

para O₃: $\leq 5,0 \text{ nmol}/\text{mol}$.

Para benceno no se establece deriva a largo plazo del cero.

La deriva para el nivel de gas de rango a largo plazo se calcula por:

$$D_{l,s} \leq \frac{|C_{s,2} - C_{s,1}|}{C_{s,1}} \Delta 100\% \quad (15)$$

donde

$D_{l,s}$ es la deriva de la concentración de rango, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{s,1}$ es la concentración media de las medidas del nivel de rango al inicio del periodo de deriva, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$C_{s,2}$ es la concentración media de las medidas del nivel de rango al final del periodo de deriva, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$D_{l,s}$ debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento

para CO: $\leq 5,0$ % del máximo del rango de certificación

para SO_2 : $\leq 5,0$ % del máximo del rango de certificación

para NO: $\leq 5,0$ % del máximo del rango de certificación

para O_3 : $\leq 5,0$ % del máximo del rango de certificación.

Para benceno, la deriva a largo plazo se evalúa a partir de la media de 4 medidas independientes de la concentración de rango, en intervalos de 14 días, mediante la siguiente ecuación:

$$d_{14d} \leq \frac{|\bar{C}_n - \bar{C}_{n41}|}{\bar{C}_n} \Delta 100 \% \quad (16)$$

donde

d_{14d} es la deriva de la concentración de rango, como porcentaje;

\bar{C}_n es la media de los 4 análisis al inicio del periodo de deriva;

\bar{C}_{n41} es la media de los 4 análisis al final del periodo de deriva, (14 días);

El mayor valor d_{14d} en el periodo de ensayo debe ser $< \pm 10$ %

3.2.2.2 DESVIACIÓN TÍPICA DE REPRODUCIBILIDAD EN CONDICIONES DE CAMPO

La desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo se calcula a partir de datos medidos promediados horarios durante el periodo de 3 meses.

La diferencia para cada medida en paralelo se calcula por:

$$d_{f,i} = |x_{1,f} - x_{2,f}| \quad (17)$$

donde

$d_{f,i}$ es la diferencia de una medida i -ésima paralela, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$x_{1,f}$ es el resultado de medida i -ésima del analizador 1, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes),

$x_{2,f}$ es el resultado de medida i -ésima del analizador 2 al mismo tiempo que la medida del analizador 1, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

La desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo se calcula por:

$$s_{r,f} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{f,i}^2}{2n}} \quad (18)$$

donde

$s_{r,f}$ es la desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo, (%),

n es el número de medidas paralelas,

av es el valor medio durante el ensayo de campo, ($\mu\text{mol/mol}$ para CO y nmol/mol para el resto de contaminantes).

$s_{r,f}$ debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento

para CO: $\Omega 5,0$ % de la media de un periodo de 3 meses

para SO₂: $\Omega 5,0$ % de la media de un periodo de 3 meses

para NO₂: $\Omega 5,0$ % de la media de un periodo de 3 meses

para O₃: $\Omega 5,0$ % de la media de un periodo de 3 meses

Para benceno, la desviación típica de la reproducibilidad se calcula a partir de datos de medida en paralelo obtenidos durante el ensayo de campo, siendo el criterio de aceptación de funcionamiento $m \pm 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$

3.2.2.3 PERIODO DE OPERACIÓN DESATENDIDA

Corresponde al periodo de tiempo dentro del cual los valores del cero y del gas de rango para las verificaciones de los analizadores automáticos, entran dentro de los criterios de funcionamiento de la deriva a largo plazo. Si el fabricante especifica un período más corto de mantenimiento, entonces este debe tomarse como periodo de operación desatendida. Se recomienda habitualmente un periodo mínimo de operación desatendida de al menos dos semanas.

3.2.2.4 PERIODO DE DISPONIBILIDAD DEL ANALIZADOR

Debe verificarse la correcta operación de los analizadores, al menos cada 14 días. Durante los primeros 14 días, se recomienda realizar una verificación de forma diaria. Estas verificaciones constan de comprobaciones de admisibilidad de los valores medidos.

El periodo de disponibilidad del analizador se calcula por:

$$A_a \geq \frac{t_u}{t_t} \Delta 100\% \quad (19)$$

donde

A_a es la disponibilidad del analizador,

t_u es el periodo total del tiempo con datos de medida validos,

t_i es el periodo del tiempo del ensayo de campo, menos el tiempo de calibración, acondicionamiento y mantenimiento.

t_u y t_i deben expresarse en las mismas unidades, por ejemplo: Horas.

A_a debe cumplir el siguiente criterio de funcionamiento

para CO: > 90 %

para SO₂: > 90 %

para NO: > 90 %

para O₃: > 90 %

para benceno: > 90 %

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 debe cumplir los criterios de funcionamiento establecidos para monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono y benceno
- La incertidumbre expandida calculada a partir de las incertidumbres típicas obtenidas durante los ensayos de laboratorio debe 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 valor de cada característica individual ensayada en campo debe cumplir los criterios de funcionamiento establecidos para monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono y benceno.
- La incertidumbre expandida calculada a partir de las incertidumbres típicas obtenidas durante los ensayos de laboratorio y campo cumple 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 Directiva²⁶⁾ 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.

Se establece en la propuesta de Directiva que las autoridades y los organismos competentes designados de conformidad con el artículo 3, aceptarán los informes de ensayo elaborados en otros Estados Miembros por laboratorios acreditados, según la Norma UNE EN ISO/IEC 17025, para dichos ensayos.

El artículo 3, indica que los Estados Miembros designarán las autoridades y los organismos competentes responsables, entre otras, de las tareas de aprobación de los sistemas de medición (métodos, equipos, redes y laboratorios).

4 CONTROL Y GARANTÍA DE CALIDAD

En los anteriores Seminarios de calidad del aire se ha insistido en la necesidad de tener implantado en las redes de calidad del aire, un sistema de calidad de acuerdo con la Norma UNE EN ISO/IEC 17025:2005.

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:

- Garantizar la trazabilidad de todas las mediciones efectuadas en relación con la evaluación de la calidad del aire ambiente, de conformidad con los requisitos establecidos en la Norma UNE EN ISO/IEC 17025:2005;
- 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, que incluya un mantenimiento periódico dirigido a asegurar la exactitud de los instrumentos de medición;
- Asegurar el establecimiento de un proceso de garantía de calidad/control de la calidad para las actividades de recopilación y comunicación de datos y la participación activa de las instituciones designadas para esa tarea en los programas de garantía de la calidad de la Comunidad;
- Asegurar que los laboratorios nacionales que nombra la autoridad o el organismo competente designado con arreglo al artículo 3 que participen en los ejercicios de intercomparación comunitarios relativos a los contaminantes regulados por la propuesta de Directiva se hallen acreditados con arreglo a la Norma UNE EN ISO 17025 para 2010, de los métodos de referencia. Esos laboratorios participarán en la coordinación, en el territorio de los Estados Miembros, de los programas comunitarios de garantía de calidad, que organizará la Comisión; además, deberán coordinar, a escala nacional, la correcta utilización de los métodos de referencia y la demostración de la equivalencia de los métodos que no sean de referencia.

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

- 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);
- 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 de verificación;
- Establecer criterios de aceptación de verificaciones y de calibraciones;

- Realizar controles internos de calidad y participar en ejercicios de intercomparación.

Para evaluar el estado actual de 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

4.1.1 ANALIZADORES DE GASES

4.1.1.1 SISTEMA DE CALIDAD

CC. AA.	Sistema de calidad	Trazabilidad MR	Métodos validados	Incertidumbre de medida
Andalucía	Si	ENAC, NMI (5 %)	Si (en algunos equipos)	Si SO ₂ : 8,8 % (k=2) NO ₂ : 9,8 % (k=2) CO: 8,7 % (k=2) O ₃ : 9,4 % (k=2) Benceno: 22 % (k=2)
Aragón	No	No	Si	No
Canarias				
Cantabria	No	ENAC (± 5 %)	No	No
Castilla-La Mancha	No			
Castilla y León	No	ENAC (< 5 %)	No	No
Ayto. de Valladolid	Si	ENAC (< 15 %)	Si	Si Variable para cada instrumento cada 14 días y < 15 %
Cataluña	No		Si	Si SO ₂ : 5 % NO ₂ : 7,5 % CO: 3,5% No especifica k
Extremadura	No	No		No
Foral de Navarra	Si (ISO 9000)	ENAC	Si	No
Galicia	No	ENAC (no establece)	No	Si SO ₂ : 7 % (k=2) NO ₂ : 7 % (k=2) CO: 7 % (k=2) O ₃ : 2 % (k=2)
Islas Baleares	No	ENAC	No	No

CC. AA.	Sistema de calidad	Trazabilidad MR	Métodos validados	Incertidumbre de medida
		(< 5 %)		
La Rioja				
Madrid				
País Vasco	Si (para mantenimiento)		Si	Si SO ₂ : +3,7 %; -4,4% (k=2) NO ₂ : +11,8 %; -11,7 % (k=2) CO: +6,7%; -6,5 % (k=2)
Principado de Asturias	No	No	No	No
Región de Murcia				
Valencia	No	-	No	No
EMEP	Si	Verificación ISCIII	Si	Si SO ₂ : 14,9 nmol/mol (k=2) botella ES14 O ₃ : 1,6 % x + 0,6 nmol/mol (k=2)

Tabla XVI.- Sistemas de calidad implantado en las redes de calidad del aire en España

En la tabla XVI se muestran las respuestas a la existencia de implantación en las CC. AA. de un sistema de calidad, a la trazabilidad de los materiales de referencia para análisis de gases, a la utilización de métodos validados y a la incertidumbre de medida de gases en aire ambiente. Como se puede observar cuatro CC. AA. no contestaron y una de ellas, amplió la información a la red de calidad del aire municipal. Se ha incluido también la información facilitada por la red EMEP.

De las quince redes que han facilitado la información, cinco indican que tienen implantado un sistema de calidad, si bien una es sólo para mantenimiento y por tanto, no según Norma UNE EN ISO/IEC 17025 y otra es ISO 9000. De las tres restantes, una de ellas establece como incertidumbre de materiales de referencia la misma que la del método, lo que no es adecuado y otra no da incertidumbre de medida, sino incertidumbre del material de referencia.

Por ello, se puede establecer que 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.

También es de destacar que de las quince redes, sólo cuatro indican incertidumbre del material de referencia y que ocho tienen trazabilidad a patrones nacionales o internacionales. La incertidumbre indicada es adecuada para conseguir los objetivos de calidad de los datos establecidos en la legislación española y Directivas Comunitarias, a excepción de la red que establece como incertidumbre del material de referencia < 15 %.

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, lo cual debe ser un error, pues la validación del método lleva a la estimación de la incertidumbre de medida. También se da el caso contrario, redes sin sistema de calidad implantado y con métodos no validados, que establecen incertidumbre de medida o redes que no indican trazabilidad de los materiales de referencia y con 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, a la vista de la tabla XVI, que las redes:

- a) implantaran un sistema de calidad propio de la red y no del explotador/mantenedor de la misma;
- b) utilizaran 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

En la tabla XVII se muestran las respuestas de las quince redes a si realizaban verificaciones periódicas de los equipos de SO₂ y cuales eran los criterios de aceptación de las mismas. Doce de las quince redes indican que realizan verificaciones, si bien una de ellas no indica cuales son sus criterios de aceptación/rechazo. De las doce que establecen valores, una indica que realiza ajuste, lo cual indica que no realiza verificaciones, pues después de un ajuste debe realizarse una calibración.

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, pues para poder establecer este valor como criterio de aceptación

de verificación de cero, el límite de cuantificación debería ser 1 ppb y la incertidumbre de medida de 1 ppb debería ser < 1 ppb, lo cual difícilmente se consigue en las redes de vigilancia de calidad del aire.

El futuro método de referencia (UNE-EN 14212:2006) establece un criterio de aceptación del cero $\Omega 5$ nmol/mol. A este respecto, sería aconsejable que las redes utilizaran las unidades del Sistema Internacional y sustituyesen ppb por nmol/mol, aunque para facilitar la comprensión a lo largo del texto se utilizan las unidades informadas por las redes.

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, si bien 400 ppb es el valor del gas de rango más usado. Considerando una red urbana, se puede establecer que los valores de gas de rango utilizados están muy alejados de las concentraciones medidas, siendo necesario realizar las verificaciones en concentraciones próximas a las esperadas.

Los criterios de aceptación oscilan entre 3 % y 10 %. El criterio del 3 % es posiblemente muy bajo y el de 10 % muy alto, pues con este último criterio de aceptación de verificaciones, difícilmente se podrán conseguir incertidumbres de medidas iguales o inferiores a los objetivos de calidad de los datos establecidos en la legislación, como así es informado por alguna red. Una red indica un porcentaje del fondo de escala, que no es adecuado como criterio para cualquier gas de rango

El futuro método de referencia establece un criterio de aceptación del gas de rango $\Omega 5,0$ % del valor del gas de rango inicial.

	SO ₂	
	cero	rango
Andalucía	Si (No indica)	Si (No indica)
Aragón	No	No
Canarias	2 ppb	10 % F.E
Cantabria	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Castilla-La Mancha	1 ppb	3 %
Castilla y León	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Ayto. de Valladolid	< 5 ppb	< 10 %

	SO ₂	
	cero	rango
Cataluña	∂ 5 ppb	200 ppb ∂ 15 ppb
Extremadura	No	No
Foral de Navarra	2 ppb	10 % F.E
Galicia	3 ppb	5 %
Islas Baleares	< 2 ppb	< 5 %
La Rioja		
Madrid		
País Vasco	0 Verificación con ajuste	80 % FE
Principado de Asturias	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Región de Murcia		
Valencia	∂ 2 ppb	∂ 5 % (800 ppb)
EMEP	∂ 1 ppb	∂ 10 % (400 ppb)

Tabla XVII.- Criterio de aceptación de verificaciones de SO₂ en las Redes de Calidad del Aire en España

De igual modo en la tabla XVIII se muestran los resultados indicados para NO₂ . Al igual que en la tabla XVII, trece de las quince redes indican que realizan verificaciones, si bien una de ellas no indica cuales son sus criterios de aceptación de verificación y otra, aunque indica verificación realiza ajuste en cero y no da criterios del gas de rango.

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

El futuro método de referencia (UNE-EN 14211:2006) establece un criterio de aceptación de cero ΩLD y de gas de rango Ω5 % del último valor certificado.

NO ₂	
cero	Rango

Andalucía	Si (No indica)	Si (No indica)
Aragón	No	No
Canarias		
Cantabria	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Castilla-La Mancha	2 ppb	3 %
Castilla y León	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Ayto. de Valladolid	< 5 ppb	< 10 %
Cataluña	∂ 5 ppb	200 ppb ∂ 15 ppb
Extremadura	No	No
Foral de Navarra	2 ppb	10 % F.E
Galicia	5 ppb (NO)	6 % (NO)
Islas Baleares	< 2 ppb	< 5 %
La Rioja		
Madrid		
País Vasco	0 verificación con ajuste	80 % FE
Principado de Asturias	∂ 2 ppb	∂ 10 % (400 ppb)
Región de Murcia		
Valencia	∂ 2 ppb	∂ 5 % (800 ppb)
EMEP	∂ 0,75 ppb	∂ 10 % (25 ppb)

Tabla XVIII.- Criterio de aceptación de verificaciones de NO₂ en las Redes de Calidad del Aire en España

En la tabla XIX se muestran las respuestas para CO. Para este gas, once de las quince redes indican que realizan verificaciones, si bien una de ellas no establece criterios de aceptación y otra realiza ajustes, por lo que no se considera verificación. El criterio de aceptación del cero oscila entre 0,1 ppm y 2 ppm. El criterio de 0,1 ppm no es adecuado pues el límite de cuantificación será superior y ese valor será la impureza de CO del aire cero, habiendo también que revisar los que tienen criterios de aceptación de cero como 0,2 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, al igual que se indica para SO₂.

Los criterios de aceptación oscilan entre 1 %, lo que obligará a calibrar muy frecuentemente, pudiendo permitirse valores más altos y 10 %, demasiado alto para cumplir con los OCD de la legislación. 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 $\pm 0,2 \sigma$ mol/mol para cero y $\pm 5,0$ % del valor del gas de rango inicial para el gas de rango.

