UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA NORMA UNE EN 14211:2006 PARA LA MEDIDA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE: PROPUESTAS DE MODIFICACIONES

Memoria que presenta

MARTA DOVAL MIÑARRO

Ingeniera Química, para optar al Grado de Doctor por la

Universidad de Murcia

Trabajo presentado para optar al

Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

Modalidad: Doctorado Europeo

Murcia, 12 de mayo de 2009

Marta Doval Miñarro

Ingeniera Química

D. Antonio Bódalo Santoyo, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia,

I**NFORMA**:

Que la tesis doctoral titulada "Evaluación de la norma UNE EN 14211:2006 para la medida de óxidos de nitrógeno en aire: Propuestas de modificaciones", ha sido realizada por Dña. Marta Doval Miñarro, bajo la inmediata dirección y supervisión de D. Enrique González Ferradás y D. Agustín Miñana Aznar, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Murcia, a 12 de mayo de 2009

D. Enrique González Ferradás, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Evaluación de la norma UNE EN 14211:2006 para la medida de óxidos de nitrógeno en aire: Propuestas de modificaciones", realizada por Dña. Marta Doval Miñarro, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Ingeniería Química, y que presenta para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 12 de mayo de 2009

D. Agustín Miñana Aznar, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Evaluación de la norma UNE EN 14211:2006 para la medida de óxidos de nitrógeno en aire: Propuestas de modificaciones", realizada por Dña. Marta Doval Miñarro, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Ingeniería Química, y que presenta para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 12 de mayo de 2009

Este Trabajo ha podido ser realizado gracias al apoyo económico e interés de la Dirección General de Planificación, Evaluación y Control Ambiental de la Consejería de Agricultura y Agua de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia en la creación de un Laboratorio de Referencia Regional para la calibración de gases.

Así mismo, el apoyo de la Fundación Séneca de la Región de Murcia ha sido esencial para el desarrollo del mismo proporcionando, por una parte, una beca-contrato de cuatro años de duración para la formación del personal investigador (01210/FPI/03) y, por otra, financiación específica para la realización de este trabajo de investigación (05705/PI/07).

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a ambos organismos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis tutores, D. Agustín Miñana Aznar y D. Enrique González Ferradás, que me han brindado la posibilidad de realizar este Trabajo junto a dos excelentes profesionales. Me gustaría agradecer especialmente a D. Enrique el intenso trabajo que ha llevado a cabo en los últimos meses para poder acabar con éxito el mismo.

Quiero agradecerle expresamente a Jónathan la ayuda incondicional que me ha prestado tanto dentro como fuera del laboratorio para que yo pueda estar ahora escribiendo estas líneas. Sin su colaboración es posible que aún estuviese haciendo taladros en el tablero que actualmente soporta la cámara de atmósferas controladas. Gracias.

A Daniel Cussó, por la confianza que ha depositado en mí. Por su espera paciente.

Al resto de los compañeros del Grupo de Seguridad e Higiene en la Industria: Toñi, Pepe, Vicky, Juanjo, Esther, Cristina y Sara, y a aquéllos que algún día también pertenecieron a él y me apoyaron y ayudaron: Tere, Elena, Jota, Fernando, Marta, Juanfran y Dani.

También quiero agradecer al resto del Departamento de Ingeniería Química la ayuda que me ha brindado cada vez que lo he necesitado y, en especial, darle las gracias a José Luis, Elisa, Antonio, Fumi, Joaquín Q., Mercedes, Asun, Mª Dolores R., y Joaquín H.

Gracias también al personal de los Talleres Mecánico y Electrónico de la Universidad de Murcia, por su magnífico trabajo y ayuda en las primeras etapas de este estudio.

Gracias a los doctores Ana Boix y Nicholas Christofi por ayudarme a que la modalidad de esta Tesis sea Europea. Gracias también a Pascual por su paciencia y acogida cuando estuve lejos de casa.

Infinitas gracias a Manu, por apoyarme y darme ánimo en los malos momentos. Por sus planificaciones. Por sus chistes y bromas. Por hacerme disfrutar al máximo de cada instante de tiempo libre que me queda.

A mis padres, por educarme y quererme incondicionalmente. Por dejarme elegir en la vida. Al resto de mi familia y a la de Manu, por interesarse en mí.

A mis amigas, a veces descuidadas por la falta de tiempo. Amanda, Alicia, María Antonia, María José, Raquel, Aurora, Merche, Loli, María Alonso y Susana, muchas gracias por estar ahí. A Carmen y a Rafa, por tener siempre abiertas las puertas de su casa.

Mi agradecimiento especial a María Gómez, por ser amiga y compañera. Por ayudarme en todo lo que ha estado en su mano y no dejar que la competitividad entrase en nuestras vidas. Gracias por los 10 minutos de sueño que te he robado cada día durante tantos años.

A mis compañeros de Ars Mvsica y Vocal Cluster, por cantar tan bien como lo hacen. Por ser la terapia perfecta para evadirse.

A fuerza de soñarla
hacerla tuya
a fuerza de buscarla
conquistarla
a fuerza de quererla
poseerla
a fuerza de soñar
la libertad
hacerla tuya
no la libertad
hablada
escrita
manchada o
desdibujada
la libertad
más pura
la que no entiende
de abismos
de nostalgias
de ataduras
a fuerza de
soñarla
hacerla tuya

(Charo Ruano)

A mi madre y
mis abuelas

INDICE GENERAL

PARTE I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 Introducción I.1

I.2. Objetivos I.3

PARTE II: ANTECEDENTES

II.1 Los óxidos de nitrógeno en la atmósfera II.1

II.1.1 Óxido nítrico, NO II.3

II.1.2 Dióxido de nitrógeno, NO_2 II.3

II.1.3 Ciclo fotoquímico de los óxidos de nitrógeno II.5

II.2 Métodos analíticos para la medida de óxidos de nitrógeno en aire. Método de quimiluminiscencia por reacción con ozono II.9

II.2.1 Métodos analíticos para la medida de óxidos de nitrógeno en aire II.9

II.2.1.1 Métodos analíticos para la obtención de medidas indicativas II.10

II.2.1.2 Métodos analíticos para la obtención de mediciones fijas II.11

II.2.2 Método de quimiluminiscencia por reacción con ozono II.17

II.2.2.1 Concepto de quimiluminiscencia. Orígenes II.17

II.2.2.2 Eficiencia de las reacciones de quimiluminiscencia II.18

II.2.2.3 La quimiluminiscencia con ozono aplicada a la detección de óxidos de nitrógeno II.20

II.2.2.4 Componentes básicos de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia II.24

II.3 Legislación en materia de calidad ambiental II.27

II.3.1 Introducción II.27

II.3.2 Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente de acuerdo con la Directiva 2008/50/CE II.32

II.3.3 Valores límite de los óxidos de nitrógeno en aire II.36

II.4 Norma EN 14211. Ensayo de Aprobación de Tipo II.38

II.4.1 Diferencias más significativas de las normas EN 14211:2005 e ISO 7996:1985 II.38

II.4.2 Ensayo de aprobación de tipo para analizadores de óxidos de nitrógeno en aire II.41

II.4.3 Comparación de los ensayos establecidos en la norma UNE EN 14211 y los indicados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia II.42

II.5 Generalidades sobre el diseño de sistemas de atmósferas controladas II.49

II.5.1 Introducción II.49

II.5.2 Clasificación de los sistemas de atmósferas controladas II.51

II.5.3 Componentes básicos de los sistemas de atmósferas controladas II.53

II.5.3.1 Purificación del gas matriz II.53

II.5.3.2 Materiales de construcción II.54

II.5.3.3 Sistemas de incorporación de contaminantes II.55

PARTE III: MATERIALES Y MÉTODOS

III.1 Dispositivos experimentales III.1

III.1.1 Instalación de atmósferas controladas para el desarrollo de los ensayos de laboratorio III.1

III.1.1.1 Compresor exento de aceite III.2

III.1.1.2 Sistema de purificación del aire ambiente III.4

III.1.1.3 Preacondicionamiento térmico del aire III.5

III.1.1.4 Sistema de humidificación III.6

III.1.1.5 Sistema de medida y control de caudales III.9

III.1.1.6 Sistemas de incorporación de contaminantes III.10

III.1.1.7 Mezclador y sistema de toma de muestras III.12

III.1.1.8 Sistema de acondicionamiento térmico del aire circundante a los analizadores III.12

III.1.1.9 Estabilizador de voltaje III.13

III.1.1.10 Sistema de acondicionamiento térmico de las muestras III.13

III.1.1.11 Banco de dilución III.14

III.1.2 Estación de vigilancia atmosférica para el desarrollo del ensayo de campo III.15

III.2 Métodos experimentales III.17

III.2.1 Consideraciones generales III.17

III.2.2 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en laboratorio III.18

III.2.2.1 Requisitos operacionales III.18

III.2.2.2 Sistemas de generación de mezclas patrón III.18

III.2.2.3 Incertidumbre de las concentraciones patrón generadas III.23

III.2.2.4 Procedimiento operativo para el desarrollo de los ensayos en laboratorio III.27

III.2.3 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en campo III.27

III.2.3.1 Requisitos operacionales III.27

III.2.3.2 Generación de mezclas patrón en campo III.27

III.2.3.3 Incertidumbre de las concentraciones generadas en campo III.27

III.2.3.4 Procedimiento operativo para el desarrollo del ensayo de campo III.28

PARTE IV: PROCEDIMIENTOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO

IV.1 Consideraciones generales IV.1

IV.1.1 Definiciones IV.1

IV.1.2 Estudio crítico de determinados aspectos comunes a la mayoría de ensayos IV.3

IV.1.2.1 Contaminantes de ensayo IV.3

IV.1.2.2 Concentraciones de ensayo y rango de certificación IV.3

IV.1.2.3 Criterios de aceptación en valores absolutos IV.5

IV.1.3 Exposición de los resultados IV.6

IV.2 Resultados de los ensayos de laboratorio IV.7

IV.2.1 Tiempo de respuesta IV.7

IV.2.1.1 Definición y parámetros IV.7

IV.2.1.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.9

IV.2.1.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.12

IV.2.1.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.13

IV.2.1.5 Consideraciones adicionales IV.13

IV.2.2 Deriva a corto plazo IV.16

IV.2.2.1 Definición IV.16

IV.2.2.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.18

IV.2.2.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.19

IV.2.2.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.20

IV.2.3 Desviación típica de repetibilidad IV.25

IV.2.3.1 Definición IV.25

IV.2.3.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.26

IV.2.3.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.28

IV.2.3.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.28

IV.2.4 Falta de ajuste IV.32

IV.2.4.1 Definición IV.32

IV.2.4.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.34

IV.2.4.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.36

IV.2.4.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.37

IV.2.5 Coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra IV.39

IV.2.5.1 Definición y consideraciones generales IV.39

IV.2.5.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.42

IV.2.5.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.43

IV.2.5.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.44

IV.2.6 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra IV.55

IV.2.6.1 Definición IV.55

IV.2.6.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.56

IV.2.6.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.58

IV.2.6.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.58

IV.2.7 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante IV.66

IV.2.7.1 Definición IV.66

IV.2.7.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.67

IV.2.7.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.70

IV.2.7.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.71

IV.2.8 Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico IV.74

IV.2.8.1 Definición IV.74

IV.2.8.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.75

IV.2.8.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.77

IV.2.8.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.78

IV.2.9 Interferentes IV.82

IV.2.9.1 Definición IV.82

IV.2.9.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.83

IV.2.9.2.1 Resultados con vapor de agua IV.83

IV.2.9.2.2 Resultados con dióxido de carbono IV.91

IV.2.9.2.3 Resultados con ozono IV.93

IV.2.9.2.4 Resultados con amoniaco IV.95

IV.2.10 Ensayo del promedio IV.97

IV.2.10.1 Definición IV.97

IV.2.10.2 Resultados del ensayo IV.99

IV.2.10.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.103

IV.2.10.4 Resultados de los ensayos propuestos IV.105

IV.2.11 Diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración IV.128

IV.2.11.1 Consideraciones generales IV.128

IV.2.11.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.129

IV.2.11.3 Estudio crítico del ensayo IV.129

IV.2.12 Eficiencia del convertidor IV.130

IV.2.12.1 Definición IV.130

IV.2.12.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad IV.132

IV.2.12.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.135

IV.2.13 Incremento de la concentración de dióxido de nitrógeno debido al tiempo de residencia del analizador IV.137

IV.2.13.1 Planteamientos generales IV.137

IV.2.13.2 Discusión del ensayo IV.139

IV.2.13.3 Bases para una propuesta de modificación del ensayo IV.140

IV.2.14 Resumen de los resultados obtenidos en el laboratorio IV.146

IV.3 Resultados de los ensayos en campo IV.148

IV.3.1 Consideraciones generales IV.148

IV.3.1.1 Periodo de disponibilidad del analizador IV.148

IV.3.2 Deriva a largo plazo y periodo de operación desatendida IV.152

IV.3.2.1 Definiciones IV.152

IV.3.2.2 Resultados del ensayo IV.154

IV.3.2.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones IV.154

IV.3.3 Desviación típica de reproducibilidad IV.156

IV.3.3.1 Definición IV.156

IV.3.3.2 Resultados del ensayo IV.157

IV.3.3.3 Estudio crítico del ensayo IV.161

IV.3.3.4 Propuestas de modificaciones IV.161

IV.3.4 Resumen de los resultados obtenidos en campo IV.161

IV.4 Cálculo de la incertidumbre expandida IV.162

IV.4.1 Objeto IV.162

IV.4.2 Procedimiento de cálculo según la norma UNE EN 14211 IV.162

IV.4.2.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, a partir de las incertidumbres típicas obtenidas en los ensayos de laboratorio, u_{c1} IV.165

IV.4.2.2 Cálculo de la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, a partir de las incertidumbres típicas de las medidas de concentración obtenidas en los ensayos de laboratorio y campo, u_{c2} IV.173

IV.4.3 Resultados, aceptabilidad y estudio crítico del cálculo de incertidumbres IV.175

IV.4.4 Propuesta para la realización de los ensayos de laboratorio y de campo y para el cálculo de la

CONCLUSIONES

PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

NOMENCLATURA

ANEXO I: EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN

ANEXO II: CONCENTRACIONES AMBIENTALES DE NO Y NO_2 DURANTE EL ENSAYO DE CAMPO

ABSTRACT

CONCLUSIONS

I.1 Introducción

La evolución del ser humano y de su modo de vida han provocado cambios importantes en la Tierra. El calentamiento global, el agotamiento de la capa de ozono, la lluvia ácida o los impactos toxicológicos como consecuencia de la presencia de sustancias nocivas en el aire son las consecuencias más reseñables de la interacción del hombre con el medio ambiente atmosférico.

Los problemas derivados de la contaminación atmosférica tienen orígenes asociados a una gran variedad de fuentes de emisión. La distribución espacial y temporal final de los contaminantes químicos en la atmósfera está determinada por procesos dinámicos, como son las transformaciones químicas, los fenómenos de transporte y la deposición (absorción, adsorción, precipitación o arrastre) hacia la superficie litosférica, la hidrosfera y los seres vivos.

Las emisiones pueden proceder de fuentes o fenómenos naturales tales como volcanes, incendios forestales y procesos de descomposición de la materia orgánica, entre otros, o como consecuencia de la actividad humana, concentradas en los núcleos urbanos e industriales, destacando las procedentes de las instalaciones de combustión, los vehículos y los procesos industriales en general.

Las transformaciones de las especies contaminantes se realizan a través de multitud de reacciones químicas y fotoquímicas.