	CO	
	cero	rango
Andalucía	Si (No indica)	Si (No indica)
Aragón	No	No
Canarias		
Cantabria	$\pm 0,2$ ppm	± 10 % (7 ppm)
Castilla-La Mancha	0,2 ppm	1 %
Castilla y León	± 2 ppm	± 10 % (7 ppm)
Ayto. de Valladolid		
Cataluña	$\pm 0,5$ ppm	40 ppm ± 3 ppm
Extremadura	No	No
Foral de Navarra	0,3 ppm	10 % F.E
Galicia	0,5 ppm	6 %
Islas Baleares	$< 0,1$ ppm	< 5 %
La Rioja		
Madrid		
País Vasco	0 (verificación con ajuste)	80 % FE
Principado de Asturias	± 2 ppm	± 10 % (7 ppm)
Región de Murcia		
Valencia	± 2 ppm	± 5 % (35,5 ppm)
EMEP		

Tabla XIX.- Criterio de aceptación de verificaciones de CO en las Redes de Calidad del Aire en España

En la tabla XX se muestran las respuestas dadas a la verificación de cero y gas de rango de O₃. De las doce redes que indican que realizan verificaciones, una no refleja los criterios de aceptación y otra no realiza verificaciones, al proceder a ajustar. 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 método de referencia (UNE-EN 14625:2005) establece los siguientes criterios: < 5 nmol/mol para cero y Ω 5,0 % del valor inicial de rango para el gas de rango.

	O ₃	
	cero	rango
Andalucía	Si (No indica)	Si (No indica)
Aragón	No	No
Canarias		
Cantabria	∂ 2 ppb	∂ 10 % (200 ppb)
Castilla-La Mancha	1 ppb	3 %
Castilla y León	∂ 2 ppb	∂ 10 % (200 ppb)
Ayto. de Valladolid		
Cataluña	∂ 5 ppb	200 ppb ∂ 15 ppb
Extremadura	No	No
Foral de Navarra	2 ppb	10 % F.E
Galicia	3 ppb	5 %
Islas Baleares	< 3 ppb	< 5 %
La Rioja		
Madrid		
País Vasco	0 verificación con ajuste	80 % FE
Principado de Asturias	∂ 2 ppb	∂ 10 % (200 ppb)
Región de Murcia		
Valencia	∂ 2 ppb	∂ 5 % (400 ppb)
EMEP	∂ 2 ppb	∂ 2 % (200 ppb)

Tabla XX.- Criterio de aceptación de verificaciones de O₃ en las Redes de Calidad del Aire en España

Para benceno, cuatro redes indican verificación (tabla XXI), 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 % de fondo de escala. El método de referencia automático (UNE-EN 14662-3:2006) establece como criterio de aceptación de cero Ω 0,5 σ g/m³.

	Benceno	
	cero	rango
Andalucía	Si (No indica)	Si (No indica)
Aragón		
Canarias		
Cantabria		
Castilla-La Mancha	0,5 ppb	1 %
Castilla y León Ayuntamiento de Valladolid		
Cataluña		
Extremadura		
Foral de Navarra		10 % F.E
Galicia		
Islas Baleares	< 0,3 ppb	< 5 %
La Rioja		
Madrid		
País Vasco		
Principado de Asturias		
Región de Murcia		
Valencia		

Tabla XXI.- Criterio de aceptación de verificaciones de benceno en las Redes de Calidad del Aire en España

Sería recomendable a la vista de las tablas XVII, XVIII, XIX, XX Y XXI, de verificación de SO₂, NO₂, CO, O₃ y benceno, que las redes:

- no realizaran ajustes en las verificaciones;
- realizaran verificaciones de cero y de una concentración cercana a las concentraciones esperadas y medidas;
- establecieran los siguientes criterios de aceptación de cero:

iguales o inferiores a 5 nmol/mol para SO₂ y O₃ ;

iguales o inferiores al límite de detección para NO_2 ;
iguales o inferiores a $0,2 \sigma \text{mol/mol}$ para CO ;
iguales o inferiores a $0,5 \sigma \text{g/m}^3$ 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 (y el existente para O_3 y CO) debe ser $\Omega 5 \%$ del valor inicial de rango para SO_2 , CO y O_3 y $\Omega 5 \%$ del último valor certificado para NO_2

4.1.1.3 CALIBRACIONES

En lo referente a la calibración, según se muestra en la tabla XXII, sólo tres redes indican criterio de aceptación de calibración, que son:

∂ 10 % (rango de calibración);
 r^2 0,9950 y pendiente entre 0,85 y 1,15;
1%

Mientras que una red indica que no aplica establecer criterios de aceptación de calibración.

Como puede observarse, los criterios son muy diferentes y resalta el hecho de que sólo tres redes hayan contestado a este apartado, cuando la calibración es una operación habitual realizada en las redes de medida de calidad del aire. La calibración realizada con un mínimo de cinco puntos, implica el cálculo de la incertidumbre de calibración y la determinación de la corrección o error de lo medido frente al valor real.

De lo informado por las redes, sólo se considera la corrección en porcentaje o coeficiente de regresión, pero no la incertidumbre de calibración. La determinación de la incertidumbre calibración es esencial para la posterior determinación de la incertidumbre de medida, no pudiéndose calcular esta última sin la de calibración.

Para la calibración de analizadores de gases en aire ambiente, pueden consultarse las referencias siguientes:

- 1 Procedimiento QU-006 para la calibración de analizadores de dióxido de azufre en aire ambiente, del Centro Español de Metrología
- 1 Procedimiento QU-009 para la calibración de analizadores de ozono en aire ambiente, del Centro Español de Metrología

donde se indica la sistemática de calibración y el cálculo de incertidumbre de calibración.

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.

Como ya se indicó en el apartado 1, de métodos de referencia, los nuevos métodos EN 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

	Criterio de calibración	Frecuencia	
		Verificación	Calibración
Andalucía	Si (No indica)	Quincenal	Semestral
Aragón		Mensual	Trimestral
Canarias			
Cantabria	± 10 % (rango de calibración)	Quincenal	Anual
Castilla-La Mancha		Semanal	Trimestral

	Criterio de calibración	Frecuencia	
		Verificación	Calibración
Castilla y León	Anual	Quincenal	2 meses
Ayto de Valladolid		15 días	Anual
Cataluña	No indica	Quincenal	Mensual
Extremadura			
Foral de Navarra	“No aplica”	Mensual	Semestral
Galicia		Quincenal	Anual
Islas Baleares		Semestral (cero) Quincenal (rango)	Semestral
La Rioja			
Madrid			
País Vasco	R^2 0,9950 Pendiente entre 0,85 y 1,15	Tres semanas	6 meses
Principado de Asturias		Quincenal	2 meses
Región de Murcia			
Valencia	1 %	Quincenal	Trimestral
EMEP		15 días	Semestral

Tabla XXII.- Criterio de aceptación de verificaciones de calibración y frecuencia de calibración en las Redes de Calidad del Aire en España

En la tabla XXIII figura la trazabilidad de ozono y la fecha indicada de la última calibración. Todos excepto una CC. AA. tienen trazabilidad al patrón nacional de ozono.

Al comparar esta tabla con las tablas XVI y XX puede intuirse que el certificado de calibración no se utiliza posteriormente para el cálculo de la incertidumbre de medida. Para facilitar tal cálculo se realizó un programa informático que fue entregado a los gestores de redes en septiembre de 2005

CC. AA.	Trazabilidad	
	O ₃	Última calibración

Andalucía	ISCIII	03.2005
Aragón	No	
Canarias		
Cantabria	ISCIII	03.2006
Castilla-La Mancha	ISCIII	06.2005
Castilla y León	ISCIII	09.2005
Ayuntamiento de Valladolid	ISCIII	2005
Cataluña	No	
Extremadura		
Foral de Navarra	ISCIII	05.2006
Galicia	ISCIII	12.2005
Islas Baleares	ISCIII	07.2005
La Rioja		
Madrid		
País Vasco	ISCIII	12.2005
Principado de Asturias	ISCIII	01.2006
Región de Murcia		
Valencia	ISCIII	04.2006
EMEP	ISCIII	03.2006

Tabla XXIII.- Trazabilidad de ozono en las Redes de Calidad del Aire en España

4.1.1.4 GARANTÍA DE CALIDAD. INTERCOMPARACIONES

Lo tratado hasta ahora compete al control de calidad interno de las redes, pero es necesario garantizar la calidad de los datos, mediante controles de calidad externos, para lo cual se debe participar en ejercicios de intercomparación.

La tabla XXIV refleja la participación en intercomparaciones, así como los criterios de evaluación de los mismos y las acciones a tomar. Aunque algunas redes indican intercomparación de ozono con el Instituto de Salud Carlos III, ésta no se realiza.

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.

La guía ISO 43 de ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorio, en la parte 1²⁷⁾ : “Desarrollo y operación de los ensayos de aptitud”, establece tres criterios de evaluación de los resultados de los mismos. Uno es la diferencia entre el resultado obtenido y el valor asignado, (en valor absoluto o relativo).

Otro es el z-score, obtenido como:

$$z \text{ score} = \frac{x - X}{s} \quad (20)$$

donde

s es la desviación típica de los resultados de todos los laboratorios;

x es el valor asignado (en este caso por el organizador);

X es el valor obtenido por el laboratorio (en este caso por la red).

Por último, el índice de compatibilidad, En obtenido como:

$$En = \frac{x - X}{\sqrt{\frac{U_{lab}^2}{2} + U_{ref}^2}} \quad (21)$$

donde

U_{lab} es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio (en este caso, la red);

U_{ref} es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio de referencia.

No todos estos criterios pueden utilizarse en las evaluaciones de todos los ejercicios de intercomparación. Si se dispone de las incertidumbres de los dos laboratorios lo indicado es utilizar el En; si son varios los laboratorios participantes que analizan la misma muestra y por tanto hay desviación típica, se debe utilizar el z-score y si no se dispone de incertidumbre ni de desviación típica de los resultados, se puede utilizar una diferencia relativa.

Los criterios para evaluar las intercomparaciones son:

1 z-score

$\sqrt{z} \leq 2$	Satisfactorio
$2 < \sqrt{z} < 3$	Cuestionable
$z \geq 3$	No satisfactorio

1 En

$\sqrt{En} \leq 1$	Satisfactorio
$\sqrt{En} > 1$	No satisfactorio

En cuanto al error relativo establecido como indicador de evaluación de intercomparaciones, el gestor de la red lo debe de establecer en consonancia con la incertidumbre de medida y los OCD, pero nunca podrá ser igual o superior a los mismos, pues este error debe integrarse en las contribuciones a la incertidumbre de medida. Por tanto, no debe ser nunca $\geq 15\%$.

Tampoco es adecuado un porcentaje del valor límite para evaluar intercomparaciones, para concentraciones inferiores al valor límite ni incluso para esta concentración.

En el informe de ejercicios organizados por el Instituto de Salud Carlos III de gases, se evalúan los resultados según En, debido a que se dispone de las incertidumbres de medida y a que la intercomparación es en estrella y sólo se analiza la muestra por la red y el Instituto de Salud Carlos III. Por lo que para esos ejercicios el criterio de la red debería ser el En.

Cuando el resultado de la intercomparación tras su correspondiente evaluación no es satisfactorio, la red tiene que tomar unas acciones que corrijan esas anomalías, tras detectar la causa de las mismas. Lo más adecuado sería, primero una verificación con materiales de referencia con trazabilidad a patrones nacionales o internacionales (con certificado ENAC o equivalente) y tras ello y a la vista de resultados calibración o reparación y posterior calibración.

CC. AA.	Criterio de intercomparación		Acción a tomar si existen diferencias en ejercicios de intercomparación
Andalucía	SO ₂ , NO, NO ₂ , benceno, CO O ₃ Abello, Air Liquide; Ing As, SIR	z-score < 2 E _n < 1	Abrir no conformidad y buscar causas, repercusiones, acciones correctoras
Aragón	NO, NO ₂	Capacidad técnica y humana para participar	Comunicar a la empresa encargada del mantenimiento
Canarias			
Cantabria	NO, NO ₂ , SO ₂ , CO, O ₃ , benceno	∂ 15 %	Revisión técnica y calibración de los analizadores, revisión de método, materiales de referencia y calibración
Castilla-La Mancha	SO ₂ , NO, NO ₂ , benceno, CO	E _n Ω2 U dentro RD 1073/2002 y RD 1796/2003	Revisión del procedimiento, patrones, equipo de dilución, calibración y equipo de medida
Castilla y León	SO ₂ , NO ₂ , O ₃ , CO, NO	∂ 15 % VL	Verificación adicional de analizadores
Ayun. Valladolid	SO ₂ , NO ₂ , NO	No se indican	Calibración anual anticipada
Cataluña	SO ₂ , NO ₂ , CO, NO	Igual que criterios de verificaciones	Revisar sistema de captación; banco de dilución; botella; sistema de generación de aire cero y analizador
Extremadura	NO, NO ₂		
Foral de Navarra	Indica que no ha participado		
Galicia	NO, NO ₂ , SO ₂ , CO, O ₃ , benceno	E _n < 1	Revisión procedimiento y sistemática de calibración Revisión equipo intercomparado
Islas Baleares	NO _x , SO ₂ , CO, benceno	Los del ISCIII	Revisión y ajuste de equipos; se valora la corrección de valores anteriores
La Rioja			
Madrid			
País Vasco	SO ₂ , NO ₂ , O ₃ , CO, NO		Analizar causas, adoptar medidas correctoras y realizar calibraciones hasta mejorar resultados
Principado de Asturias	SO ₂ , NO, NO ₂ , CO, O ₃	∂ 15 % VL	Verificación adicional de analizadores
Región de Murcia			
Valencia	SO ₂ , NO, NO ₂ , CO	∂ 15 % VL	Enviar equipo a la empresa mantenedora para revisión
EMEP	SO ₂ , NO _x , O ₃		

Tabla XXIV.- Criterio de aceptación de intercomparaciones y acciones a tomar en las Redes de Calidad del Aire en España

4.1.2 ANALIZADORES DE PARTÍCULAS

Del mismo modo que se realizó para analizadores de gases, se envió una encuesta para analizadores de partículas, a las diferentes CC. AA.

4.1.2.1 SISTEMAS UTILIZADOS

La tabla XXV muestra los diferentes analizadores de partículas utilizados en las redes de calidad del aire en España. 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 η , microbalanza oscilante y láser, aunque es la absorción de radiación η , la técnica más utilizada.

En cuanto a los cabezales utilizados, hay 7 tipos:

Digitel DPM 10/01/00
PM10 ESE
BGI PM10
BAM 1020
Sierra Andersen (no indica modelo)
R & P MFG (PM10)
Grimm 182

El caudal de operación de los equipos que lo indican es 1 m³/h y en algunos casos se establece tolerancia de caudal, de \pm 5 %.

La distancia del cabezal al suelo oscila entre 3,05 m y 4,7 m. Las distancias mayores de 4 m deberían estar justificadas. En cuanto a la distancia del cabezal al techo de la caseta oscila entre 0,5 m y 2,50 m, considerándose muy corta la distancia de 0,5 m.

CC. AA.	Analizador	Cabezal			
		Marca/modelo	Caudal m ³ /h	Distancia al suelo (m)	Distancia al techo (m)
Andalucía	Eberline (absorción rad η)	Digitel DPM10/01/00	1	3,25-4	1,25-2
	FAG (absorción rad η)	PM10ESM	1	3,25-4	1,25-2
	TEOM (microbalanza oscilante)	-	-	3,25-4	1,25-2
Aragón	No utiliza analizadores				
Canarias					
Cantabria	Met –one(absorción rad η)	BGI PM 10	1 \pm 5 %	3,5 – 4,5	1-2
Castilla-La Mancha	Met –one(absorción rad η)	BAM 1020	1	4,7	2,2
Castilla y León	Met –one(absorción rad η)	BGI PM10	1 \pm 5 %	3,5 – 4	2
Ayuntamiento de Valladolid	Environnement(absorción rad η)	Sierra Andersen (no modelo)		3,50	0,75

CC. AA.	Analizador	Cabezal			
		Marca/modelo	Caudal m ³ /h	Distancia al suelo (m)	Distancia al techo (m)
Cataluña	No utiliza analizadores				
Extremadura	No utiliza analizadores				
Foral de Navarra	FAG (absorción rad η)	FAG	1	3,05	1,00
	Dasibi (absorción rad η)	Dasibi	1	3,35	1,10
	Grimm (láser)	Sin cabezal	1	3,40	1,00
Galicia	No utiliza analizadores				
Islas Baleares	Met – one(absorción rad η)	BAM 1020	1	4	1,3
La Rioja					
Madrid					
País Vasco	EMS (absorción rad η)	Digitel DPM10/01/00	1	3,80	1,30
	FAG (absorción rad η)	Digitel DPM10/01/00	1	3,85	2,50
	TEOM (microbalanza oscilante)	R & P MFG (PM10)	1	4,30	1,80
Principado de Asturias	Dasibi (absorción rad η)	BGI PM10	1 \pm 5 %	3,60	1,55
Región de Murcia					
Valencia	Grimm (láser)	Grimm 182		3,5	0,5
EMEP	No utiliza analizadores				

Tabla XXV.- Analizadores de partículas (fundamento y cabezal) utilizados en las redes de calidad del aire en España.