El transporte se lleva a cabo generalmente por movimientos advectivos de pequeña y gran escala, incluyendo los fenómenos convectivos (movimientos verticales producidos por desequilibrios térmicos) y movimientos de mezcla asociados a fenómenos de turbulencia.

La deposición húmeda o absorción de sustancias ácidas por el agua de la atmósfera forma las denominadas lluvia o niebla ácidas, mientras que en la deposición seca, los contaminantes se retienen en el suelo por adsorción o reacción con materiales litosféricos o la vegetación. Dichos procesos constituyen los sumideros más importantes de estas sustancias.

Entre los contaminantes atmosféricos que en la actualidad revisten mayor interés se encuentran los óxidos de nitrógeno debido, por un lado, a sus efectos irritantes sobre las vías respiratorias y por otro, por ser precursores de una serie de sustancias –conocidas como oxidantes fotoquímicos- cuyos efectos, en ocasiones, son más perjudiciales que los de los gases de partida. Además, sus concentraciones han aumentado como consecuencia de la utilización masiva de procesos de combustión para la obtención de energía y por el incremento de los parques automovilísticos de la mayoría de las ciudades, lo que agrava la problemática antes comentada.

En este contexto, se hace esencial disponer de equipos analíticos que permitan monitorizar las concentraciones ambientales de estos y otros contaminantes atmosféricos con el objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente en su totalidad. Como es obvio, el correcto funcionamiento y mantenimiento de los citados equipos es imprescindible para conocer el nivel de la calidad del aire y, en función de esto, que las autoridades competentes en materia de medio ambiente lleven a cabo las actuaciones que sean adecuadas en cada situación. Por ello, la normativa ambiental europea es cada vez más exigente en cuanto a los requisitos exigibles a los sistemas de monitorización ambiental.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de este último ámbito, concretamente en lo referente a los nuevos requisitos de calidad impuestos a los analizadores de óxidos de nitrógeno en aire por quimiluminiscencia, con el fin de evaluar el comportamiento de los citados equipos y, sobre todo, analizar en

profundidad la propia normativa, para proponer mejoras que puedan ser incorporadas a futuras modificaciones de la misma.

I.2 Objetivos

Los objetivos de este Trabajo se enumeran a continuación:

1. Diseñar y construir una instalación de atmósferas controladas donde se pueda llevar a cabo el denominado Ensayo de Aprobación de Tipo para analizadores de óxidos de nitrógeno descrito en la norma UNE EN 14211:2006 -*Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimiluminiscencia*-.

2. Evaluar la respuesta y calidad de las medidas de dos analizadores comerciales de óxidos de nitrógeno utilizados comúnmente en las Redes de Vigilancia Atmosférica de nuestro país y, en particular, en la de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, con relación a la nueva normativa en este ámbito.

3. Discutir los planteamientos de la norma UNE EN 14211:2006 respecto a los requisitos exigidos a los analizadores de los citados contaminantes y al cálculo de la incertidumbre de las medidas.

4. Proponer alternativas y mejoras, en su caso, a los procedimientos de ensayo y a las exigencias de la citada norma con el fin de mejorar la calidad de la misma, lo que, en última instancia, redundará en la mayor calidad de los equipos de medida.

5. Realizar recomendaciones relativas a la utilización de factores correctivos de los datos recogidos en las estaciones de vigilancia ambiental con el fin de minimizar la incertidumbre de los mismos.

II.1 Los óxidos de nitrógeno en la atmósfera

De los posibles óxidos que puede formar el nitrógeno, únicamente se detectan en la atmósfera el óxido nitroso (N_2O), el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). El resto son inestables y se disocian formando alguno de los anteriores [Orozco, 2002].

El óxido nitroso tiene un origen fundamentalmente natural como consecuencia de la desnitrificación y degradación microbiana de las proteínas que están presentes en las primeras capas litosféricas y en la hidrosfera.

El tratamiento que recibe este gas en contaminación atmosférica es diferente a los dos últimos citados puesto que se trata de un compuesto inocuo y muy estable que apenas interviene en la química atmosférica pero que contribuye significativamente al efecto invernadero, por lo que sus emisiones están reguladas por la normativa propia de este fenómeno.

Así pues, bajo la denominación de óxidos de nitrógeno dentro del ámbito de la contaminación atmosférica y, en particular, en esta Tesis Doctoral,

solamente se incluyen el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno, conocidos ambos con la abreviatura de NO_x.

El compuesto emitido en mayor cantidad es el NO, procedente, fundamentalmente, de la combinación del nitrógeno y del oxígeno del aire a elevadas temperaturas, propias de procesos de combustión, pero sufre una paulatina oxidación a NO_2 en contacto con el aire, -ecuación II.1-, coexistiendo ambos en la atmósfera a las temperaturas ambientales habituales.

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO_2 \qquad \text{(ec. II.1)}$$

Entre el 70 y el 90% de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera procede de actividades antropogénicas [Singh, 1987], siendo el transporte por carretera el responsable de la emisión del 42% del total. La Figura II.1 recoge las actividades que más contribuyen a la emisión de estos gases. La asignación "otros" incluye actividades de combustión no industrial (comercial, institucional o doméstica, tratamiento y eliminación de residuos y agricultura). Por su parte, las fuentes naturales de los óxidos de nitrógeno son los procesos anaeróbicos en el suelo, los incendios forestales y las descargas eléctricas en las tormentas.

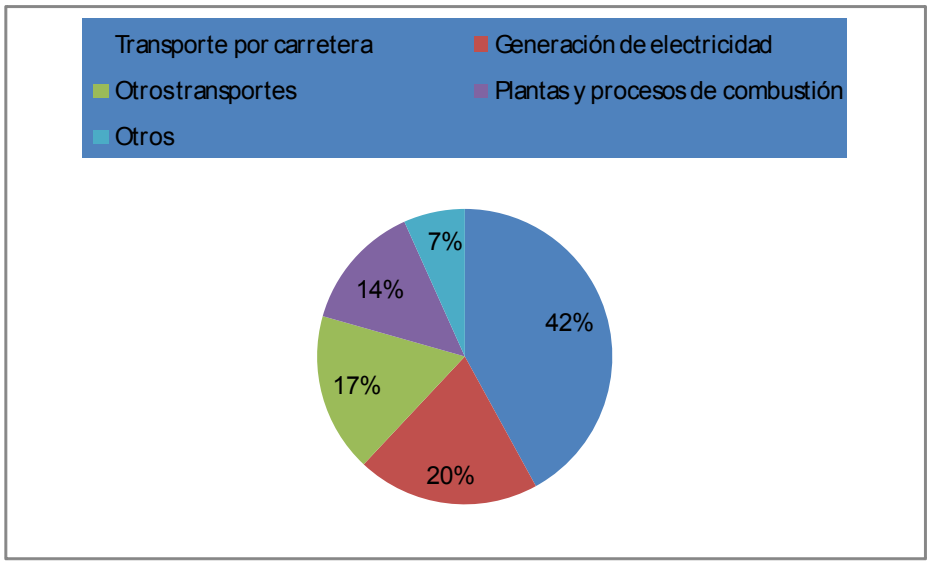


Figura II.1.- Actividades más importantes en cuanto a la emisión de óxidos de nitrógeno [Orozco, 2002].

II.1.1 Óxido nítrico, NO

El óxido nítrico (NO) es un gas incoloro, muy poco soluble en agua. Su toxicidad es menor que la del NO_2 pero sus vapores irritan los ojos y el tracto respiratorio y, a elevadas concentraciones, puede ocasionar edema pulmonar e incluso la muerte. Es un compuesto poco reactivo, aunque experimenta una lenta pero constante oxidación para formar NO_2 (ecuación II.1). El óxido nítrico reacciona con el ozono para dar oxígeno, oxidándose a NO_2, constituyendo uno de los sumideros de ozono troposférico más importantes.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(ec. II.2)}$$

II.1.2 Dióxido de nitrógeno, NO_2

El NO_2 es un líquido a temperatura inferior a 21.2 ºC, aunque se considera como gas más que como vapor. Tiene un color pardo rojizo y olor irritante. En estado líquido se autoioniza en muy pequeña extensión en NO_2^+ y NO_2^-, lo que explica que al disolverlo en agua fría se formen los ácidos nítrico y nitroso. En estado gaseoso es más denso que el aire. A temperaturas inferiores a -10 ºC se dimeriza en N_2O_4, coexistiendo ambos, pero al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO_2.

El NO_2 es un agente oxidante muy fuerte que actúa como comburente frente a materiales combustibles. Se disuelve en muchos compuestos orgánicos (sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc). En seco, no ataca a los metales, pero sí lo hace en presencia de humedad, formando ácido nítrico. Tanto el NO_2 como el NO pueden reaccionar de forma violenta, con riesgo de inflamación y/o explosión con sustancias como boro, óxido de cloro, hidrocarburos, fosfina, olefinas, nitrobenceno, amoníaco, sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc.

En cuanto a sus efectos cabe indicar que es un compuesto muy tóxico, pero las concentraciones habituales en las ciudades no son lo suficientemente elevadas para desencadenar efectos agudos de consideración. Los efectos en la salud humana se concretan sobre todo en el aparato respiratorio, habiéndose observado que cuando se supera una concentración media de 190 $\mu g/m^3$ en el 40 % de los días, aumenta la frecuencia de las infecciones de las vías respiratorias [Samet y Utell, 1990].

Se ha comprobado que se necesitan concentraciones superiores a 1880 μg/m^3 para producir daños en adultos sanos. Se han realizado numerosos estudios con personas que sufren asma, enfermedades crónicas obstructoras del pulmón y bronquitis crónica, que han demostrado efectos como la reducción del volumen forzado de expiración o incrementos en la sensibilidad de las vías respiratorias a bajas concentraciones de NO_2 [WHO, 2000].

La Organización Mundial de la Salud, propone valores guía de 200 μg/m^3 para exposiciones de 1 hora y de 40 μg/m^3 como promedio anual [WHO, 2000].

Sobre la vegetación presenta baja toxicidad comparado con otras sustancias como el ozono, aunque concentraciones muy altas pueden ocasionar defoliación, clorosis, pérdidas de producción en algunas especies y disminución o paralización del crecimiento.

Sobre los materiales no causa daños directos, sin embargo reacciona con el agua para dar ácido nítrico (HNO_3) que es un ácido fuerte de acción corrosiva, acelerando la oxidación de los metales.

Así mismo, el ácido nítrico deteriora las piedras calcáreas ($Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$) mediante ataque químico con formación de nitrato cálcico que es soluble y rápidamente eliminado de la superficie de la piedra, deteriorándola, según las reacciones siguientes:

$$2\ HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(ec. II.3)}$$

$$Ca(OH)_2 + 2\ HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O \qquad \text{(ec. II.4)}$$

Además, el NO_2 en presencia de SO_2 produce un efecto sinérgico en los daños por corrosión producidos por este último [Health – Canadá, 1999].

Es el precursor del ozono troposférico y de otras sustancias como el nitrato de peroxiacetilo (PAN), un agente irritante para los ojos [Zedda et col, 1998] y tóxico para las plantas [Teklemariam et col, 2004].

El SO_2 y el NO_2 son los contribuyentes mayoritario y minoritario, respectivamente, de la lluvia y niebla ácida. Los ácidos sulfúrico y nítrico son absorbidos por el suelo, el agua y la vegetación, generando cambios en la composición química de los mismos y causando graves daños en aguas dulces, bosques y ecosistemas naturales sensibles a la acidificación.

Por último, el dióxido de nitrógeno es un agente activo en el fenómeno denominado eutrofización, consistente en el enriquecimiento de nutrientes en aguas dulces de lagos y embalses, originando un exceso de fitoplancton o de algas.

II.1.3 Ciclo fotoquímico de los óxidos de nitrógeno

El óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno se encuentran implicados en un ciclo fotoquímico que es la causa de la producción de ozono troposférico, Figura II.2.

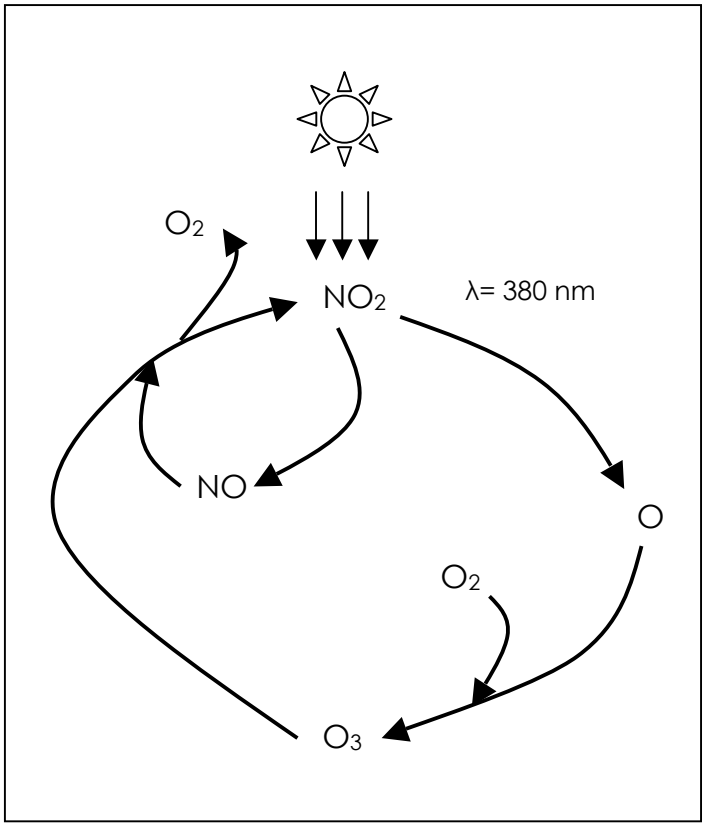


Figura II.2.- Ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno.

Este ciclo transcurre a través de los procesos siguientes [Orozco, 2002]:

a) El NO_2 absorbe radiación de longitud de onda del orden de 380 nm, disociándose en NO y oxígeno atómico.

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O \qquad \text{(ec. II.5)}$$

b) El oxígeno atómico producido mediante la ecuación II.5 reacciona con oxígeno molecular, originando ozono.

$$O_2 + O \rightarrow O_3 \qquad \text{(ec. II.6)}$$

c) El ozono formado reacciona con el NO de la ecuación II.5, originando de nuevo NO_2 y oxígeno, cerrándose el ciclo.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(ec. II.2)}$$

En ausencia de perturbaciones, las concentraciones de NO_2 y NO permanecerían constantes en sus valores de equilibrio, según la tasa de emisión y la intensidad de radiación existente. Sin embargo, la presencia de otros contaminantes en el medio distorsiona notablemente el ciclo y conduce a la aparición de importantes contaminantes secundarios.

Durante el día, la evolución de los óxidos de nitrógeno está controlada por los radicales hidroxilo (OH·) e hidroperoxilo (HO_2·). Las reacciones con estas especies son secundarias puesto que tienen velocidades inferiores a las del ciclo fotolítico comentado, y se pueden resumir en las siguientes:

$$OH\cdot + NO \rightarrow HNO_2 \qquad \text{(ec. II.7)}$$

$$OH\cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3 \qquad \text{(ec. II.8)}$$

$$HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow OH\cdot + NO_2 \qquad \text{(ec. II.9)}$$

$$HO_2^{\cdot} + NO_2 \rightarrow HNO_2 + O_2 \qquad \text{(ec. II.10)}$$

Como se observa en las ecuaciones II.7 y II.9, el NO es oxidado a NO_2 sin consumir ozono por lo que estas reacciones, indirectamente, son responsables de parte del ozono troposférico [Singh, 1987].