Un aspecto importante en la determinación de partículas mediante analizadores automáticos es el calentamiento del tubo entre el cabezal y el analizador para eliminar vapor de agua, pero que puede eliminar también partículas semivolátiles. Ocho de las diez redes (tabla XXVI) 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.

Para prevenir cualquier condensación en el filtro, el tubo debe estar ligeramente calentado, según UNE-ISO 10473:2005²⁸⁾ (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.

	Tubo cabezal/analizador		
	Calentamiento	Temperatura	Registro de temperatura
Andalucía	Si Si Si	35 °C-40 °C	Si (en los partes de mantenimiento)
Aragón	No utiliza analizadores		
Canarias			
Cantabria	No		
Castilla-La Mancha	No		
Castilla y León	No		
Ayto de Valladolid	No		
Cataluña	No utiliza analizadores		
Extremadura	No utiliza analizadores		
Foral de Navarra	No No No		
Galicia	No utiliza analizadores		
Islas Baleares	No		
La Rioja			
Madrid			
País Vasco	Si Si Si	45 °C 45 °C 50 °C	Si No Si
Principado de Asturias	No		
Región de Murcia			
Valencia	No		
EMEP	No utiliza analizadores		

Tabla XXVI.- Calentamiento del tubo entre el cabezal y el analizador de partículas en las Redes de Calidad del Aire en España.

4.1.2.2 LIMPIEZA Y ENGRASADO

Como el corte de partículas es dependiente del cabezal y de su mantenimiento, en la tabla XXVII se muestran los mantenimientos, tanto del cabezal como del tubo de conexión entre el cabezal y el analizador. 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, dos redes de las que indican que limpian el cabezal, lo engrasan con vaselina o silicona mientras que las demás no proceden al engrasado. Por similitud a las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006 debería procederse al engrasado, si bien algunos fabricantes no lo indican en sus manuales de instrucciones y siendo necesario por tanto, recabar información sobre los estudios de eficiencia de corte realizados.

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.

CC. AA.	Cabezal			Tubo
	Frecuencia limpieza	Engrasado	Producto	Frecuencia limpieza
Andalucía	Quincenal	Si	Vaselina o silicona	Anual
Aragón	No utiliza analizador			
Canarias				
Cantabria	Mensual	No		Semestral
Castilla-La Mancha	Bimestral	No		Bimestral
Castilla y León	Ω2 meses	No		Ω2 meses
Ayto. de Valladolid	120 días	No		120 días
Cataluña	No utiliza analizador			
Extremadura	No utiliza analizador			
Foral de Navarra	Bimensual	No		Trimestral
	Bimensual	No		Trimestral
	No limpieza	No		Trimestral
Galicia	No utiliza analizador			

CC. AA.	Cabezal			Tubo
	Frecuencia limpieza	Engrasado	Producto	Frecuencia limpieza
Islas Baleares	15 días	No		2 meses
La Rioja				
Madrid				
País Vasco	15 días	Si	Vaselina	Semestral
	15 días	Si	Vaselina	Semestral
	15 días	Si	Vaselina	Semestral
Principado de Asturias	Ω2 meses	No		
Región de Murcia				
Valencia				15 días
EMEP	No utiliza analizador			

Tabla XXVII.- Mantenimiento del cabezal y tubo de los analizadores de partículas en las Redes de Calidad del Aire en España.

4.1.2.3 CALIBRACIÓN DE CAUDAL

En la tabla XXVIII se muestra la calibración de caudal de los analizadores de partículas. 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 se puede observar que algunas redes no realizan calibración en el punto de uso ($1 \text{ m}^3/\text{h}$ equivalente a $16,7 \text{ l/min}$) y una red no indica puntos de calibración.

La calibración de caudal se realiza en laboratorio acreditado sólo en dos redes y en lo referente al criterio de aceptación de la calibración no se indica cual es el criterio (incertidumbre o incertidumbre más corrección) indicando un valor que oscila entre 2 % y 5 %.

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

- Calibren el caudal de aspiración de los analizadores y en el punto de uso, pues el tamaño de corte es dependiente del caudal y del diseño del cabezal. 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, basado en incertidumbre o incertidumbre más corrección, teniendo en cuenta que la corrección tendrá que ser muy pequeña para el funcionamiento adecuado del analizador. Este criterio de aceptación de calibración debería ser $\Omega 2 \%$.

CC. AA.	Calibración de caudal				
	Realización	Frecuencia	Puntos	Laboratorio acreditado	Criterio de aceptación
Andalucía	No				
Aragón	No utiliza analizadores				
Canarias					
Cantabria	Si	Mensual	16,7 l/min	No	$\partial 5 \%$
Castilla-La Mancha	Si	Semestral	0 l/min; 16,7 l/min	No	$< 3 \%$
Castilla y León	Si	2 meses	16,7 l/min	Si	$\partial 5 \%$
Ayto. de Valladolid	Si	Anual		No	
Cataluña	No utiliza analizadores				
Extremadura	No utiliza analizadores				
Foral de Navarra	Si Si Si	Anual Anual Anual	16,7 l/min 16,7 l/min 16,7 l/min	No No No	$\partial 5 \%$ $\partial 5 \%$ $\partial 5 \%$
Galicia	No utiliza analizadores				
Islas Baleares					
La Rioja					
Madrid					
País Vasco	Si Si Si	Semestral Semestral Semestral	1 000 l/h 3 l/min, 13,6 l/min 1 000 l/h	No No No	5 % 5 % 5 %

CC. AA.	Calibración de caudal				
	Realización	Frecuencia	Puntos	Laboratorio acreditado	Criterio de aceptación
Principado de Asturias	Si	2 meses	16,7 l/min	No	± 5 %
Región de Murcia					
Valencia	Si	Anual	0 l/min, 0,2 l/min; 0,6 l/min; 1 l/min; 1,2 l/min	Si	2 %
EMEP	No utiliza analizadores				

Tabla XXVIII.- Calibración de caudal de los analizadores de partículas en las Redes de Calidad del Aire en España.

4.1.2.4 CALIBRACIÓN DE MASA

La tabla XXIX muestra la 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.

En cuanto a los criterios de aceptación de calibraciones, los que indican valores son valores relativos (5 % del fondo de escala, o entre 2,5 % y 5 %), no indicando si el criterio es incertidumbre o incertidumbre más corrección.

Pero, la utilización de galgas no implica una calibración, puesto que las galgas no pueden considerarse como patrones al no tener en la mayoría de los casos estimada su incertidumbre. Por ello las galgas se pueden utilizar para verificaciones, pero no para calibración.

Un método de calibración, definido en la Norma UNE ISO 10473:2005 consiste en determinar gravimétricamente el depósito de materia particulada muestreada. Para ello, se pesan cinco filtros blancos como blancos y se captan las partículas en cinco diferentes concentraciones. Se obtiene así un factor de calibración a partir del análisis de regresión entre las lecturas del analizador y los datos gravimétricos.

Como la respuesta de los analizadores de radiación η depende del tipo de filtro utilizado debe hacerse este estudio para cada tipo de filtro que se use.

Por todo ello se recomienda a las redes, que:

- a) 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 .

CC. AA.	Calibración de masa			
	Realización	Fundamento	Frecuencia	Criterio de aceptación
Andalucía	Si	Galgas	Semestral	5 % fondo de escala
Aragón	No utiliza analizadores			
Canarias				
Cantabria	No	Galgas		Variaciones de factores frente al método de referencia y factores inferiores a la unidad
Castilla-La Mancha	No			
Castilla y León	No			
Ayto. de Valladolid				
Cataluña	No utiliza analizadores			
Extremadura	No utiliza analizadores			
Foral de Navarra	No No No			
Galicia	No utiliza analizadores			
Islas Baleares	Si	Comparación con captador de alto volumen	Anual	No (pendientes)
La Rioja				
Madrid				
País Vasco	Si Si Si	Galgas Filtros pesados Galgas	Semestral Anual Semestral	5 % 2,5 % 5 %
Principado de Asturias	No			

CC. AA.	Calibración de masa			
	Realización	Fundamento	Frecuencia	Criterio de aceptación
Región de Murcia				
Valencia	Si	Verificación de la correlación gravimétrica	Anual	5 %
EMEP	No utiliza analizadores			

Tabla XXIX.- Calibración de masa de los analizadores de partículas en las Redes de Calidad del Aire en España.

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, como se ha visto en el apartado 4.1.2 utilizan analizadores automáticos, se presenta en la tabla XXX los estudios realizados para el cálculo de los factores de corrección en diferentes CC. AA.

La Comisión Europea publicó el 13 de marzo de 2001 el informe “Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e Intercomparación con el Método de Referencia” ²⁹⁾. En este informe se indica la metodología que se debería seguir para determinar el factor de corrección entre la captación y posterior análisis de partículas PM₁₀, realizada de acuerdo al método de referencia (UNE-EN 12341:1999) dado en el RD 1073/2002 de 18 de octubre y la determinación de las concentraciones de PM₁₀ realizadas por los analizadores automáticos habituales en las redes de contaminación atmosférica.

La metodología de comparación entre analizadores automáticos y captadores de referencia estipula en su capítulo 4, la realización de dos campañas (invierno y verano), de al menos 30 días de muestreo válidos de alrededor de 24 h cada uno.

Además en dicho capítulo, también 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 $\sigma\text{g}/\text{m}^3$, en términos absolutos. Es decir, para la recta $y = mx + b$, b se aceptaría cuando es $\leq 5 \sigma\text{g}/\text{m}^3$ o $\geq -5 \sigma\text{g}/\text{m}^3$. El

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

En la tabla XXX aparecen los resultados de los analizadores estudiados en cinco redes. Los analizadores estudiados son todos de radiación η de tres diferentes marcas comerciales y uno láser.

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 requisitos del término independiente o del coeficiente de regresión anteriormente indicados, o de ambos.

La figura 2 muestra la recta de regresión obtenida en un equipo de radiación η que cumple los criterios de la guía, mientras que las figuras 3 y 4 son dos ejemplos de rectas de regresión de un analizador η y uno láser frente al método de referencia.

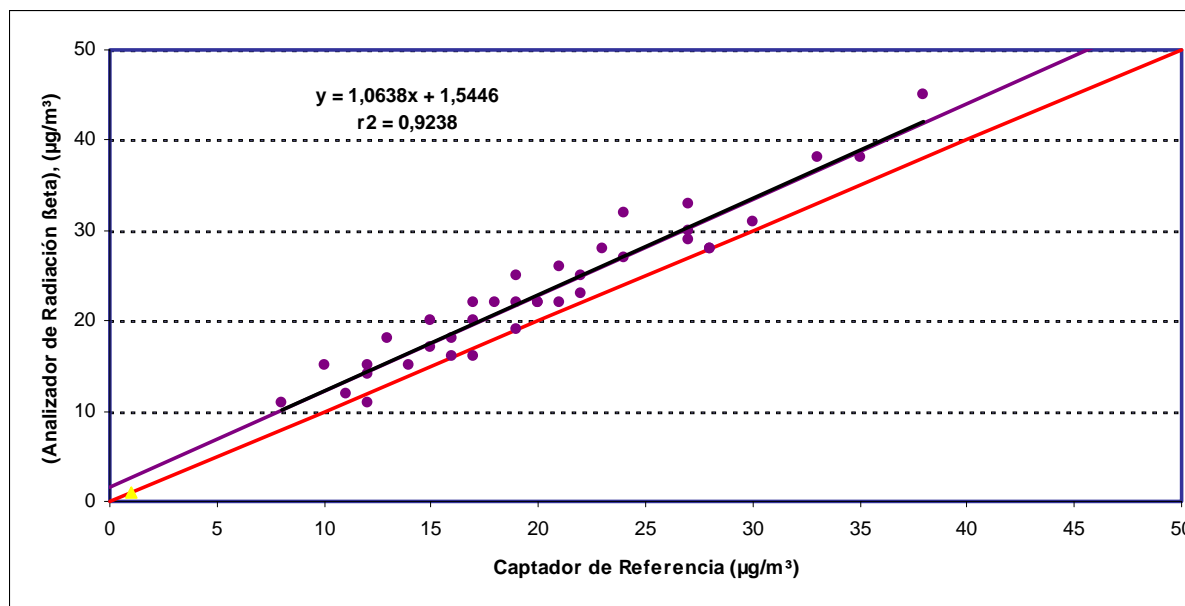


Figura 2.- Recta de regresión entre en un equipo de radiación η y el método de referencia que cumple los criterios de la guía

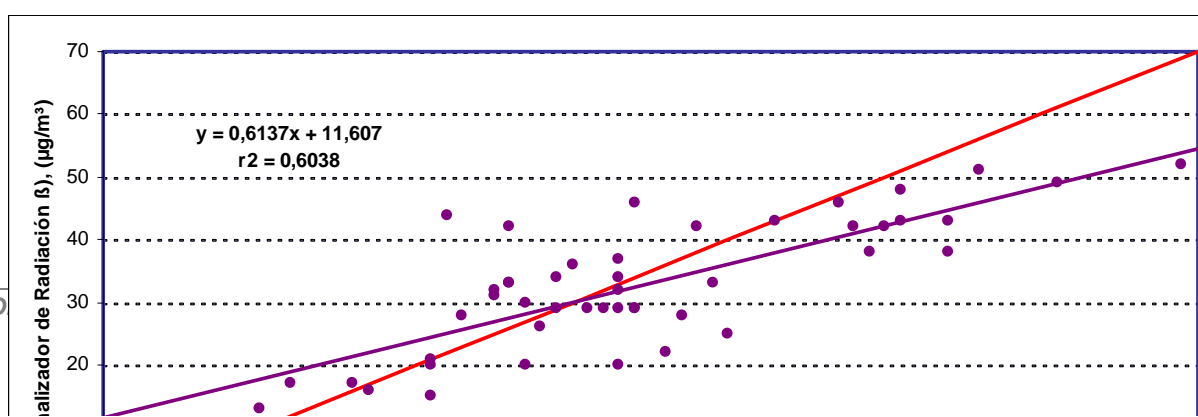


Figura 3.- Recta de regresión entre un equipo de radiación η y el método de referencia que no cumple los criterios de la guía

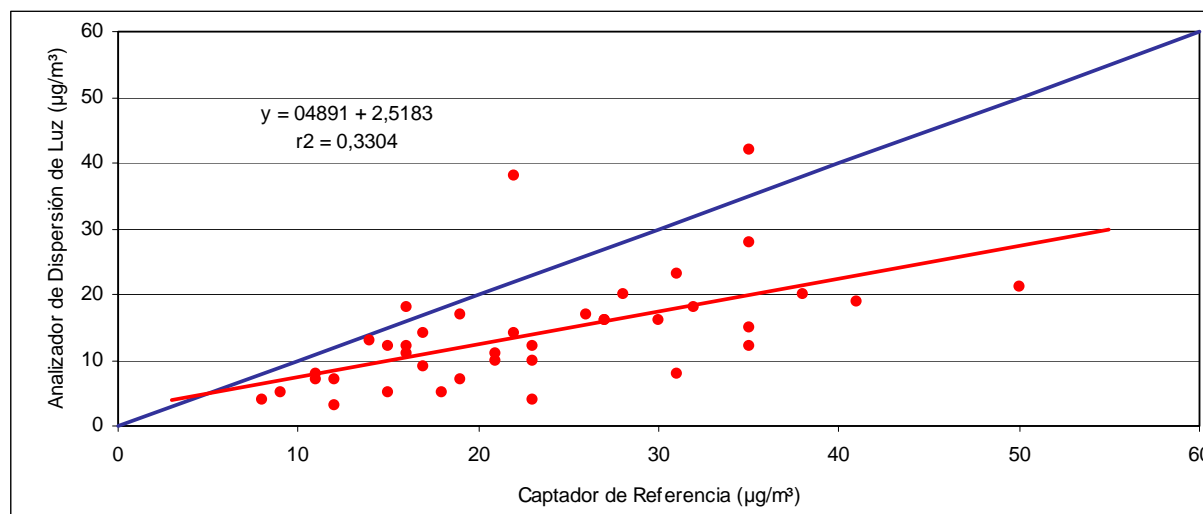


Figura 4.- Recta de regresión entre un analizador láser y el método de referencia que no cumple los criterios de la guía

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.