El ácido nitroso (HNO_2) se puede disociar y comenzar de nuevo la cadena de reacciones, ecuación II.11.

$$HNO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + OH\cdot \qquad \text{(ec. II.11)}$$

Se ha establecido la posibilidad de que el HNO_2 pueda reaccionar con aminas en el aire dando lugar a nitrosaminas cancerígenas [Hanst, 1977; Pitts JN, 1978].

Durante la noche, las reacciones se inician por la presencia de ozono, capaz de oxidar el NO_2 a NO_3. La reacción transcurre a través de la formación de varios óxidos de nitrógeno, lo que únicamente es posible en ausencia de radiación solar, dada la inestabilidad fotolítica de estas especies.

$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(ec. II.12)}$$

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 \qquad \text{(ec. II.13)}$$

La consecuencia final de estas oxidaciones es la formación de ácido nítrico, presente en la neblina ácida de las primeras horas del día, la cual posteriormente sufre deposición en forma de lluvia ácida o de nitratos, originados por reacción con partículas de metales o amoniaco presentes en la atmósfera.

Además, el NO_3 probablemente es responsable de la iniciación de reacciones en cadena, produciendo durante la noche concentraciones significativas de radicales peroxilo [Platt, 1990].

Los hidrocarburos o compuestos orgánicos volátiles (COVs) son capaces de reaccionar con los radicales hidroxilo, el oxígeno atómico y el ozono originando sustancias de estado de oxidación superior o generando nuevos radicales libres capaces de iniciar nuevas reacciones homolíticas. Estas reacciones conducen, nuevamente, a la obtención de especies de mayor estado de oxidación, como los radicales peroxilo los cuales pueden reaccionar con NO_2 para formar los nitratos de peroxiacilo. La distorsión del ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno como consecuencia de la presencia de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera se puede representar mediante la Figura II.3.

El nitrato de peroxiacetilo (PAN) es el producto de oxidación del NO_2 más abundante pero también se producen otros nitratos orgánicos como el ácido peroxinítrico (HO_2NO_2), el nitrato de peroxipropionilo (PPN) o el nitrato de peroxibenzoilo (PBzN) [Singh, 1987; Harwood, 2003]. Según Harwood (2003), el PAN y el PPN son fitotóxicos y mutagénicos a altas concentraciones.

Al conjunto de óxidos de nitrógeno, ozono, aldehídos, peroxinitratos y otros contaminantes secundarios, todos ellos de poder oxidante mucho mayor que el oxígeno, se le conoce con el nombre de *smog fotoquímico*, de carácter altamente nocivo.

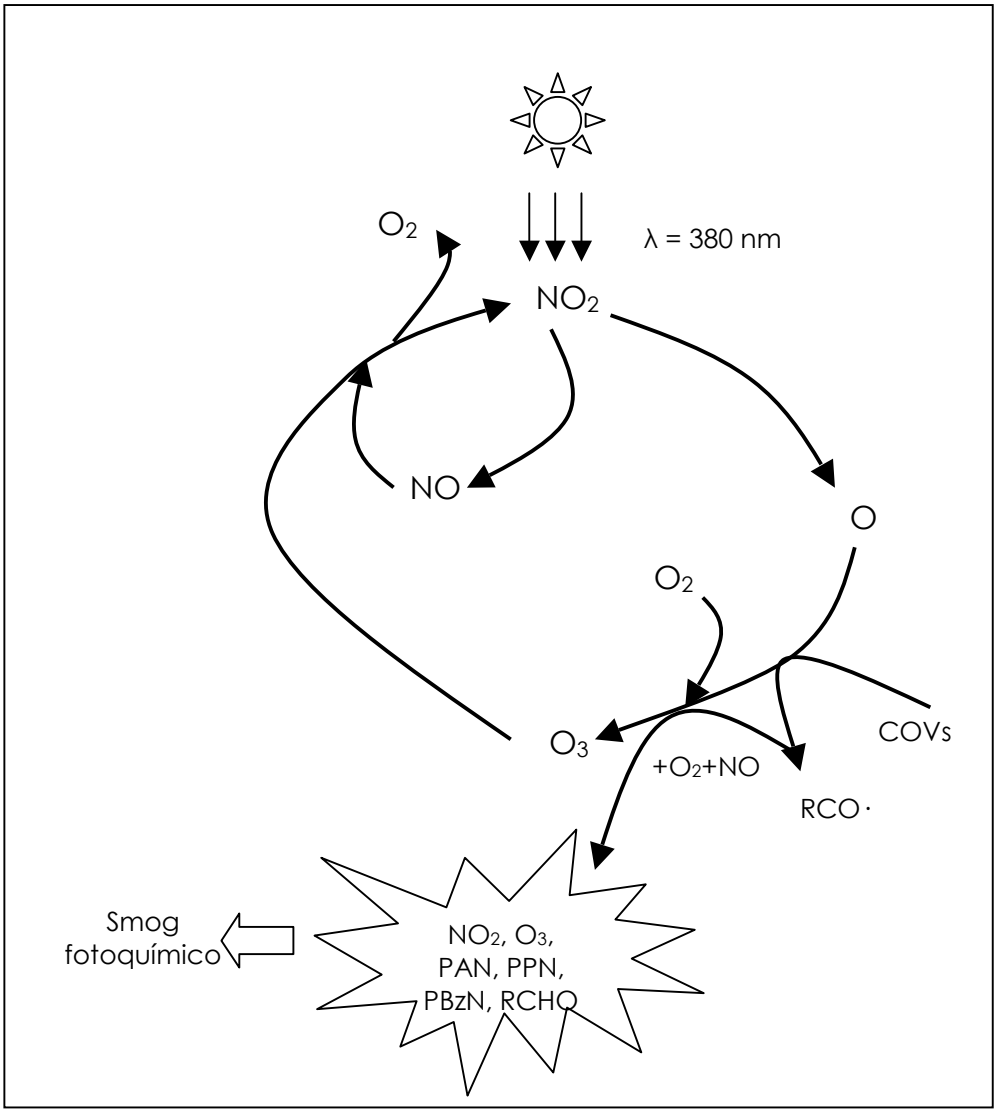


Figura II.3.- Distorsión del ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno debido a la presencia de COVs.

La suma de NO, NO_2, HNO_3, HNO_2, HO_2NO_2, N_2O_3, NO_3, PAN y otros nitratos gaseosos recibe el nombre de NO_y [Singh HB, 1987]. La diferencia entre NO_y y NO_x se conoce como NO_z o especies reactivas de nitrógeno.

En la actualidad, las concentraciones ambientales de estos gases, a excepción de los NO_x, no están reguladas, sin embargo, en determinadas circunstancias, puede ser interesante conocer el valor de los NO_y y NO_z. Así, por

ejemplo, la edad química de las masas de aire puede determinarse mediante la relación NO_z/NO_y [Luria et al., 1999], y la medida de NO_y y O_3/NO_z se ha empleado para conocer si en un emplazamiento determinado la concentración de ozono es dependiente de la concentración de COVs o, si por el contrario, lo es de la concentración de NO_x, y de este modo proponer estrategias para reducir las concentraciones de ozono [Trainer M. et col, 1993; Milford J.B. et col, 1994; Sillman S., 1995; Tonnesen G.S., 2000; Blanchard C.L. et col, 2001; Quansong D. et col, 2005; Shon Z.H. et col, 2007].

II.2 Métodos analíticos para la medida de óxidos de nitrógeno en aire. Método de quimiluminiscencia por reacción con ozono

II.2.1 Métodos analíticos para la medida de óxidos de nitrógeno en aire

Las técnicas analíticas para identificar y cuantificar NO_2 y NO son muy variadas y pueden responder a diversas clasificaciones. La utilizada en esta Memoria las divide en aquéllas empleadas para obtener *mediciones indicativas* y las que son aptas para realizar *mediciones fijas*, según la Directiva 2008/50/EC.