Red	Estaciones	Fechas de las campañas	Resultados
1	1 A	Verano: 8 julio al 27 agosto 2003	Factor: 0,73
	1 B	Verano: 8 julio al 27 agosto 2003	No cumple para b
	1 A	Invierno: 24 febrero al 14 abril 2004	Factor: 0,91
	1 B	Invierno: 24 febrero al 14 abril 2004	No cumple para b y r²
	1 A	Verano: 27 septiembre a 10 octubre 2004	No cumple para b
	1 B	Verano: 27 septiembre a 10 octubre 2004	No cumple para b
2	2 A	Invierno: 6 noviembre al 16 diciembre 2003	No cumple para r²
	2 B	Invierno: 6 noviembre al 16 diciembre 2003	No cumple para b y r²
	2 A	Verano: 21 junio al 25 julio 2004	Factor: 0,74
	2 B	Verano: 21 junio al 25 julio 2004	No cumple para b
3	3 A	Verano: 11 junio al 4 octubre 2005	No cumple para b y r²
	3 B	Verano: 11 junio al 4 octubre 2005	No cumple para r²
	3 A	Invierno: 29 octubre al 17 diciembre 2005	No cumple para b y r²
	3 B	Invierno: 29 octubre al 17 diciembre 2005	No cumple para r²
4	4 A	Verano: 13 junio al 15 agosto 2005	No cumple para b y r²
	4 A	Invierno: No realizada	
	4 B	Invierno: 8 febrero al 24 marzo 2006	No cumple para b
	4 B	Verano: Actualmente en realización	
5	5 A	Invierno: 26 enero al 20 marzo 2006	Factor: 0,88
	5 B	Invierno: 26 enero al 20 marzo 2006	No cumple para b y r²
	5 A	Verano: Actualmente en realización	
	5 B	Verano: Actualmente en realización	

Tabla XXX – Resultados obtenidos en la determinación del factor de corrección entre analizadores automáticos de PM₁₀ y método de referencia.

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. Para ello las directivas para la evaluación y gestión de la calidad del aire (directiva marco y directivas hijas), y la decisión Eol (Exchange of Information) ³⁰⁾ para el intercambio

recíproco de información de las redes de calidad del aire, establecen que esta validación es una responsabilidad de los Estados Miembros.

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. Quizás la explicación más clara de validación de los datos que se puede encontrar en la bibliografía es la establecida por la EPA ³¹⁾ : *“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”*

Dentro del proceso de control de calidad de los datos, hay que distinguir entre el filtrado automático realizado en tiempo real en cada estación (las variables de estado que registran los analizadores permiten filtrar las calibraciones de los equipos, medidas incompletas, fallos internos de los equipos, etc.), y la posterior validación de los datos ya importados a la base de datos del servidor central. Generalmente, los datos no válidos 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. No obstante, la garantía de calidad de las bases de datos de las redes automáticas, como es sabido y perfectamente asimilado por todos los gestores de la calidad del aire, comienza por la adecuada implantación de un sistema de calidad según UNE EN ISO 17025.

Aunque como ya se ha dicho al principio la validación de datos es una necesidad establecida en la legislación vigente, no se ha desarrollado sin embargo un procedimiento operativo para llevarlo a cabo, ni siquiera en forma de un listado de criterios generales para ello.

Dentro de este grupo de trabajo, se considera que es necesario aportar a los gestores de calidad del aire, al menos una serie de recomendaciones o requisitos mínimos para la correcta validación de los datos, si es que no los están aplicando ya actualmente. Complementariamente se incluyen en sendos

anexos al final del documento dos ejemplos de procedimientos de validación de datos operativos en la Comunidad Valenciana (Anexo I) y en Islas Baleares (Anexo II).

5.1 RECOMENDACIONES A LAS REDES

- El personal encargado de la validación debe ser cualificado. Esto implica capacidad y experiencia en el reconocimiento y la interpretación de los patrones espacio-temporales, que siempre van asociados a las series de datos.
- 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 (posibilidad de escoger periodos temporales específicos para reconocimiento de ciclos diarios, semanales, estacionales..., agrupamientos de series de diferentes puntos de medida y de diferentes variables- de concentraciones y meteorológicas- que muestren la coherencia y consistencia esperable en términos estadísticos, ...). 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. Se recomienda la redacción de informes basados en plantillas tipo incluyendo listado de datos anulados, incidencias observadas,...en cada ejercicio de validación.
- 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. En definitiva, cualquiera que esté relacionado con la adquisición de los mismos.
- 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 precisa un intercambio fluido de información preferiblemente en forma de plantillas tipo.
- Se recomiendan utilizar tests automáticos basados en la comparación con parámetros estadísticos para la generación de alertas (valores e incrementos extremos, falta de variabilidad esperable, errores en el balance de NOx, etc), que puedan facilitar la detección de aquellas medidas más susceptibles de ser considerados como no válidas. Es importante que los parámetros del test sean tales que no generen ni excesivo ni escaso numero de alertas, para ser realmente operativos. Se

recomienda ajustar individualmente estos parámetros a cada emplazamiento de medida, a cada estación del año y por supuesto a cada contaminante. En todo caso, este es un paso previo a la validación efectiva que siempre será individualizada, dato a dato, y "manual" (por decisión del operador experto).

- 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 durante periodos relativamente limitados, por ejemplo, obras cercanas, se pueden obtener concentraciones elevadas de contaminantes. Se podría considerar que dichas concentraciones no son representativas de la calidad del aire en toda la zona donde está comprendida la estación. Teniendo esto en cuenta se recomienda abrir un debate respecto del empleo de dichos datos o no en la evaluación de la calidad del aire y en la información a la población.

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 conoce 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.

6. REFERENCIAS

- 1) Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 296, de 21 de noviembre de 1996
- 2) Directiva 1999/30/CE, de 22 de abril, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 163, de 29 de junio de 1999.
- 3) Directiva 2000/69/CE, de 16 de noviembre, sobre los valores límite para el benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 313, de 13 de diciembre de 2000.
- 4) Directiva 2002/3/CE, de 12 de febrero, relativa al ozono en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 67, de 3 de marzo de 2002.
- 5) Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 23, de 26 de enero de 2005.
- 6) R.D. 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, B.O.E. núm. 260, de 30 de octubre de 2002.
- 7) UNE-ISO 10498:2006. Aire Ambiente. Determinación de dióxido de azufre. Método de fluorescencia ultravioleta.
- 8) UNE-EN 14212:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia ultravioleta.
- 9) UNE 77212:1993. Calidad del aire . Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno. Método de quimioluminiscencia.
- 10) 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.
- 11) UNE-EN 14626:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectroscopia infrarroja no dispersiva.
- 12) UNE 77252:2003. Aire Ambiente. Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva.

- 13) R.D. 1976/2003 de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente, BOE núm. 11 de 13 de enero de 2004.
- 14) UNE-EN 14625:2005. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta.
- 15) UNE 77221:2000. Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta.
- 16) 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
- 17) 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 disolvente y cromatografía de gases
- 18) 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
- 19) UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración
- 20) UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.
- 21) UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico normalizado de medida para la determinación de la fracción másica PM 2,5 de la materia particulada en suspensión.
- 22) UNE 77230:1998. Aire ambiente. Determinación del contenido de plomo particulado en aerosoles captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica.
- 23) 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.
- 24) Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods. November 2005.
- 25) ENV 13005. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida.
- 26) Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa. 21 de junio de 2006.
- 27) Guía ISO 43-1:1997 Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes
- 28) UNE-ISO 10473:2005 Aire Ambiente: "Medida de la masa de materia particulada en un filtro. Método de absorción de radiación beta".

- 29) Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM 10 e intercomparación con el método de referencia. Grupo de trabajo de la Comisión Europea sobre partículas atmosféricas en suspensión. Documento final, 13 de marzo de 2001.
- 30) Decisión del Consejo de 27 de enero de 1997 por la que se establece un intercambio recíproco de información de datos de las redes (97/101/CE)
- 31) U.S. Environmental Protection Agency (1984) Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, volume ii: ambient air specific methods (interim edition), EPA/600/R-94/0386, April. U.S. Environmental Protection Agency (1989) AIRS user's guide volume iii: AIRS codes and values. Office of Air Quality Planning & Standards Technical Support Division, Research Triangle Park, NC, June.

ANEXO I

Procedimiento de validación de datos de la Comunidad Valenciana

MANUAL DEL PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN DE DATOS DE LA R.A.V.C.A. DE LA COMUNIDAD VALENCIANA

*Preparado para la
Dirección General de Calidad Ambiental de la
Consellería de Territorio y Vivienda de la Generalitat Valenciana*

José Jaime Diéguez y Carlos Monter
Mayo 2005

Índice

Introducción	3
1. Esquema general del procedimiento de validación	4
1.1. El programa GRECA V.5.	6
1.2. Los códigos de validación.....	7
2. Procedimiento de validación semanal	8
2.1. Importación de datos al CEAM.	10
2.2. Preprocesado de los ficheros: Chequeo y adecuación de formatos	10
2.2.1. Chequeo del formato de ficheros	10
2.2.2. Ordenación de columnas	12
2.3. Validación de datos	12
2.3.1. Detección automática de posibles errores .Generación del fichero de alertas ...	12
2.3.2. Validación gráfica. Filtrado de datos erróneos.....	15
2.4. Generación del fichero de validación.....	18
2.5. Generación y envío de Informes.....	19
3. Revisión mensual.....	20
4. Resumen de los criterios de validación	22
4.1. Frecuencia temporal de la validación	22
4.2. Validación semanal.....	23
4.3. Validación mensual.....	25

Introducción

La Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) viene colaborando desde el año 1996 con la Dirección General de Calidad Ambiental (D.G.C.A.) de la Conselleria de Medioambiente, actualmente Conselleria de Territorio y Vivienda (C.T.V.), en algunas tareas relacionadas con la gestión de la Red Automática de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire (R.A.V.C.A).

La R.A.V.C.A está formada por un conjunto de estaciones de medida en continuo ubicadas en diferentes puntos de la Comunidad Valenciana. La distribución geográfica y la instrumentación de las cabinas se viene adaptando en los últimos años a los criterios marcados por las últimas directivas europeas en materia de calidad del aire (Directiva 96/62/CE, y las derivadas para cada contaminante: 1999/30/CE, 2000/69/CE, y 2002/03/CE), entre ellos la zonificación del territorio¹ y los métodos de evaluación aplicables en cada zona². Actualmente existen 33 emplazamientos de medida en continuo, y 10 emplazamientos complementarios donde operan dos unidades móviles siguiendo un calendario acordado entre la D.G.C.A., y el CEAM. Estas cabinas están equipadas con monitores de medida de la concentración de diferentes contaminantes: SO₂, NO_x, CO, O₃, PST, PMs, HCs, BTX, y en varias de ellas hay instalada una torre meteorológica dotada con sensores para la medida de: VEL, DIR, TEMP, H.R., RAD, PRE, PLU. El sistema de adquisición de datos (S.A.D.) instalado en cada estación graba un registro de todas las variables medidas cada diez minutos. Estos S.A.D están conectados por señal telefónica con el servidor central de la D.G.C.A., que realiza llamadas periódicas a cada una de las estaciones actualizando varias veces al día la base de datos histórica.

Entre otros aspectos el CEAM se ocupa de la validación semanal de los datos de la red. La gran cantidad de medidas que registra una red automática en continuo requiere la validación de los datos como paso previo a su análisis y explotación. Esta validación es parte fundamental del control de calidad integral de la red junto con el mantenimiento de equipos y del resto de infraestructuras, incluida la base de datos histórica, y por eso la tarea de validación se realiza en estrecha colaboración con los responsables del mantenimiento de la red, y con la D.G.C.A., última responsable su gestión.

¹ Informe CEAM: “Zonificación de la Comunidad Valenciana dirigida a la Evaluación y Gestión de la Calidad del Aire Ambiente (de acuerdo a la Directiva 96/62/CE)”

² Informes CEAM : “Evaluación Preliminar de la calidad del aire en la Comunidad Valenciana” y “Evaluación preliminar de la calidad del aire en la Comunidad Valenciana II (relativa al ozono)”

1. Esquema General del Procedimiento de Validación

Dentro del proceso de control de calidad de los datos, hay que distinguir entre el filtrado automático realizado en tiempo real en cada estación (las variables de estado que registran los monitores permiten filtrar las autocalibraciones de los equipos, medidas incompletas, fallos internos de los equipos, etc.), y la posterior validación de los datos ya importados a la base de datos del servidor central. Esta validación es la garantía de fiabilidad para todo análisis posterior de los datos, y consiste básicamente en la revisión de las series temporales, y la anulación de los datos erróneos que inevitablemente se registran en una red de estas características. Además en muchas ocasiones es durante este proceso cuando se detectan las averías o mal funcionamiento de algún equipo de medida o de alguno de los elementos del sistema (comunicaciones, almacenamiento...), y por tanto supone el primer paso para la actuación y resolución de los fallos asociados a la R.A.V.C.A.

La validación de los datos de la R.A.V.C.A. de la C.V. es realizada en el CEAM por personal experto, siguiendo el procedimiento que se describe en este documento. Para la validación el operador cuenta con herramientas informáticas (software específico) para la automatización de las tareas más rutinarias, pero en última instancia la decisión de validar o invalidar cada dato se basa en su criterio personal. Este criterio nace del conocimiento de varios aspectos que afectan al comportamiento espacio-temporal de las concentraciones: la dinámica de contaminantes regional, científicamente documentada en los trabajos del propio CEAM desde finales de los años 80, las condiciones específicas de cada estación en cuanto a tipo de entorno (fuentes que le afectan, canalizaciones, pantallas...)³, las condiciones meteorológicas, etc. Además el criterio se forma a partir de la experiencia acumulada por el operador en el trabajo de validación, sin la cual resulta difícil interpretar todos los factores anteriores, y conectarlos con el comportamiento de los contaminantes en cada emplazamiento y en cada momento concretos.

El proceso de validación se realiza en dos niveles: El primer nivel consiste en la **revisión semanal** de las series de datos diezminutales registrados durante la semana inmediatamente anterior. Estos datos se importan del servidor central mediante un software específico para la transmisión de datos de la red. Una vez convenientemente formateados los datos son procesados de forma automática para la detección de los errores más groseros, y posteriormente son representados gráficamente para su examen visual. **Como resultado de cada validación semanal se remite a la D.G.C.A. un fichero de validación con el listado de todos los datos invalidados, y un informe escrito (fichero .DOC) con todas las incidencias detectadas, en el que se incluye también el listado anterior. Este**

³ todos los emplazamientos de la R.A.V.C.A. han sido visitados y examinados por el personal encargado de la validación

informe se envía además a los responsables del mantenimiento de la red para darles aviso de las posibles averías (el intercambio de información relativa al estado de la red entre los organismos involucrados es fundamental para optimizar al máximo posible el rendimiento de esta. La figura 1 muestra el flujo de datos y otra información entre el CEAM, la D.G.C.A. y los responsables de mantenimiento). En el *Apartado 2* se describe con detalle el procedimiento de validación semanal.

En un segundo nivel se revisan las series de datos con una frecuencia **mensual** (a principios de mes se revisan los datos del mes anterior). La validación mensual supone por tanto una segunda revisión de los datos, y es realizada en el CEAM por un segundo operador experto. Habitualmente esta fase sirve para anular o no definitivamente medidas dudosas que a lo largo del mes hayan quedado en observación por diferentes causas, y que generalmente han precisado de consulta con los otros dos organismos implicados. En este nivel se trabaja con promedios horarios, octohorarios, diarios, máximos, mínimos, etc., que posibilitan el examen de los datos en ventanas temporales mayores (series anuales o incluso de varios años), y permiten por tanto una perspectiva más amplia que la que se tiene con una ventana semanal. La validación mensual se describe en el *Apartado 3*.

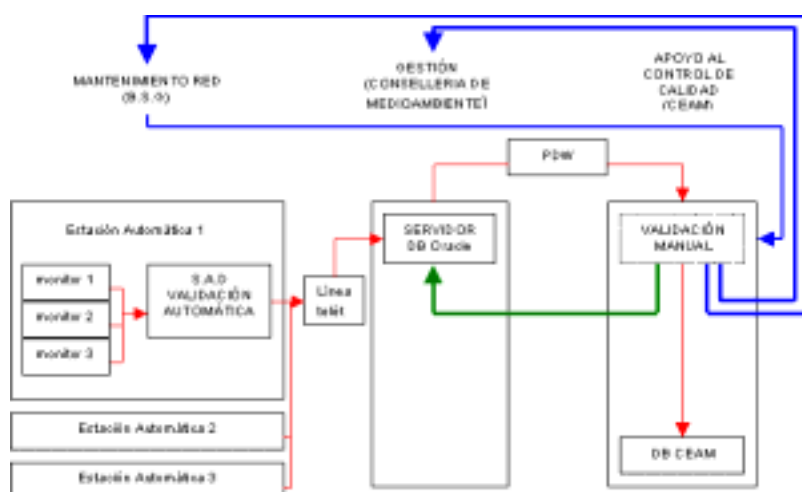


Figura 1: Flujo de datos y de información entre el CEAM, la DGCA y los responsables del mantenimiento (Líneas rojas son ficheros de datos, la línea azul es el informe de incidencias, y la línea verde es el fichero de validación, producto final de la validación)

Adicionalmente, se hace también una revisión **anual** generalmente en términos estadísticos. En esta revisión no se anula en principio dato alguno, únicamente se pretende la obtención de un balance final de la calidad de los datos en términos cuantitativos, que permita conocer la eficiencia de la red, y por tanto la eficacia del control de calidad en todos sus niveles. Para ello se calculan porcentajes y cantidades absolutas de datos validados, de datos anulados, y de huecos (estudio de la cobertura

temporal), y también, los tiempos de demora en la detección, aviso y solución de averías. Todo ello para cada estación de la R.A.V.C.A.

1.1. El programa GRECA V. 5.

Para la validación de los datos de la R.A.V.C.A. el CEAM utiliza el paquete de programas GRECA V 5.0, que es la herramienta informática desarrollada en la propia Fundación para la gestión de los datos de red. Con esta aplicación se ha implementado la automatización de las tareas rutinarias llevadas a cabo durante el proceso de validación. Ha sido desarrollada en lenguaje C bajo entorno DOS (actualmente se está trasladando al entorno LINUX), y se compone de diferentes rutinas que se organizan en seis ficheros ejecutables: CHEQUEAR.EXE, VALIDAR.EXE, GENERAR.EXE, STDCAS.EXE, EXPLOTA.EXE, GRECA_C.EXE. Aunque todos ellos pueden trabajar por separado, el grupo de programas está concebido como un conjunto de opciones de un programa principal (menú de opciones) cuyo fichero ejecutable es el GRECA.EXE. Al ejecutar este fichero se entra en el menú principal desde el cual se ejecutan los anteriores.



Figura 2: Menú principal del Programa GRECA.EXE

El conjunto de programas trabaja en asociación con dos ficheros de texto: El GRECA_.INI, que contiene valores de inicialización del programa, y el GRECA_.AUT que se utiliza para la ejecución automática de alguna de las rutinas. Estos ficheros están en el mismo directorio que los de programa y pueden ser editados para modificar su contenido.

Las rutinas de GRECA trabajan sobre ficheros de datos con un formato predefinido (ver sección 2.2.1), y cualquier modificación respecto de este formato en los ficheros de datos importados impide el

correcto funcionamiento de todas las rutinas. Aunque el programa de exportación de datos entre el servidor central y el CEAM realiza la transformación automática al formato CEAM., raramente pueden ocurrir errores de formato. Por eso para evitar cualquier posibilidad de error la rutina CHEQUEAR.EXE está dedicada precisamente al chequeo del formato de los ficheros importados.

1.2. Los códigos de validación

Para evitar la pérdida de información y asegurar la trazabilidad de cada medida se utilizan los caracteres o códigos de validación. Cada medida va acompañada de un carácter que informa de su calidad (básicamente de si se trata de un dato válido o de un dato nulo), y la anulación de un dato consiste en la sustitución de su carácter asociado sustituyéndose el carácter correspondiente a dato válido por otro correspondiente a dato nulo. De esta manera no se pierde el valor numérico original que puede ser siempre consultado e incluso podría ser recuperado. Los códigos de validación son por tanto un conjunto de caracteres que definen una clasificación en cuanto a la calidad de las medidas.

Para distinguir los datos anulados por el CEAM de otras posibles anulaciones por parte de la propia D.G.C.A., el CEAM usa, solo a nivel interno (en su base de datos, réplica de la almacenada en el servidor central), un conjunto propio de caracteres de validación. La equivalencia entre los caracteres oficiales y los caracteres CEAM. ha sido acordada con la D.G.C.A. y la traducción de estos caracteres se realiza automáticamente durante la importación de datos. La tabla siguiente muestra los caracteres de validación oficiales y sus equivalentes usados en el CEAM junto con el significado en cada caso:

	Código CEAM	Código oficial	Significado
DATOS VALIDOS	a	V	Dato válido
	b	O	Dato corregido
	c	R	Dato reconstruido
	d	T	Dato que no ha sufrido proceso de validación
DATOS NULOS	e	C	Dato perturbado por calibración
	f	S	Dato perturbado por calibración de span
	g	Z	Dato perturbado por calibración de cero
	h	M	Dato perturbado por calibración de mantenimiento
	i	D	Dato erróneo por fallo técnico
	j	N	Dato erróneo debido a razón desconocida
	k	#	Datos insuficientes
	l	<	Falta de datos
	m	B	Mal estado externo
	n	E	Fallo eléctrico

Tabla 1: Caracteres de validación utilizados.

La figura 3 muestra el formato interno de los ficheros de datos y la ubicación de estos caracteres dentro de cada registro.

2. Procedimiento de Validación Semanal.

La validación semanal consiste en la revisión de las medidas diezminutales generadas por la R.A.V.C.A. durante la semana previa, y la anulación de aquellas consideradas no validas por un operador experto. Esta validación se realiza los lunes de cada semana con el fin de evitar demoras, y acotar al máximo la posible pérdida de datos debido a averías o mal funcionamiento de alguno de los equipos. Como resultado de cada validación se remite a la D.G.C.A. un fichero con el listado de los datos anulados y un informe de incidencias, este último también se remite a los responsables de mantenimiento.

Como paso previo a la propia validación se repasa el informe de incidencias del lunes anterior, y se revisa el informe de mantenimiento suministrado por los responsables de este, donde se informa de las actuaciones realizadas la semana anterior. Ambas informaciones se contrastan con el objeto de confirmar si las incidencias avisadas han motivado algún tipo de actuación durante la semana, y posteriormente durante la visualización de las series temporales se comprueba el efecto que ello ha tenido sobre las medidas. El procedimiento sigue la secuencia que se indica abajo :

- 1º Importación de datos al CEAM.
- 2º Preprocesado de los ficheros (Chequeo y adecuación del formato).
- 3º Detección automática de posibles errores (Generación de fichero de alertas).
- 4º Representación Gráfica de las series de datos y “marcado” de datos erróneos.
- 5º Generación del fichero de validación.
- 6º Redacción y envío de informes y del fichero de validación.

El diagrama siguiente ilustra el proceso de validación semanal con la temporalización aproximada:

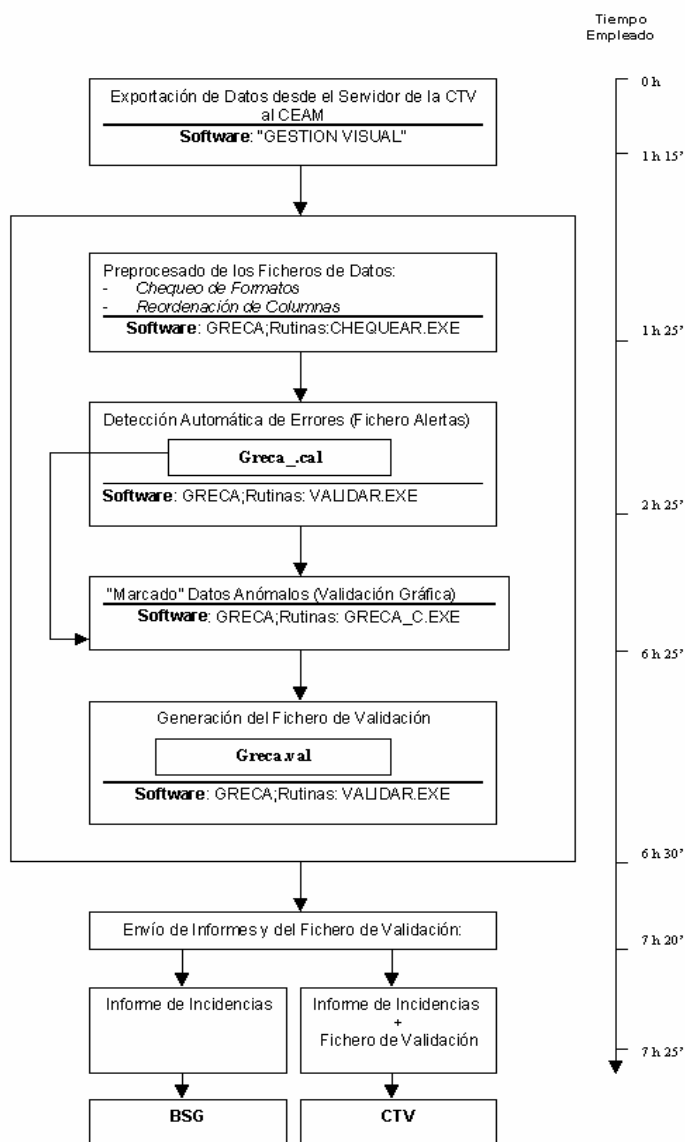


Figura 2: Secuencia temporal de etapas en la validación semanal y software empleado en cada una.

Una vez recibido el fichero de validación en la D.G.C.A. éste es procesado, y como resultado se actualiza de la base de datos histórica.

2.1. Importación de Datos al CEAM.

En primer paso consiste en la importación de los datos de la semana anterior desde el servidor de la D.G.C.A. al PC del operador del CEAM encargado de la validación. La transferencia de datos se efectúa mediante una aplicación informática suministrada por la D.G.C.A. El tiempo de la descarga de

los ficheros depende de la velocidad de transferencia en las comunicaciones pero habitualmente suele ser de 15-30 minutos. Los ficheros importados son ficheros de texto en formato ASCII (con extensión .txt) ordenados en filas y columnas. Se nombran con 8 caracteres: los cuatro primeros son el código de la estación de la red, y los cuatro siguientes el día, y el mes de inicio del período temporal exportado (por ejemplo el fichero 00031005.txt indica que el fichero pertenece a la estación de Paterna, código 003, y que la fecha inicial del período exportado es el 10 de Mayo).

2.2. Preprocesado de los Ficheros: Chequeo y adecuación del formato.

Como se ha dicho anteriormente las rutinas de GRECA trabajan sobre ficheros de datos con un formato específico, y toda alteración de este formato impide el correcto funcionamiento de las rutinas de GRECA. La rutina CHEQUEAR.EXE está dedicada precisamente al chequeo y preprocesado de los ficheros importados del servidor para asegurar el formato adecuado de los ficheros y garantizar el buen funcionamiento del resto de rutinas del programa. Las tareas fundamentales en esta fase son el chequeo del formato de ficheros y el reordenamiento de columnas.

2.2.1. Chequeo del formato de ficheros

Si se analiza la estructura de los ficheros .txt, las tres primeras filas contienen el nombre de la estación, los encabezados de las columnas con los nombres de las variables, y las unidades de las mismas. Cada una de las filas siguientes están formadas por la fecha y hora de medida, los valores de las diferentes magnitudes, y finalmente los códigos de validación asignados a cada medida. Los registros son diezminutales (hasta el año 2003 se obtenían valores quinceminutales), y cada registro es en realidad el promedio de las medidas realizadas en los diez minutos anteriores. La forma de estos ficheros ASCII es la que se muestra en la tabla de abajo:

ESTACION:PATERNA		CODIGO:46190002							
FECHA Y HORA	SO2	PST	CO	NO	NO2	NOx	O3	VALIDACION	
MM/DD/AAAA HH:MM		µg/m³	µg/m³	mg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	
05/10/2004 00:10		4	37	0.2	5	30	37	59	aiaaaaa
05/10/2004 00:20		4	36	0.2	5	31	40	56	aiaaaaa
05/10/2004 00:30		4	36	0.2	5	34	41	56	aiaaaaa
05/10/2004 00:40		3	36	0.2	5	33	41	54	aiaaaaa
05/10/2004 00:50		4	36	0.2	4	32	38	48	aiaaaaa
05/10/2004 01:00		4	36	0.1	4	32	38	44	aiaaaaa
05/10/2004 01:10		4	35	0.1	4	30	36	42	aiaaaaa
05/10/2004 01:20		4	33	0.1	4	30	36	40	aiaaaaa
05/10/2004 01:30		4	34	0.1	4	32	38	40	aiaaaaa
...									

Figura3: Formato de un fichero de datos diezminutales.

Una vez completada la transferencia de ficheros se realiza un chequeo automatizado de su formato para asegurar que no existen errores como saltos de fecha, falta de magnitudes o de códigos de validación, etc. Tras la ejecución de la rutina CHEQUEAR.EXE se genera el fichero **Greca_.chk** cuyo contenido informa del número de registros incorrectos, y del número de registros que faltan en cada fichero procesado. Los errores detectados se eliminan editando los ficheros y corrigiendo los registros incorrectos. La estructura del fichero Greca_.chk es la siguiente:

```
*** LISTADO DE REGISTROS INCORRECTOS ***
=====
FICHERO: validacion\00181705.txt

Registro incorrecto 01/02/1998 01:30

* Hay (1) registros incorrectos en val\00181705.ord
* Faltan (0) registros en el fichero

=====
...
```

Figura 4: Aspecto del fichero de alertas greca_.chk.

2.2.2 Ordenación de Columnas.

A continuación del chequeo del formato, también mediante la rutina CHEQUEAR.EXE, se efectúa una reordenación de las columnas de todos los ficheros ASCII según un orden predeterminado. Esto implica la reordenación de las variables y de los códigos de validación asociados en cada registro. Los ficheros reordenados son los utilizados en el resto del proceso. Entre otras cosas la reordenación garantiza la coherencia entre los ficheros semanales y los ficheros anuales a los que los anteriores, una vez validados, se van acumulando. El orden de las variables está definido en el fichero de configuración **greca_.ini**.

2.3 Validación de datos

El procedimiento de validación de datos ideal sería aquel en el que todos los criterios de detección de errores se consiguen implementar para ser aplicados de forma automática sin necesidad de una revisión visual por parte de un operador experto. Desgraciadamente la complejidad en el comportamiento de los contaminantes hace que tal sistema sea de momento inaplicable. En cualquier

caso si se aplican algunos criterios para la validación automática de los datos de la red. De hecho la validación se realiza en dos etapas: la primera es la "*validación automática*" en la que los ficheros de datos son procesados y sometidos a una serie de test o comprobaciones de determinadas condiciones, generándose como resultado un fichero que contiene un informe con un listado de posibles errores. La segunda etapa es la "*validación manual*", consistente en la revisión visual, sobre un entorno gráfico adecuado, de todas las series de datos, marcando y anulando, uno a uno, aquellos considerados no válidos.

2.3.1 Detección automática de posibles errores. Generación del fichero de alertas.

La validación automática es la fase previa en la que se detectan aquellos errores susceptibles de ser identificados por medio de test sencillos en los que se comprueban determinadas condiciones. Los errores que se rastrean son los siguientes:

- i) Valores fuera del rango: En cada emplazamiento se define para cada variable un valor mínimo por debajo del cual se produce una alerta, y 12 valores máximos (uno por mes para tener en cuenta la variación estacional), por encima del cual también se produce una alerta.
- ii) Controles del balance de NO_x. Se chequea que el balance $C_{NOx} = 1.52 \times C_{NO} + C_{NO2}$ (NO_x viene expresado como NO₂) se mantenga en un rango en torno al 1% del NO_x medido
- iii) Incrementos bruscos anormalmente altos entre un valor y el siguiente. Se definen límites para cada variable.
- iv) Persistencias en los valores medidos. Se espera cierta variabilidad en las medidas y se utiliza el cálculo de la sigma dentro de intervalos temporales adecuados para medir esta variabilidad. Cuando la sigma es anormalmente baja se produce una alerta.

En esta fase no se invalida dato alguno, únicamente se trata de alertar sobre aquellas medidas que aparentemente tienen más probabilidad de corresponder a datos no válidos. Para que estas alertas sean verdaderamente útiles es importante que los parametros del test (incrementos, y limites de concentraciones y de balances escogidos) estén bien ajustados. Un número excesivo de alertas debido a condiciones excesivamente exigentes puede generar tal cantidad de alertas que terminan por hacer esta herramienta poco operativa. Y al contrario, unas condiciones excesivamente permisivas no detectarán varios de los registros susceptibles de corresponder a datos no válidos. Además las condiciones sobre los máximos y los incrementos deben ajustarse a cada punto

geográfico y a ser posible también estacionalmente, puesto que la variabilidad espacio-temporal puede ser significativa, especialmente en territorios extensos y de orografía compleja. Por ello en general no será una buena práctica imponer límites únicos e iguales para todas las estaciones y durante todo el año.