La citada Directiva establece la técnica de quimiluminiscencia con ozono como el método de referencia para la obtención de mediciones fijas, si bien contempla la posibilidad de utilizar otras técnicas siempre que se demuestre su idoneidad, esto es, que los resultados no presenten diferencias significativas con los obtenidos con la de referencia, que sean capaces de proporcionar lecturas horarias y que tengan una autonomía de funcionamiento mínima de 15 días. Estas condiciones excluyen todos aquéllos métodos que requieren tiempos de preconcentración de las muestras superiores a una hora y los basados en la química húmeda.

II.2.1.1 Métodos analíticos para la obtención de medidas indicativas

Los más utilizados son la **cromatografía iónica** y la **colorimetría**, seguidos de la **fluorimetría**.

La **cromatografía iónica** es un método eficaz para separar y cuantificar iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Los iones presentes en una muestra tienen diferentes afinidades para ser retenidos por la resina, de modo que, al producirse la elución, el orden de aparición de cada uno de ellos es diferente. Los cromatogramas obtenidos presentan picos cuya posición es característica del tipo de ión y su área es proporcional a la cantidad presente del mismo.

La **colorimetría** es una técnica instrumental basada en el desarrollo de color en una muestra líquida para, posteriormente, medir su absorbancia a una determinada longitud de onda del espectro visible. El método clásico colorimétrico para la determinación de NO_2 es el de Griess-Saltzman. Los reactivos son el ácido sulfanílico y la N-(1-naftil)etilendiamina en medio acidificado con ácido acético. El NO_2 es reducido a HONO y éste reacciona con el ácido sulfanílico para formar un compuesto de diazonio que reacciona con la naftiletilendiamina formando un producto azoico de color rosa que se mide a 550 nm.

La **fluorimetría** es una técnica de emisión de radiación. Ésta se produce después de la absorción de un fotón por parte de una sustancia, seguida por la pérdida de la energía adquirida –por emisión de fotones- mediante choques moleculares. Las moléculas orgánicas de masas moleculares medias o altas y rígidas son las que presentan esta cualidad analítica. La fluorimetría utiliza, en general, radiación ultravioleta como agente de excitación y la radiación emitida se sitúa frecuentemente dentro del rango visible.

La mayor parte de los métodos anteriores requieren etapas previas de **preconcentración de las muestras** para poder ser utilizados en medidas ambientales, siendo los dispositivos más empleados para ello los captadores pasivos.

Los **captadores pasivos** son dispositivos de bajo coste cuyo principio de funcionamiento es la transferencia de materia desde el ambiente hacia un medio capaz de retener, por adsorción o absorción con reacción química, la o las sustancias de interés [Baeza, 2000]. Dado que estos dispositivos funcionan

autónomamente, esto es, sin bombas de aspiración, requieren periodos de muestreo que varían entre uno o varios días hasta una o varias semanas para proporcionar masas que puedan ser cuantificadas por las técnicas analíticas aplicables.

El primer captador pasivo utilizado para la medida de NO_2 ambiental fue el desarrollado por Palmes (1973, 1976), utilizando como absorbente trietanolamina (TEA) y aplicado en su inicio a la medición de concentraciones en ámbitos laborales. Posteriormente fue introducido por Atkins (1986) en la monitorización de concentraciones ambientales de NO_2 y desde entonces ha sido utilizado en campañas de muestreo [Campbell, 1988; Atkins, 1995] obteniendo resultados con incertidumbres inferiores al 7%, en el primer caso, y al 3% en el segundo.

Sin embargo, otras publicaciones han revelado falta de concordancia entre los resultados proporcionados por captadores pasivos y los correspondientes a otras técnicas de referencia como la quimiluminiscencia, tal y como indica Gair (1994) y, posteriormente, el propio Campbell (1995).

Ante estos resultados contradictorios, De Santis (2000) investigó la idoneidad de los captadores pasivos de NO_x como métodos de medida indicativos de la calidad del aire, de acuerdo con los criterios de la Directiva 1999/30/EC. Para dar cumplimiento a esta normativa, la incertidumbre de las medidas obtenidas ha de ser inferior al 25%. Los resultados de los experimentos demostraron diferencias significativas entre las lecturas de los captadores y las del método de referencia empleado, quimiluminiscencia. De Santis señaló que las posibles causas de las desviaciones observadas se debían a la fotodegradación del aducto NO_2-TEA formado o bien a la extracción incompleta del nitrito absorbido. En 2002, este mismo autor, publicó los resultados de la evaluación de un nuevo captador pasivo para NO_2 que, en lugar de utilizar TEA como absorbente, emplea filtros previamente sumergidos en una disolución acuosa de Na_2CO_3, y que cumple los requisitos de incertidumbre de la citada Directiva.

Recientemente Ozden (2008) ha señalado que la evaluación en campo de un nuevo captador pasivo de vidrio que utiliza TEA como absorbente es válida según los requerimientos de la legislación en vigor, por lo que todavía hoy existen diferentes opiniones en cuanto al comportamiento de estos sistemas de muestreo.

En todos los casos, la captación pasiva es seguida de la cuantificación analítica del nitrito recogido. Este análisis se lleva a cabo, principalmente, mediante cromatografía iónica [Shooter, 1997; Kasper-Giebl, 1999; De Santis, 2002; Plaisance, 2004] y colorimetría mediante el empleo del reactivo Griess-Saltzman [Palmes, 1981; Heal, 1999; Yamada, 1999; Ozden, 2008].

Respecto a los materiales de construcción de los captadores pasivos, Heal (1999) recomienda no utilizar tubos de cuarzo puesto que transmiten la radiación UV produciéndose, probablemente, la fotólisis del NO_2. En cuanto a los captadores acrílicos, éstos suelen sobreestimar las concentraciones de NO_2 en comparación con los analizadores por quimiluminiscencia (+27%), probablemente como consecuencia de la reacción entre el NO y el O_3 ambiental en el interior del captador. Sin embargo, el autor concluye afirmando la idoneidad de los captadores pasivos de NO_2 para la obtención de medidas semicuantitativas de este contaminante en aire.

La medida de los NO_x totales es también posible mediante el uso de captadores pasivos que incorporan una superficie oxidante adecuada, por ejemplo, papel de filtro impregnado con una disolución acuosa al 5% de CrO_3 [De Santis, 2002], que oxida el NO a NO_2.

Erxleben (1998) empleó un dispositivo denominado **célula de cromatomembrana** para realizar la etapa de preconcentración. La célula está separada en dos compartimentos por una membrana microporosa. La disolución absorbente, TEA, ocupa los macroporos de un cilindro insertado en la célula. El gas es capaz de fluir por los microporos y macroporos, produciéndose el intercambio de materia. El funcionamiento de los equipos es de tipo FIA (Flow Inyection Analysis) y es capaz de proporcionar lecturas cada 15 o 20 minutos. La detección se lleva a cabo por cromatografía iónica.

Otro dispositivo interesante es el utilizado por Milani (2001) que permite cuantificar NO_2 en aire ambiente y diferenciarlo del HONO, generalmente presente con aquél y no discriminable por el métdodo tradicional de Griess-Saltzman. El citado dispositivo recibe el nombre de "***Gas-permeable Liquid Core Waveguides***" que puede ser traducido como Guía de Ondas de Núcleo Líquido Permeable a Gases. Está formado por dos cilindros concéntricos. Por el cilindro interior, construido con Teflón® AF (un fluoropolímero transparente con un índice de refracción inferior al del agua cuando es irradiado con radiación visible-UV) fluye la disolución acuosa con el reactivo de Griess-Saltzman. Entre los cilindros

interior y exterior (de vidrio) circula el gas. Los tubos de Teflón® AF pueden ser utilizados como guías de ondas que transportan la luz con escasas pérdidas, permitiendo su uso en espectroscopía de absorción de largo recorrido. La velocidad de permeación de los gases a través del tubo de Teflón® depende de la solubilidad y del coeficiente de difusión del analito a través del polímero, así como de la velocidad con la que es consumido por la disolución del interior. Con este dispositivo Milani es capaz de discriminar el NO_2 del HONO utilizando dos núcleos líquidos de diferentes longitudes y espesores.