Los límites considerados en cada caso se definen en el fichero **greca_.ini**. Para cada estación este fichero contiene una tabla con todos los límites asignados. El ejemplo de abajo muestra la tabla asociada a la estación de Agroalimentari en la Hoya de Elche:

14 :AGROALIMENTARI															
		ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	VAR	
0	0	15	15	15	15	15	15	15	5	5	5	7	10	SO2	
0	0	5	5	5	8	8	8	8	5	4	3	3	4	CO	
0	0	125	100	100	150	150	150	150	100	100	100	100	200	NO	
1	0	100	90	90	175	175	175	175	150	100	100	100	120	NO2	
1	0	250	200	200	250	200	200	250	200	200	200	200	350	NOx	
1	0	90	110	120	120	120	120	120	120	120	110	90	80	O3	
1	0	250	250	200	250	250	250	250	200	200	220	220	250	PST	
1	0	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	DIR	
0	0	7	7	7	7	7	7	7	10	7	7	7	7	VEL	
1	0	23	27	30	35	35	35	40	40	40	30	28	25	TEM	
1	0	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	H.R	
0	0	600	700	750	750	850	1000	1000	1000	810	810	700	600	RAD	
0	0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	PLU	
0	970	1032	1036	1036	1036	1036	1036	1036	1050	1022	1027	1029	1032	PRE	

Figura 5: Bloque del fichero de inicialización greca_.ini con los límites definidos para la estación Agroalimentari

Cada línea corresponde a la variable señalada al final, y contiene por este orden: la condición para examinar persistencias (0=no, 1=sí), el límite inferior, los límites superiores para cada mes, y al final, el nombre de la variable. Todos los parámetros de comparación: incrementos, umbrales y la condición de examen de persistencias, pueden ser modificados editando el fichero **greca_.ini** y estableciendo nuevos valores. **La eficacia de esta rutina en la detección automática de errores se basa precisamente en el buen ajuste de estos parámetros, que es una función del operador.** Como regla general cuando se dispone de una base de datos suficientemente extensa puede aplicarse el uso de los percentiles 95 de los datos históricos (diezminutales) como límites superiores.

La rutina de generación del fichero de alertas se ejecuta dentro del programa VALIDAR.EXE,. Como resultado se genera el fichero de salida **greca_.cal** donde se recopilan las alertas detectadas. Para todas ellas se informa del tipo de alerta, variable y valor que la produce, y la fecha-hora en que se localiza. Al final de cada bloque de estación se añade una tabla con los valores máximo y mínimo de

cada variable en el período considerado (este resumen permite una comprobación rápida de los valores extremos).

CONTROL CALIDAD MEDIDAS DEL FICHERO val\02820101.ord			
=====			
Emplazamiento: AGROALIMENTARI		Numero de Magnitudes Presentes: 14	
Alertas Generadas:			

Alerta en MAX	VEL: 8.00,	(10)	06:40 02-01-2004
Alerta en MAX	VEL: 8.50,	(10)	06:50 02-01-2004
...			
RESUMEN AGROALIMENTARI:			
Magnitud	Maximo	Minimo	
SO2:	6.00	3.00	
CO:	1.00	0.20	
NO:	12.00	2.00	
...			

Figura 6: Aspecto del fichero de alertas greca_cal

El fichero greca_cal se ha concebido tanto como información de consulta, como para ser procesado en la siguiente fase de validación gráfica o manual. La rutina GRECA_C para la representación gráfica de las series admite este fichero como entrada y marca automáticamente todos los puntos que han generado una alerta, eso si, con la posibilidad de desmarcar cualquier punto que se decida válido.

2.3.2. Validación gráfica. Filtrado de datos erróneos.

La validación manual o gráfica consiste en la visualización y revisión de todas las series de datos de todas las estaciones de la R.A.V.C.A. Para ello las series se representan en el monitor sobre un gráfico de concentración-tiempo (o magnitud meteorológica-tiempo), usando las escalas y las agrupaciones de variables más apropiadas. **En esta parte del procedimiento la anulación de los datos queda al criterio del operador experto. Es fundamental que este tenga conocimiento de las características de todos los emplazamientos y de las condiciones meteorológicas en cada momento. El entorno de las estaciones, la orografía, la distribución de las fuentes de emisión, etc., y las condiciones meteorológicas en cada momento determinan las pautas espacio-temporales registradas por la red.** En esta etapa se debe analizar la evolución conjunta de los contaminantes y de las variables meteorológicas en cada estación. Se tendrá en cuenta los orígenes de las emisiones (ej. emisiones de tráfico en áreas urbanas) y la evolución conjunta de compuestos relacionados entre sí por reacciones químicas (ej. NOx y O₃). Por otro lado la influencia de focos de

emisión identificables estará condicionada por las direcciones de viento en cada momento y por las posibles canalizaciones de la masa aérea entre otras causas. Igualmente hay que tener en cuenta la semejanza en el comportamiento entre emplazamientos próximos, esto nos permitirá en muchos casos tener criterio para decidir la validez de un dato o un conjunto de datos de variables de las que se espera cierta homogeneidad dentro de distancias determinadas. Todo ello junto con la experiencia acumulada proporciona los criterios para la correcta validación de los datos.

Los errores más usuales que se detectan en esta fase son picos fuera de rango (debido a una autocalibración no filtrada o a otras causas desconocidas), derivas térmicas (que provocan una clara onda superpuesta sobre las series de datos), valores constantes o con escasa variación en variables de las que se espera mayor variabilidad (p.e. en las series de partículas totales cuando se rompe o se acaba el papel filtro del monitor). Con menos frecuencia se detectan pautas anormales que no responden a cambios en las pautas de emisión o cambios en la meteorología sino a un funcionamiento defectuoso de los monitores.

El programa GRECA_C.EXE permite representar todas las magnitudes de una estación en una ventana temporal de siete días, y permite el desplazamiento por todos los puntos de cada serie mediante el uso de los cursores del teclado y la anulación de los valores considerados no válidos. La manera de marcar estos datos consiste en situarse sobre el punto correspondiente y pulsar la tecla “c” del teclado del PC. Si lo que se pretende es marcar un período más extenso se puede realizar marcando la fecha inicial a anular mediante la “p” del teclado, y volviendo a marcar de nuevo la “p” en la fecha final.

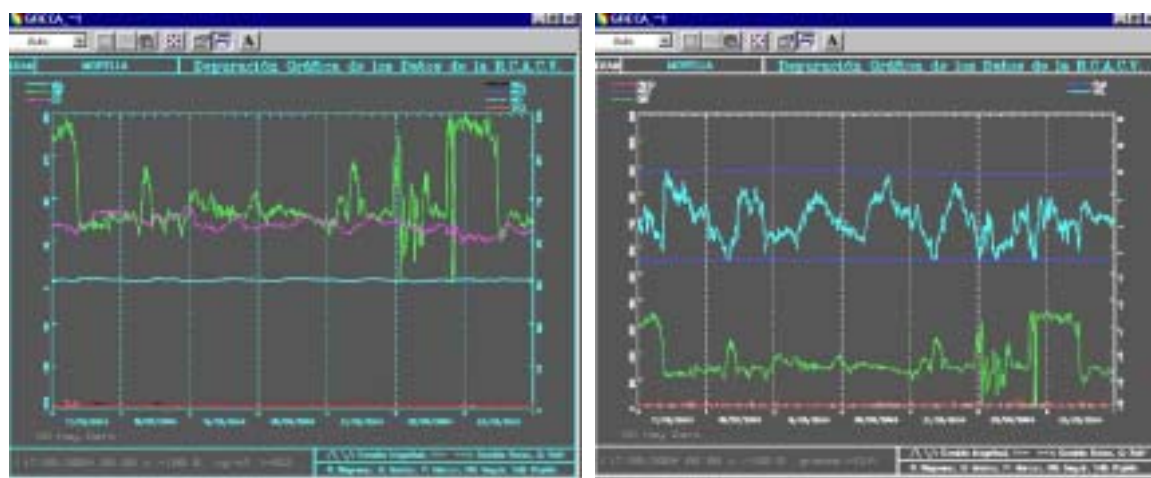


Figura 7: Representación de diferentes agrupaciones de magnitudes.

Existen cuatro opciones para seleccionar diferentes agrupaciones de variables a representar: La agrupación de variables entre las cuatro posibles opciones se basa en las relaciones entre las

variables pero puede ser modificada por el operador sustituyendo los parámetros establecidos en los 4 bloques de inicialización gráfica del fichero **greca_.ini**. El bloque de abajo corresponde a una de las opciones. En las tres primeras líneas se pueden indicar los límites de los ejes, el tipo de representación, y los colores de fondo, gráfica, y títulos. Los registros siguientes están formados por los parámetros de configuración de cada una de las series a representar. Las diferentes columnas indican el nº de la variable, el color y el tipo de línea empleado. En la cuarta columna se indica si la variable se representa o no mediante el empleo de los valores 1,0,-1. Finalmente la quinta columna indica el nombre de la variable a representar.

```
INI-A:
250          Intervalo en milisegundos para aceleración: INCRE
360. -270. 1000. 0. LIMITES EJES: máximo_izq mínimo_izq máximo_der mínimo_der
1 1 7        DIBUJA BARRAS VERTICALES/HORIZONTALES Y Nº INTERVALOS: lx ly nizq
8 11 11      COLORES DEL FONDO, GRAFICA Y TITULOS: col_fon col_gra col_tit
MAG. COLOR TIPO_LINEA GRAFICAR(NO=0/izq=1/der=-1) MAGNITUD
1   12      1      -1      SO2
2   10      2       0      CO
3   11      3      -1      NO
4    9      4      -1      NO2
5    0      5      -1      NOx
6   13      6       1      O3
7   14      7       0      Partículas
...
FIN-INI-A
```

Figura 8: Bloque del fichero de inicialización greca_.ini para la configuración de una de las opciones de graficación

Todos los datos marcados se van anotando en un fichero temporal. Una vez completada la revisión visual este fichero es procesado al ejecutar la opción *"Restauración de ficheros"* del menú de Greca_c. Las modificaciones de los diferentes códigos de validación no es realizada hasta que el operador no ejecuta dicha opción. En la ejecución se leen del fichero temporal los datos marcados durante la última visualización, y se localizan y sustituyen los caracteres de validación correspondientes en el fichero de datos. La sustitución de caracteres sigue la tabla de abajo.

Código dato valido	Código dato nulo
A	V
B	O
C	R
D	T

Tabla 2: Sustitución de caracteres CEAM en la anulación de datos.

Paralelamente a la validación de cada fichero de datos el operador toma nota de todas aquellas incidencias detectadas en la red, como la falta de datos, comportamientos anómalos de los diferentes equipos, etc. Para estas anotaciones se dispone de una plantilla tipo. Cuando se observa una incidencia en un equipo de una determinada estación, se marca la casilla correspondiente a dicho

equipo, y posteriormente se rellena el reverso de esta plantilla con la incidencia detectada. El aspecto de esta plantilla se muestra en la figura 9.

VALIDACIÓN DE DATOS PERÍODO DE VALIDACIÓN: _____ FECHA: _____																	
	COD.	EST.	SO2	CO	NO	NO2	NOX	O3	PST/PM10	DIR	VEL	TEM	H.R.	RAD	PLU	PRE	HCs/BTX
1	0204	ZORITA															
2	0019	CORACHAR															
3	0018	MORELLA															
4	0022	VALLIBONA															
5	0020	VILAFRANCA															
6	0211	MAS GRAN															
7	0027	SAN JORGE															
		...															

ESTACIÓN	COMENTARIOS	PERÍODO:	PENDIENTE	REVISAR	C1	C2	V4	V5	A6
ZORITA					1	1	1	1	1
CORACHAR					2	2	2	2	2
MORELLA					3	3	3	3	3
VALLIBONA					4	4	4	4	4
VILAFRANCA					5	5	5	5	5
MAS GRAN					6	6	6	6	6
SAN JORGE					7	7	7	7	7
...					8	8	8	8	8

Figura 9: Plantilla para anotación de observaciones durante la validación

2.4. Generación del fichero de Validación.

La rutina de generación del informe de validación de GRECA_C.EXE genera el fichero **greca_val** con la lista de todos los datos anulados en la validación (los identifica por el carácter de validación). Además del fichero **greca_val**, se genera también el fichero **greca_hue**. Este fichero genera un listado los períodos en que se registra ausencia de datos. En cada línea de fichero **greca_val** se recoge el código de la estación, el de la variable y el intervalo temporal en que se ha detectado el dato no válido. En cada línea del fichero **greca_hue** se indica el nombre de estación, la fecha inicial y final donde se registró ausencia de datos, y el número de huecos existente. Los formatos responde a las instrucciones marcadas por la D.G.C.A.


```
0018;0010;01-01-2004 00:10;05-01-2004 00:00
0026;0001;01-01-2004 05:20;01-01-2004 08:50
0016;0003;01-01-2004 00:30;01-01-2004 01:30
0016;0003;04-01-2004 14:30;04-01-2004 21:30
0010;0003;02-01-2004 01:20;02-01-2004 03:30
0030;0001;01-01-2004 00:10;01-01-2004 15:10
0030;0014;02-01-2004 13:30;02-01-2004 13:40
0030;0003;01-01-2004 00:10;05-01-2004 00:00
0003;0007;01-01-2004 06:00;01-01-2004 06:30
...
```

Figura 10: Extracto del fichero de validación greca_.val

```
VALLIBONA ; 23-05-2004 05:40 ; 23-05-2004 07:10 ; 10
ZORITA ; 19-05-2004 12:30 ; 19-05-2004 12:30 ; 1
CASTELLON ; 17-05-2004 00:00 ; 18-05-2004 09:30 ; 202
CASTELLON ; 18-05-2004 09:50 ; 18-05-2004 10:20 ; 4
CASTELLON ; 18-05-2004 11:10 ; 18-05-2004 11:40 ; 4
ONDA ; 20-05-2004 08:20 ; 20-05-2004 08:20 ; 1
NVO.CENTRO ; 17-05-2004 00:00 ; 17-05-2004 13:40 ; 83
NVO.CENTRO ; 19-05-2004 12:40 ; 19-05-2004 14:20 ; 11
...
```

Figura 11: Extracto del fichero de huecos greca_.hue

El procesado del fichero greca_.val por el servidor central de la D.G.C.A. actualiza los caracteres de validación de la base de datos histórica, y supone por tanto la última fase de la validación semanal. Y la revisión del fichero greca_.hue en la D.G.C.A. permite comprobar la persistencia de los huecos en la base de datos o bien notificar al CEAM, a lo largo de la semana, el "relleno" de alguno de estos huecos (en ese caso se vuelve a realizar el proceso de validación para todos los datos recuperados).

2.5. Generación y envío de Informes.

Como resultado final del proceso de validación se envían a la D.G.C.A. un *Informe de Validación* junto con los dos ficheros greca_.val. y greca_.hue, y a los responsables de mantenimiento se les envía el *Informe de Incidencias*.

≠ *Informe de Validación*: En este informe el CEAM envía a la D.G.C.A. mediante FAX una revisión de todas las incidencias detectadas en el período de datos analizado, indicando el nombre de la Estación, la magnitud o equipo, y la incidencia detectada.

<p align="center">INFORME DE LA VALIDACIÓN DE LOS DATOS DE LA RED DE VIGILANCIA DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA COMUNIDAD VALENCIANA AÑO 2004</p>		
REFERENCIA: GRECA-IVAL n°/año	FECHA: dd/mm/aa	Preparado por el CEAM (Autor del Informe)
<p>PERIODO: Dd/mm/aa – dd/mm/aa (Fecha Inicial – Fecha final del período validado)</p>		
<p>OBSERVACIONES: Sensores a revisar: Nombre Estación [Nombre Magnitud]: Incidencia. ... Otras observaciones: Nombre Estación [Nombre Magnitud]: Incidencia. ...</p>		
<p>LISTADO DE DATOS A ANULAR EN LA BASE DE DATOS: Nombre del fichero de validación. 0018;0010;01-01-2004 00:10;05-01-2004 00:00 0026;0001;01-01-2004 05:20;01-01-2004 08:50 0016;0003;01-01-2004 00:30;01-01-2004 01:30 0016;0003;04-01-2004 14:30;04-01-2004 21:30 ...</p>		

Figura 12: Formato del Informe de Validación (Remitido semanalmente a la DGCA).

✉ *Informe de Incidencias:* Este informe es enviado mediante FAX a la empresa encargada del mantenimiento de los equipos de la red y es exactamente igual al recibido en la D.G.C.A., pero sin adjuntar el fichero de validación.

De cada informe se realizan dos copias, una es enviada, y la otra es archivada en el CEAM. Posteriormente se introducen las incidencias detectadas en la base de datos del CEAM creada para este fin, para su posterior consulta en la validación de la semana siguiente.

3. Revisión Mensual

La revisión mensual se realiza fundamentalmente con el objeto de revisar aquellos datos no anulados durante la validación semanal pero sobre los que se mantienen dudas. En estos casos los datos permanecen en observación durante el mes, y suelen requerir la consulta con los otros organismos implicados en la gestión y mantenimiento de la red. En este nivel se trabaja con promedios horarios, diarios, máximos, mínimos, etc. y en ventanas temporales más amplias que una semana, generalmente se grafican las series anuales completas de estos promedios (los ficheros de los distintos promedios se obtienen mediante la aplicación GRECA). De esta manera se tiene una perspectiva más amplia de la evolución temporal de los contaminantes. Como resultado de esta

revisión se genera un fichero de validación mensual **mes.val** que se remite a la D.G.C.A. dentro de los 15 primeros días del mes posterior al mes validado. Aunque en este nivel se revisan promedios horarios, diarios, etc., en último término antes de anular cualquier dato se baja a la resolución diezminutal puesto que la validación se hace siempre sobre los datos brutos y con la aplicación GRECA_C.

En la validación mensual se recurre habitualmente a la comparación de las series de datos entre todas las estaciones de la red comprobando que guardan la necesaria consistencia espacial.

Muchos los patrones habituales de comportamiento se manifiestan como gradientes geográficos que se conservan con el tiempo. Así, cuando se visualizan series de promedios diarios o mayores de la mayoría de las variables, tanto de contaminantes como las meteorológicas, se mantienen las diferencias relativas más o menos constantes (esto será cierto en general siempre que no se hayan producido cambios significativos en los factores que afectan a la medida en un emplazamiento, como cuando se alteran las pautas de tráfico). Igualmente se comprueba la consistencia interna de cada serie de datos, dado que se presupone que algunas pautas no deben cambiar excesivamente o hacerlo dentro de márgenes aceptables. Por ejemplo en este nivel es habitual revisar las líneas base de los monitores (niveles mínimos que deberían ser registrados cuando las concentraciones son despreciables) que en algunos casos tienden a derivar gradualmente hacia valores crecientes. Estas derivas son fáciles de identificar sobre series largas de promedios diarios o de mínimos diarios de los promedios horarios, puesto que suponen un factor constante que se suma a cada medida puntual y que se traslada a los promedios. Para esta revisión se recurre al uso de la hoja de cálculo como soporte gráfico en combinación con macros visual basic que agilizan el uso de diferentes modos de representación.

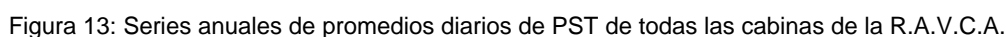


Figura 14: Series de correlación de Grao con el resto de emplazamientos para la variable O_3

4. Resumen de criterios de validación

La dinámica de contaminantes regional se manifiesta en cada punto de medida de la R.A.V.C.A. en registros de concentraciones dependientes de la posición geográfica, del entorno próximo, de la orografía, y de las condiciones meteorológicas en cada momento. En el comportamiento de las concentraciones intervienen además varios procesos atmosféricos como: variaciones en la altura de mezcla, recirculaciones de la masa aérea, canalizaciones, transporte a larga distancia, etc, procesos que incluso para un experto son difíciles de determinar a partir de los datos de la red. Esta complejidad hace inviable una validación consistente en una colección de "reglas de aplicación", a modo de recetarios implementables para su ejecución automática, o para su aplicación por un operador inexperto. **La identificación de valores anómalos dependerá en buena medida de la capacidad del operador experto en detectar dichos valores siguiendo un procedimiento basado en la revisión visual de los datos, y en el conocimiento del estado de la red en todo momento** (para esto último es fundamental el diálogo continuo con los responsables de la red y de su mantenimiento). En cualquier caso sí se pueden establecer algunas reglas básicas para la validación de los datos de una red de medida de la calidad del aire.

4.1. Frecuencia temporal de la validación.

Una de las primeras decisiones a tomar es cual debe ser la frecuencia temporal con la que se validan los datos. Los recursos técnicos y humanos que requiere la validación no son despreciables, y además se requieren periodos temporales suficientes que permitan una buena perspectiva sobre la evolución de las concentraciones (muchas alteraciones en los patrones de evolución debidas a errores en las medidas son difíciles de determinar en periodos del orden horas o incluso de un día), y que permitan también completar con garantías un procedimiento que requiere varias horas de transferencia, procesado, visualización y análisis de un gran número de datos. En cualquier caso la referencia a tener en cuenta son los objetivos de la calidad del aire que marca la legislación relativa a evaluación y control de la calidad del aire (directiva 96/62/CE y derivadas). Entre estos objetivos se establece la obligación de informar al público sobre los niveles de concentración con información actualizada al menos una vez al día (Art. 6 de 2002/03/CE, Art.8 de 1999/30/CE, Art.7 2000/69/CE). En principio esto supone validar los datos diariamente, lo cual implica disponer de recursos exclusivamente dedicados a esta tarea (el procedimiento de validación realizado en el CEAM se completa aproximadamente en 8 horas, esto es una jornada laboral completa). Por otro lado, partiendo de la base de que una red registra básicamente valores válidos no debería haber problema en hacer disponibles datos actualizados cada día, aunque sin validar, siempre que se advierta

claramente sobre su estado de "datos pendientes de validación". Otro de los objetivos más exigentes incluidos en la legislación es una captura mínima de datos para la medición fija en continuo, establecida para todos los contaminantes en el 90%. Esta cobertura se consigue con un adecuado mantenimiento, pero también con una frecuencia adecuada en la validación, puesto que es precisamente al validar cuando se detectan muchos de los fallos de los equipos.

Teniendo en cuenta todo lo dicho **se considera que los datos deben ser validados al menos una vez a la semana**. Este periodo es adecuado para un examen de los datos con una mínima perspectiva temporal, de hecho la experiencia en el CEAM muestra que incluso la validación en una "ventana" semanal no permite en ocasiones una perspectiva suficiente puesto que las escalas de tiempo que se mezclan en el comportamiento de los contaminantes van desde la diaria hasta la interanual, pasando por la semanal, la sinóptica, y la estacional. Por eso en el CEAM se realiza la validación en dos fases:

- § una **validación semanal** con el objeto de detectar y avisar de posibles fallos en los equipos y de evitar la permanencia de datos no validos en la base de datos durante demasiado tiempo, y
- § una **validación mensual** para corregir las posibles carencias derivadas del hecho de trabajar en la ventana semanal. Cada fase es desempeñada por dos operadores expertos en dialogo constante, esto permite el contraste de opiniones, y estimula la mejora continua del procedimiento.

4.2. Validación Semanal

1) Validación automática

Consiste en el procesado automático de los ficheros de datos diezminutales para generación de alertas sobre posibles errores. Se chequean los siguientes aspectos:

- J Superación de los valores máximos y mínimos definidos para cada variable, estación y mes. El programa toma estos valores de referencia de un fichero de inicialización.
- J Incrementos bruscos por encima de un máximo definido para cada variable. El programa toma estos valores de referencia de un fichero de inicialización.
- J Error en el balance de NO_x (la suma moleculas de NO y NO₂ ha de ser igual a las de NO_x)

- J Medidas constantes (comprobación de la sigma para magnitudes que habitualmente presentan variabilidad)

Los niveles límite de referencia deben ser definidos por el operador en función de los registros históricos de la base de datos. Como regla general se pueden utilizar los percentiles 95-98 de los valores históricos y de los incrementos para definir los máximos y los incrementos permitidos.

II) Validación gráfica

Este nivel se basa en el examen visual de la evolución semanal de las variables, y la identificación de valores anómalos valiéndose de un formato gráfico adecuado. Para ello conviene agrupar los contaminantes que estén más claramente relacionados (por tener un mismo origen, o por estar ligados por reacciones químicas). En principio donde se disponga de meteorología conviene representar al menos la dirección y velocidad del viento junto con los contaminantes, especialmente si provienen de las emisiones de una fuente puntual. Es importante elegir bien las escalas de los ejes de manera que las variaciones sean claramente identificables. En particular se presta especial atención a los siguientes aspectos:

- J Coherencia espacial: Comparación de las series de una misma variable entre grupos de estaciones similares. La agrupación de las series dependerá de la escala espacial característica de cada contaminante que puede ir desde la escala local (emisiones primarias del tráfico, emisiones industriales,...) a la escala regional (temperatura, presión) o en muchos casos en ambas escalas (ozono, dirección de viento, temperatura, humedad relativa...)
- J Coherencia temporal: Comparación entre series de contaminantes y series de variables meteorológicas. Para comprobar la consistencia interna entre las medidas y las condiciones de transporte y dispersión. Es conveniente la revisión de mapas de análisis meteorológico.
- J Identificación de errores comunes: Se trata de compartir información actualizada del estado de la red y todos sus componentes con el resto de organismos implicados en su gestión. Especialmente con los técnicos de mantenimiento que ayudarán a asociar determinados comportamientos de un monitor con posibles problemas más o menos recurrentes. Algunos de estos problemas que afectan con frecuencia a la RAVCA son: derivas térmicas por mal acondicionamiento interno de la temperatura en la cabina, desplazamientos de línea base, rotura o agotamiento de filtros en los monitores de partículas, autocalibraciones de span no filtradas por el sistema, etc.

4.3. Validación Mensual

≠ Validación automática

Cálculo de correlaciones entre pares de series de datos que siguen patrones característicos (la evolución de la correlación también muestra patrones característicos en todas las escalas de tiempo. Las variaciones importantes de la correlación de una estación respecto al resto alerta de posibles errores.

≠ Validación gráfica

Se examinan los mismos aspectos señalados en la validación gráfica semanal pero sobre periodos más largos y a partir de promedios mayores: Comparación de las series de datos de promedios largos (diarios, máximos y mínimos diarios de promedios horarios...), entre todas las estaciones de la red comprobando que guardan la necesaria consistencia espacial. Esta consistencia generalmente se manifiesta en: diferencias relativas entre estaciones más o menos constantes, misma evolución estacional e interanual. Las desviaciones de este comportamiento pueden tener entre otras causas saltos en las líneas base de los monitores, difíciles de identificar durante el procedimiento semanal.

ANEXO II

Procedimiento de validación de datos de las Islas Baleares

VALIDACIÓN DE DATOS DE CALIDAD DEL AIRE

Hasta el momento la validación de datos se realiza diariamente por parte de personal de la Consejería de Medio Ambiente formado para dicho propósito. Las posibles incidencias o dudas que se puedan estimar se documentan en un registro específico. Las incidencias que se puedan apreciar claramente se solucionan bien sea por medios propios o comunicándolo al servicio de mantenimiento contratado. En caso de duda se valora con el técnico supervisor qué medida tomar.

Semanalmente el técnico supervisor valora los datos generados durante la semana para evaluar si de ello se pueden deducir nuevas incidencias.

Mensualmente se hace una evaluación con las dos personas implicadas en la valoración de los datos por si apareciesen nuevas anomalías, como derivas, tendencias...

Anualmente, previo al envío de datos al Ministerio de Medio Ambiente, se evalúan de nuevo los datos del año anterior.

Aún así se ve necesario el adoptar sistemas automáticos de detección de posibles datos anómalos como herramienta de ayuda para el personal encargado. Así que últimamente se está empezando a diseñar un sistema de detección de datos de control crítico que se explica a continuación.

VALIDACIÓN AUTOMÁTICA DE DATOS

La validación automática de datos se limitará a indicar aquellos momentos en los que el equipo no ofrece datos temporales aptos para validación, pues está sometido a procesos de rango (C), mantenimiento (M), cero (Z), fuera de servicio por cualquier motivo (N)...

La detección automática de posibles datos anómalos no se utilizará para invalidar datos temporales.

Únicamente se posibilitará un proceso de selección automática de datos críticos de control, que se analizarán y se evaluará su validez por parte del técnico responsable. La invalidación de un

dato temporal da lugar a una posible no conformidad que conllevará la necesaria acción correctora, bien sea sobre el sistema de transmisión de datos, sistema de adquisición de datos o el propio equipo.

ALARMAS

La generación de alarmas debe ser un proceso activo en el que el propio sistema emite una señal de tipo visual, sonora... que pueda llegar al vigilante encargado de la vigilancia de los datos de calidad del aire para que se puedan tomar medidas urgentes, bien sea por fallo del sistema, bien sea por altas concentraciones de contaminantes.

Nosotros tenemos establecidas alarmas cuando:

Las concentraciones quinceminutales superan el valor límite exigido para 1h

$$\Psi^{15'} > \text{VL horario}$$

Las concentraciones quinceminutales superan en 1.5 veces el valor límite octohorario

$$1.5 * \Psi^{15'} > \text{VL octohorario}$$

Las concentraciones quinceminutales superan en 2 veces el valor límite diario

$$2 * \Psi^{15'} > \text{VL diario}$$

En el caso de benceno las concentraciones quinceminutales superan el valor límite anual (debido a que las concentraciones habituales ya están lejos de dicho valor):

$$\Psi^{15'} > \text{VL anual}$$

También estarán establecidas alarmas para incrementos bruscos de concentración:

La diferencia entre dos concentraciones quinceminutales seguidas supera el 40% del valor límite exigido para 1h

$$\sqrt{\psi_{xi}^{15'} - \psi_{xi-1}^{15'}} > 40\% \text{ VL horario}$$

La diferencia entre dos concentraciones quinceminutales seguidas supera en 1.5 veces el 40% del valor límite exigido octohorario

$$\sqrt{1.5 \cdot (\psi_{xi}^{15'} - \psi_{xi-1}^{15'})} > 40\% \text{ VL octohorario}$$

La diferencia entre dos concentraciones quinceminutales seguidas supera en dos veces el 40% del valor límite exigido diario

$$\sqrt{2 \cdot (\psi_{xi}^{15'} - \psi_{xi-1}^{15'})} > 40\% \text{ VL diario}$$

En el caso de benceno la diferencia entre dos concentraciones quinceminutales seguidas supera el 40% del valor límite exigido anual:

$$\sqrt{\psi_{xi}^{15'} - \psi_{xi-1}^{15'}} > 40\% \text{ VL anual}$$

DETECCIÓN AUTOMÁTICA DE DATOS DE CONTROL CRÍTICO

Se dispondrá de un programa de ayuda para la detección de aquellos datos que tal vez en un repaso de valores o mediante gráficos se puedan escapar a la vista del técnico que valida y que de manera objetiva se nos recuerda que se deben revisar necesariamente. Dichos datos no tienen por qué ser no válidos, sencillamente son aquellos que por algún motivo pueden salirse de las pautas habituales y por tanto se les debe prestar especial atención.

Estas detecciones se aplicarán tanto a magnitudes de concentración de contaminantes como a parámetros meteorológicos. No en el caso de la dirección del viento que se realizará un tratamiento especial.

A continuación se explican detecciones de estos datos para las validaciones diarias, semanales, mensuales y anuales. Se deberá guardar registro de los resultados obtenidos de dichas detecciones.

DETECCIÓN AUTOMÁTICA DIARIA DE DATOS DE CONTROL CRÍTICO

Aproximación al Valor Límite*:

Se mirarán aquellos datos quinceminutales próximos a los límites tanto horarios, como octohorarios, diarios y anuales:

$$Q_i > Y\% \text{ VL}$$

donde

Q_i : Valor quinceminutal

Y: porcentaje que se permite aproximarse al valor límite sin que ello suponga ser un dato de control crítico (está por concretar y recomendaría especificar para cada contaminante uno diferente en función de los históricos).

VL: valor límite, horario, octohorario, diario o anual.

Deriva:

Una manera de analizar la deriva es comprobar que los datos a media noche de la estación son equivalentes al principio y final del día, cuando la estación no esté sometida tanto a la influencia de fuentes de emisión cercanas.

Se cogerían valores medios de una hora, en lugar de quinceminutales, pues la media de cuatro valores habrá suavizado posibles variaciones puntuales.

$$(H_1 - H_{24} / H_{\text{media}}) * 100 > Y \%$$

donde

H_1 : primera hora del día

H_{24} : última hora del día

H_{media} : concentración media diaria, bien sea calculada a partir de datos quinceminutales o horarios

Y: el % que se quiere especificar como variación permitida, cuanto más pequeño sea más datos de control crítico aparecerán (por concretar).

Detección de variaciones bruscas:

Se mirarán incrementos positivos y negativos que sean superiores a un número dado de veces la desviación estándar, de manera que estén por encima de lo habitual.

$$|Q_i - Q_{i-1}| > Y \omega$$

donde

Q_i : Valor quinceminutal i

Q_{i-1} : Valor quinceminutal anterior a i

Y : número de veces que se permite superar la desviación estándar entre dos valores seguidos (por concretar).

ω : desviación estándar de los valores quinceminutales del día.

Percentil 95

Siempre se mirarán los valores más altos de cualquier contaminante para las concentraciones quinceminutales

$$Q_i > P95$$

donde

Q_i : Valor quinceminutal

P95: percentil 95 de los valores quinceminutales del día

Límite de Cuantificación

Para aquellos equipos que no puedan discernir de manera automática valores que sean menores a un Límite de Cuantificación dado deberán revisarse los valores que queden por debajo de éste.

$$Q_i < LDC$$

donde

Q_i : Valor quinceminutal

LDC: Límite de Cuantificación

Percentil 5

Siempre se mirarán los valores más bajos de cualquier contaminante para las concentraciones quinceminutales

$$Q_i < P5$$

donde

Q_i : Valor quinceminutal

P5: percentil 5 de los valores quinceminutales del día

DETECCIÓN AUTOMÁTICA SEMANAL DE DATOS DE CONTROL CRÍTICO

La detección semanal parte de la base de que ya se han realizado las correspondientes detecciones diarias.