En los últimos años se han empleado también los dispositivos denominados ***scrubbers o denuders***. En 1991, Večeřa y Dasgupta lo utilizaron acoplado a un cromatógrafo iónico para la determinación de los ácidos nítrico y nitroso. Komazaki (1999) empleó un *scrubber* consistente en un tubo de vidrio recubierto con dióxido de titanio e hidroxiapatita. El óxido de titanio cuando es iluminado con luz de longitud de onda inferior a 400 nm genera electrones que catalizan reacciones de reducción y oxidación. En estas condiciones, se produce la oxidación catalítica del NO en la superficie del TiO_2 en presencia de oxígeno y vapor de agua, produciéndose NO_2 y HNO_3. La hidroxiapatita favorece la adsorción del NO_2 formado. A continuación se lava el catalizador con agua desionizada y se recogen las aguas con los nitritos y nitratos. La muestra extraída se analiza por cromatografía iónica. Es posible determinar el NO_2, separadamente del NO, si el proceso se lleva a cabo en la oscuridad.

Toda (2007a) emplea de nuevo un *scrubber* húmedo para concentrar la muestra de aire mediante una disolución de TEA. La novedad radica en el diseño del mismo. El *scrubber* consta de microcanales por los que circula la disolución captadora y de otros tantos por los que lo hace el gas. Los microcanales de uno y otro tipo están separados por una membrana de PTFE permeable al NO_2. La disolución con el nitrito absorbido se mezcla con el reactivo de Griess-Saltzman y se determina la absorbancia de la muestra con un pequeño detector. Los NO_x también pueden ser cuantificados utilizando un pequeño convertidor en miniatura por radiación UV, de modo que el NO es oxidado a NO_2. El límite de detección de la técnica es de 3 ppb y la respuesta es lineal hasta 50 ppm. Todo el sistema está montado en continuo.

Tal y como indica Maeda (1980), el NO_2 reacciona con **luminol** en disolución acuosa para producir un compuesto en estado excitado que, al pasar al estado fundamental, emite radiación visible a 465 nm –quimiluminiscencia-, permitiendo obtener lecturas directas en tiempo real. Las interferencias del

dióxido de carbono, el ozono y el dióxido de azufre pueden ser eliminadas aumentando el pH de la disolución, en el primer caso, y añadiendo sulfito sódico, en los dos últimos. Wendel (1983) modificó el dispositivo empleado por Maeda utilizando filtros impregnados con la disolución de luminol e incorporando un depósito con la disolución de trabajo. La reacción entre el luminol y el NO_2 ha constituido la base para el desarrollo comercial de analizadores de NO_2. No obstante, estos equipos requieren un suministro periódico de la disolución de luminol y, aunque disponen de una reserva de líquido, el volumen necesario de la misma para alimentar al equipo durante un mínimo de 15 días, hace inviable su aplicación como método fijo de medición. Las respuestas de estos equipos están afectadas por interferentes, sobre todo el ozono y el PAN [McClenny, 2002].

Wang (2005) describe un **método quimiluminiscente húmedo** acoplado a un sistema de inyección secuencial que permite obtener alrededor de 80 datos de concentración por hora. El método se basa en la captación de NO_2 en forma de nitrito con TEA. El nitrito reacciona con peróxido de hidrógeno para formar ácido peroxinitroso en medio ácido, el cual es llevado posteriormente a medio básico para dar lugar a peroxinitrito. Este último se descompone en NO^- y oxígeno excitado que emite radiación al pasar al estado fundamental.

Zhan (2002) utiliza un **reactivo fluorescente** para la determinación de NO_x en aire. Para ello, hace borbotear la muestra en una disolución 0.1N de NaOH. A la disolución se le añade posteriormente tetraamino ftalocianina de aluminio cuya fluorescencia es apantallada proporcionalmente a la concentración de nitrito presente. Bajo condiciones óptimas, el rango donde se mantiene la linealidad es de 0.24 a 9.6 ppb, siendo el límite de detección de 0.08 ppb. El método mide directamente concentraciones de NO_2 pero puede emplearse para determinar NO_x convirtiendo a NO_2 el NO presente mediante, por ejemplo, óxido de cromo.

Toda (2007b) detalla la **detección secuencial por fluorimetría** de HONO, NO y NO_2 mediante SIA (*Sequential Inyection Analysis*). El tiempo de cada ciclo, esto es, el necesario para obtener una lectura de cada especie, es de 20 minutos, aproximadamente. La fluorimetría, a juicio del autor, es más económica en cuanto a los costes de los reactivos que la colorimetría Griess-Saltzman. Consiste en la reacción del nitrito captado (empleando una disolución de TEA para el NO y el NO_2, y HCl para el HONO) con el Ácido C (3-amino-1,5-naftalendisulfonato sódico) en medio ácido para dar un compuesto de diazonio,

y la rápida alcalinización posterior para la activación de la fluorescencia. Los límites de detección son de 0.22, 0.28 y 0.35 ppb para HONO, NO_2 y NO, respectivamente.

Otra técnica alternativa para la determinación de óxidos de nitrógeno consiste en medir los **cambios producidos en las capacitancias** de determinadas **mezclas binarias de óxidos semiconductores** [Ishihara, 1996; Sayago, 1995]. No obstante, esta técnica no es aplicable por el momento en el ámbito de la calidad del aire puesto que las concentraciones necesarias para producir cambios perceptibles en las capacitancias son del orden de ppm y, además, se necesitan tiempos superiores a 30 minutos para que los sensores recuperen las capacitancias iniciales, una vez que ha cesado la exposición.

II.2.1.2 Métodos analíticos para la obtención de mediciones fijas

McClenny et col (2002) han elaborado un listado de métodos con equivalencia contrastada respecto a la quimiluminiscencia para el análisis de óxidos de nitrógeno. A continuación se describe cada uno de ellos para, finalmente, profundizar en el de quimiluminiscencia con ozono.

La **fluorescencia inducida por láser (LIF)** consiste en la absorción de radiación por las moléculas de NO o NO_2 y la subsiguiente reirradiación a diferentes longitudes de onda. Fue utilizada por primera vez con éxito para la medida de NO_2 en 1970 por Gelbwasch (1972), mediante la combinación de frecuencias fijas de láseres y filtros líquidos con alta capacidad de discriminación. Posteriormente, los láseres de frecuencia fija fueron reemplazados por lámparas pulsantes como fuentes de luz [Fincher, 1977]. Sin embargo, ninguna opción llegó a prosperar comercialmente en comparación con la quimiluminiscencia de NO con O_3, previa conversión del NO_2 a NO. En la actualidad, la tecnología LIF ha resurgido gracias al empleo de fuentes láser sintonizables de alta energía. Thornton et col (2000) han discutido el desarrollo de los sistemas LIF y han presentado un diseño que incorpora los últimos avances en esta técnica. Trabajos similares han sido publicados por Matsumoto (2001), Day (2001) y, recientemente, por Miyazaki (2008), quien ha encontrado un 99% de concordancia entre los resultados obtenidos con LIF y con un analizador comercial por quimiluminiscencia.

Las dos técnicas de **absorción óptica** más importantes son la **espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS)** y la **espectroscopia láser de diodo sintonizable (TDLAS).**

La **técnica DOAS** consiste en un transmisor que envía un haz de luz a un receptor. El haz contiene diferentes longitudes de onda que van desde el ultravioleta al visible. Los diferentes contaminantes gaseosos absorben radiación en longitudes de onda características a lo largo del camino óptico, generalmente abierto a la atmósfera y cuya longitud puede ser hasta de 800 metros. El receptor está conectado a un dispositivo que mide la intensidad de las diferentes longitudes de onda. A partir de esta información y de los espectros de absorción de las distintas sustancias gaseosas se puede obtener la concentración media de cada una de ellas en la longitud atravesada por el haz de luz.