Aproximación al Valor Límite*:

Se mirarán aquellos valores horarios próximos a los límites tanto horarios, como octohorarios, diarios y anuales:

$$H_i > Y * VL$$

donde

H_i : Valor horario

Y: porcentaje que se permite aproximarse al valor límite sin que ello suponga ser un dato de control crítico. Está por concretar y recomendaría especificar para cada contaminante uno diferente en función de los históricos. En cualquier caso siempre será menor que el especificado en la detección diaria.

VL: valor límite, horario, octohorario, diario o anual.

Deriva:

Una manera de analizar la deriva es comprobar que los datos al principio y final de la semana se mantienen estables.

Se cogerían valores medios de un día.

$$((D_1 - D_7) / H_{\text{media}}) * 100 > Y \%$$

donde

D_1 : primer día

D_7 : último día

H_{media} : concentración media semanal calculada a partir de datos horarios.

Y: el % que se quiere especificar como variación permitida (por concretar).

Detección de variaciones bruscas:

Se mirarán incrementos positivos y negativos que sean superiores a un número dado de veces la desviación estándar, de manera que estén por encima de lo habitual.

$$|H_i - H_{i-1}| > Y \cdot \omega$$

donde

H_i : Valor horario i

H_{i-1} : Valor horario anterior a i

Y : número de veces que se permite superar la desviación estándar entre dos valores seguidos (por concretar).

ω : desviación estándar de los valores horarios de la semana.

Percentil 95

Siempre se mirarán los valores más altos de cualquier contaminante para las concentraciones horarias

$$H_i > P95$$

donde

H_i : Valor horario

$P95$: percentil 95 de los valores horarios de la semana

Percentil 5

Siempre se mirarán los valores más bajos de cualquier contaminante para las concentraciones horarias

$$H_i < P5$$

donde

H_i : Valor horario i

$P5$: percentil 5 de los valores horarios de la semana

DETECCIÓN AUTOMÁTICA MENSUAL DE DATOS DE CONTROL CRÍTICO

La detección mensual parte de la base de que ya se han realizado las correspondientes detecciones diarias y semanales.

Aproximación al Valor Límite*:

Se mirarán aquellos valores diarios próximos a los límites tanto octohorarios como diarios y anuales (no horarios):

$$D_i > Y \cdot VL$$

donde

D_i : Valor octohorario o diario

Y : porcentaje que se permite aproximarse al valor límite sin que ello suponga ser un dato de control crítico. Está por concretar y recomendaría especificar para cada contaminante uno diferente en función de los históricos. En cualquier caso siempre será menor que el especificado en la detección diaria y semanal.

VL : valor límite , octohorario, diario o anual (no horario).

Deriva:

Una manera de analizar la deriva es comprobar que los datos se mantienen más o menos estables a principio y final de mes. En muchas ocasiones no será así, pues un mes ya sí incluye variaciones meteorológicas considerables como para que no sea así. Pero se tratará de evaluar si dichas variaciones corresponden a un proceso lógico o no.

Se cogerían valores medios de un día.

$$(|D_1 - D_{30}| / D_{\text{media}}) \cdot 100 > Y \%$$

donde

D_1 : primer día del mes

D_7 : último día del mes

D_{media} : concentración media mensual calculada a partir de datos diarios.

Y : el % que se quiere especificar como variación permitida (por concretar).

Detección de variaciones bruscas:

Se mirarán incrementos positivos y negativos que sean superiores a un número dado de veces la desviación estándar, de manera que estén por encima de lo habitual.

$$|D_i - D_{i-1}| > Y \cdot \sigma$$

donde

D_i : Valor diario i

D_{i-1} : Valor diario anterior a i

Y: número de veces que se permite superar la desviación estándar entre dos valores seguidos (por concretar).

α : desviación estándar de los valores diarios del mes.

Percentil 95

Siempre se mirarán los valores más altos de cualquier contaminante para las concentraciones diarias

$$D_i > P95$$

donde

D_i : Valor diario i

P95: percentil 95 de los valores diarios del mes

Percentil 5

Siempre se mirarán los valores más bajos de cualquier contaminante para las concentraciones diarias

$$D_i < P5$$

donde

D_i : Valor diario i

P5: percentil 5 de los valores diario del mes

DETECCIÓN AUTOMÁTICA ANUAL DE DATOS DE CONTROL CRÍTICO

La detección anual parte de la base de que ya se han realizado las correspondientes detecciones diarias, semanales y mensuales.

Aproximación al Valor Límite*:

Se mirarán aquellos valores diarios próximos a los límites tanto diarios como anuales (no horarios, ni octohorarios):

$$D_i > Y * VL$$

donde

D_i : Valor diario

Y: porcentaje que se permite aproximarse al valor límite sin que ello suponga ser un dato de control crítico. Está por concretar y recomendaría especificar para cada contaminante uno diferente en función de los históricos.

VL: valor límite, diario o anual (no horario, ni octohorario).

Deriva:

Una manera de analizar la deriva es comprobar que los datos se mantienen más o menos estables a principio y final de año.

Se cogerían valores medios semanales.

$$(S_1 - S_{52} / D_{\text{media}}) * 100 > Y \%$$

donde

S_1 : primera semana del año

S_{52} : última semana del año

D_{media} : concentración media anual calculada a partir de datos diarios.

Y: el % que se quiere especificar como variación permitida (por concretar).

Detección de variaciones bruscas diarias:

Se mirarán incrementos positivos y negativos que sean superiores a un número dado de veces la desviación estándar, de manera que estén por encima de lo habitual.

$$|D_i - D_{i-1}| > Y \omega$$

donde

D_i : Valor diario i

D_{i-1} : Valor diario anterior a i

Y: número de veces que se permite superar la desviación estándar entre dos valores seguidos (por concretar).

ω : desviación estándar de los valores diarios del año.

Detección de variaciones bruscas mensuales:

Se mirarán incrementos positivos y negativos que sean superiores a un número dado de veces la desviación estándar, de manera que estén por encima de lo habitual.

$$|M_i - M_{i-1}| > Y \omega$$

donde

M_i : Valor mensual i

M_{i-1} : Valor mensual anterior a i

Y : número de veces que se permite superar la desviación estándar entre dos valores seguidos (por concretar).

σ : desviación estándar de los valores mensuales del año.

Percentil 95

Siempre se mirarán los valores más altos de cualquier contaminante para las concentraciones diarias

$D_i > P95$

donde

D_i : Valor diario i

$P95$: percentil 95 de los valores diarios del año

Percentil 5

Siempre se mirarán los valores más bajos de cualquier contaminante para las concentraciones diarias

$D_i < P5$

donde

D_i : Valor diario i

$P5$: percentil 5 de los valores diario del año

VALIDACIÓN

Como hemos comentado anteriormente, la detección de datos de control crítico es una herramienta esencial para no dejar escapar aquellos valores cuya evaluación es necesaria.

El cómo evaluaremos dichos valores se comenta en este punto. Aunque no hay que obviar la importancia que tiene la experiencia acumulada en el técnico que valora dichos datos.

Las explicaciones que se detallan a continuación nos ayudarán a evaluar los datos de una estación aislada en el espacio y en el tiempo. Pero debemos tener en cuenta que ni se trata de una cosa ni de la otra. Será útil y necesario poder realizar comparativas con otros períodos que podamos pensar coincidentes (fines de semana, estaciones del año, época de lluvias...) y también debemos evaluar una estación con respecto a las otras que formen parte de la misma red. Siempre sin dejar de tener en cuenta distancias a focos, orografía, parámetros meteorológicos...

óxidos de nitrógeno

Es evidente la relación que podemos encontrar entre los óxidos de nitrógeno y el ozono.

Como resultado de una combustión la concentración de NO es muy superior habitualmente a la concentración de NO₂. Lo que ocurre es que el NO reacciona en la atmósfera para dar NO₂, como con O₃.



Así pues, elevadas concentraciones de NO estarán habitualmente relacionadas con elevadas concentraciones de NO₂ y con bajas concentraciones de O₃.

La relación entre NO y NO₂ nos permitirá tener una referencia de la distancia a la que se encuentran los focos emisores, pues una concentración muy superior de NO a NO₂ nos hará pensar que el foco emisor está próximo.

Los óxidos de nitrógeno generados a partir de combustión estarán relacionados con altas concentraciones de CO, partículas y BTX. Aunque los primeros se generan con la combustión a altas temperaturas, mientras que los segundos se generan por una combustión incompleta, a bajas temperaturas o por falta de oxígeno.

Altas concentraciones de NO y NO₂ pueden estar relacionadas con altas concentraciones de SO₂, cuando el combustible tenga considerable contenido en azufre, como puede ser el caso de fuel-oil, carbón...

Para estudiar estas relaciones es muy útil representar en una gráfica con tiempo en eje de abscisas y concentraciones en ordenadas, con escalas diferentes para cada contaminante:

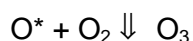
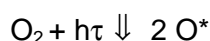
- a) NO-NO₂-O₃
- b) NO-NO₂-CO
- c) NO-NO₂-PM₁₀
- d) NO-NO₂-B

e) NO-NO₂-SO₂

Ozono

La generación de ozono se debe a tres motivos principalmente:

≠ la ruptura de moléculas de oxígeno debido a la incidencia de rayos UV de alta energía



≠ Sustancias precursoras de ozono pueden provocar la formación del mismo:



≠ Fenómenos de difusión y convección de ozono estratosférico a ozono troposférico

Según lo comentado anteriormente, altos episodios de radiación solar provocarán la formación de ozono.

Si esta formación se combina con episodios de meteorología regional el ozono se va concentrando allí donde se genera el aumento puede ser mayor. Esto se podrá apreciar igualmente en un aumento ligero y gradual de partículas y regímenes de velocidad del viento bajas.

Como ya hemos comentado anteriormente altas concentraciones en óxidos de nitrógeno pueden provocar un descenso de ozono.+

Por otro lado altas concentraciones de óxidos de nitrógeno pueden estar relacionadas con combustiones que den lugar también a altas concentraciones de compuestos precursores del ozono (PAN...). Provocando a su vez el efecto contrario y haciendo que la concentración de éste pueda aumentar considerablemente.

Según lo anterior será útil representar en gráficas:

a) NO-NO₂-O₃

g) O₃-RS

h) O₃-PM₁₀-VV

Monóxido de carbono

El monóxido de carbono se genera principalmente como resultado de combustiones no 100% eficientes. Normalmente aumentará debido a combustiones a bajas temperaturas, bajo deficiencia de oxidante, o bien debido a que el combustible se suministre de forma que el tiempo de residencia en la cámara de combustión no sea suficiente. Debido a estos motivos también se pueden emitir partículas primarias y BTX como parte de compuestos del combustible sin quemar. Por tanto un aumento en CO puede ir acompañado de un aumento de PM10 y de B.

Los motivos por los cuales se genera parecen casi opuestos a los óxidos de nitrógeno, pero lo cierto es que ambos, CO y óxidos de nitrógeno se generan como resultado de una combustión. Por tanto un aumento de uno comporta un aumento del otro.

Los combustibles que posean un considerable contenido en azufre provocarán que también se emita SO₂.

Por lo comentado sería útil representar las gráficas:

- b) NO-NO₂-CO
- i) CO-PM10-B
- j) CO-SO₂

Dióxido de azufre

Como ya hemos comentado el dióxido de azufre se puede deber a la quema de un combustible con alto contenido en azufre, como carbón, fuel-oil... A largas distancias puede haberse depositado en forma de lluvia ácida o bien haberse adherido a partículas en forma de sulfatos.

Irá asociado normalmente a altos contenidos en óxidos de nitrógeno y/o monóxido de carbono, provenientes de una combustión.

Será por tanto útil representar las gráficas:

- e) NO-NO₂-SO₂

j) CO-SO₂

La emisión de dióxido de azufre será importante igualmente en fundiciones y siderurgias, al igual que en proceso de tostación. Entre las APCAs existentes en Baleares no encontramos este tipo de industrias.

Benceno, tolueno y xileno

El problema más habitual con el que nos podemos encontrar con respecto al BTX es que varíen los tiempos de retención de los componentes y se desplacen hacia fuera de las ventanas de integración. En nuestro caso hemos comprobado que el más sensible a dichos desplazamientos es el tolueno. Por tanto, ante una pequeña tendencia descendente para este compuesto, nos situamos en la estación para ver cómo están las ventanas de integración con respecto a los tiempos de retención.

Cuando detectamos un pico de benceno, normalmente siempre va acompañado de otro de tolueno y xileno. Se suelen deber a unas deficientes combustiones, por lo que también pueden ir acompañados de monóxido de carbono y partículas. En muchas ocasiones también se acompañan de óxidos de nitrógeno, incluso de dióxido de azufre en función del combustible.

Serán útiles las gráficas:

- i) CO-PM10-B
- d) NO-NO2-B

Partículas

Se trata del contaminante omnipresente en prácticamente todos los focos emisores, el que nos puede aportar más información, y al mismo tiempo el más ambiguo.

La presencia de partículas se podrá deber a fenómenos naturales:

≠ *resuspensión de suelos*. Serán importantes estos fenómenos los días de viento después de días sin lluvia. También pueden llegar a ser importantes en episodios regionales, afectando incluso las brisas matinales.

- € *quema de biomasa (incendios)*. Lo incluyo como proceso natural sean o no debidos a causas humanas. Se debe conocer la existencia de éstos, por lo que es importante estar en comunicación con el correspondiente centro de control de éstos. También ayudará tener datos meteorológicos que permitan conocer la trayectoria del humo generado. Irán acompañados de todos los otros contaminantes con muy altos picos puntuales sobre una elevada concentración de base.
- € *volcanes*. En Baleares no existe posible influencia de ningún volcán activo.
- € *episodios africanos*. Existen muchos estudios sobre la detección de episodios africanos. Centros como el Instituto Nacional de Meteorología o el Instituto Jaume Almera continúan en sus estudios y han desarrollado una guía para detección de los mismos.
- € *polinización*. Hay que saber qué tipo de vegetación rodea a las estaciones y cuáles son sus periodos de polinización. Será útil igualmente poder hacer inspección visual de las partículas sobre el filtro y sobre placa de impactación del cabezal para confirmar la aportación del polen.
- € *aerosol marino*. Más abundante en días de viento en estaciones cercanas a la costa. Para estaciones que puedan estar influidas se deberán tener en cuenta las brisas marinas.

También las partículas se podrán deber a causas antropogénicas:

- € *procesos de combustión, tráfico, centrales térmicas, grupos electrógenos, calderas, aglomerados asfálticos, cemeteras, incineradoras, mataderos, fábricas de cal, cerámicas...*

Normalmente serán procesos en que las partículas irán acompañadas de otros contaminantes como NOx, CO, BTX... Existirán partículas primarias y secundarias dentro de la fracción PM10. La separación en otros tamaños de partículas nos podría dar una idea del tipo de partículas que estamos tratando y, por tanto, de la distancia a focos emisores.

- € *rodamiento de tráfico, y desgaste por rozamientos*

Normalmente la contribución por estos procesos no aportará picos puntuales, sino que actuará como una contaminación de fondo que se sumará a otros procesos, como los de combustión del tráfico.

- € *resuspensión de suelos por labrado, procesos de industria extractiva, tratamiento de rocas, industrias con presencia de acopios de material pulverulento, industria de la madera, obras...*

Procesos que aportarán una gran cantidad de partículas, con picos altos puntuales y que no vendrán prácticamente acompañados por la presencia de otros picos de contaminante.

Un análisis visual del filtro nos puede orientar o hacer confirmar cuál puede ser la causa del foco emisor.

€ *fundiciones, industria de la piel, industrial textil...*

Ya no existe industria de estos tipos en Baleares.

€ *Procesos de transporte a larga distancia desde centro Europa.*

Centros como el Instituto Nacional de Meteorología en combinación con otros como el Instituto Jaime Almera están realizando diversos estudios para estos fenómenos. Estos deben contemplarse en episodios meteorológicos concretos. Difíciles de detectar aportarán niveles de partículas como fondo de hasta 6 ó 7 ug/m³ que se sumarán a prácticamente todas las estaciones de la red cuando tiene lugar en superficie. Se podría llegar a detectar su presencia haciendo un estudio de la composición del filtro, sumado a estudios de transporte a larga distancia.

Parámetros meteorológicos

En muchos casos

Temperatura

Temperatura interior

Humedad Relativa

Presión Barométrica

Radiación Solar

Velocidad del Viento

Dirección del viento

Pluviometría

* para aquellos contaminantes que tengan un Valor Límite del tipo especificado. En el supuesto de tener varios límites se corresponderá con el de menor concentración. Para aquellos contaminantes que no posean un límite o magnitudes meteorológicas este punto no se aplicará.