Stutz (1997) determinó con este sistema NO_2 junto con otros gases. El límite de detección para este gas fue de 0.1 ppb y los tiempos de medida oscilaron entre 2 y 5 minutos.

Se han llevado a cabo intercomparaciones de DOAS comerciales con métodos fijos aprobados por EPA, obteniéndose resultados con un alto grado de concordancia [Stevens, 1993], así como con otros métodos comerciales y de investigación [Hender, 1993; Febo, 1996; Plane, 1992].

Las ventajas específicas del DOAS son la alta especificidad, puesto que la absorción de las moléculas se hace en bandas de longitud de onda muy estrechas características de cada compuesto, la determinación simultánea de varias especies y la facilidad de instalación del sistema.

La **técnica TDLAS** consiste en la absorción de energía en el infrarrojo medio por parte de las moléculas de gas, pero en este caso la longitud de onda de la radiación incidente es sintonizable. Dado que la frecuencia de salida tiene una anchura de banda extremadamente estrecha es posible seleccionar aquélla que es característica de la especie a medir, eliminando los efectos de otras sustancias interferentes. Generalmente, la muestra de aire es llevada a una celda de vidrio en donde se sitúa la óptica del sistema que redirige la radiación en zigzag creando un camino óptico de hasta 100 m de longitud. La banda de energía seleccionada por medio del TDLAS es dependiente de la temperatura por lo que estos sistemas suelen operar por debajo de los 50 K, siendo las variaciones de temperatura el método más conveniente para sintonizar el diodo

[Schiff, 1983]. Dada la especificidad del sistema, ha sido utilizado frecuentemente como método de referencia en campo en intercomparaciones [McClenny, 2002]. Con respecto a la medida de NO_2, el sistema ha sido utilizado por Schiff (1983) y Li (2004) satisfactoriamente, y comparado con otros métodos por Fehsenfeld (1987) y Reid (1980). Parrish (2000) advierte que esta técnica tiene límites de detección superiores a otras, pero con ciertas precauciones en el muestreo se pueden obtener resultados con exactitudes aceptables.

II.2.2 Método de quimiluminiscencia por reacción con ozono

II.2.2.1. Concepto de quimiluminiscencia. Orígenes.

La quimiluminiscencia puede definirse, según Glover (1975), como la emisión de luz a consecuencia de una reacción química. El fenómeno de la quimiluminiscencia se conoce desde mitad del siglo XIX, sin embargo su aplicación como técnica de análisis de gases aparece en los últimos años de la década de 1950.

En dicha época, en Estados Unidos, creció la preocupación por las elevadas concentraciones de óxidos de nitrógeno emitidas a la atmósfera por los vehículos a motor. Cuando las autoridades federales de los distintos Estados adoptaron límites de emisión de ciertos contaminantes en los gases de escape, se puso de manifiesto la falta de un método adecuado para la medida de los óxidos de nitrógeno. Los métodos húmedos disponibles en aquellos momentos eran más bien aptos a nivel de laboratorio y presentaban incertidumbres en cuanto a la interpretación de los resultados obtenidos. La técnica de quimiluminiscencia fue aplicada con éxito en 1969 para resolver este problema, consiguiendo una amplia aceptación por sus ventajas intrínsecas, principalmente, rapidez, reproducibilidad y selectividad convirtiéndose en la técnica estándar en Estados Unidos y en la Unión Europea para la medida de óxidos de nitrógeno emitidos por los vehículos y en calidad de aire.

La quimiluminiscencia es el resultado de un proceso de excitación química que implica el aumento de la energía total de una molécula a través de una reacción química. Cuando una molécula excitada emite radiación se produce una transición permitida a un estado de energía inferior. La relación entre el cambio de energía y la frecuencia de la radiación emitida viene dada por la ecuación II.14.

$$E_1 - E_2 = \Delta E = h\upsilon \qquad \text{(ec. II.14)}$$

donde *h* es la constante de Planck y υ es la frecuencia de la radiación.

El proceso de quimiluminiscencia puede ser descrito según la secuencia siguiente:

$$A + B \rightarrow C^* + D \qquad \text{(ec. II.15)}$$

donde C^* representa la molécula excitada, que se desactiva mediante:

$$C^* \rightarrow C + h\upsilon \qquad \text{(ec. II.16)}$$

En ocasiones, la fotólisis de determinadas sustancias puede conducir a la formación de especies excitadas, en cuyo caso se habla de fotoquimiluminiscencia, como ocurre en los dos ejemplos siguientes.

$$AB + h\upsilon \rightarrow A^* + B \qquad \text{(ec. II.17)}$$

$$A + CD + h\upsilon \rightarrow AC^* + D \qquad \text{(ec. II.18)}$$

II.2.2.2 Eficiencia de las reacciones de quimiluminiscencia

La energía radiante emitida como resultado de la excitación química es un factor fundamental a la hora de considerar la utilidad analítica de una reacción determinada. Esta energía, para un número dado de moléculas de reactantes, depende del destino de las moléculas excitadas puesto que éstas también pueden perder energía a través de colisiones –lo que se conoce con el nombre de "*quenching" o efecto de apagado*-, de modo que, cuanto mayor es la probabilidad de choques intermoleculares en un sistema, menor será el número de moléculas excitadas que emitan radiación medible.

A continuación se describe con mayor detalle dos parámetros opuestos, "el tiempo útil de radiación" y "el tiempo útil de colisión".

La probabilidad, $A_{2,1}$, de que una molécula en un estado de energía 2 pase a otro de energía inferior 1 con emisión de radiación viene dada por [Glover, 1975]:

$$A_{2,1} = \frac{8\pi\tilde{\upsilon}^2}{c^2 N_1}\frac{P_1}{P_2}\int_0^a a d\upsilon \qquad \text{(ec. II.19)}$$

donde N_1 es el número de moléculas por unidad de volumen en el estado 1, ũ es el número de onda, P_1 y P_2 son las probabilidades de cada uno de los dos estados, a es el coeficiente de absorción y c es la velocidad de la luz.

Si solamente es posible una transición, el tiempo útil de radiación, τ, viene dado por la ecuación II.20. Si son posibles "i" transiciones, la inversa del tiempo útil de radiación se calcula con la ecuación II.21.

$$\tau = \frac{1}{A_{2,1}} \qquad \text{(ec. II.20)}$$

$$\frac{1}{\tau} = A_{2,1} + A_{2,2} + ... + A_{2,i} \qquad \text{(ec. II.21)}$$

Mediante el empleo de un cálculo de este tipo, los tiempos de radiación medios de las especies excitadas pueden ser estimados, obteniéndose valores típicos de 10^{-8} segundos.

Por otra parte, el tiempo de colisión puede ser estimado a partir de consideraciones cinéticas. La ecuación II.22 proporciona el número de colisiones por unidad de tiempo que se puede esperar que una molécula experimente.

$$t_q = 4\pi N_v \sigma^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} \qquad \text{(ec. II.22)}$$

donde N_v es el número de moléculas por mililitro, σ es el diámetro de la molécula y M es la masa de la misma.

Por ejemplo, en el caso del nitrógeno en condiciones normales, el número de colisiones por segundo es de $8 \cdot 10^9$ o lo que es igual, tiene un tiempo útil de colisiones de $1.3 \cdot 10^{-10}$ segundos, por tanto una molécula excitada puede sufrir, al menos, 100 colisiones durante el tiempo en el que puede perder su energía por radiación.

De todo lo anterior, se deducen dos conclusiones importantes. Por una parte, es conveniente realizar medidas de quimiluminiscencia a presiones reducidas, de modo que la probabilidad de choque se reduzca y, por otra, la

desactivación por colisiones con terceras moléculas dependerá de la naturaleza de aquéllas presentes en el sistema.

Al análisis anterior habría que añadir otro factor: la capacidad de una especie excitada a sobrevivir a un número determinado de colisiones. Por ejemplo, el NO_2 excitado se desactiva con una sola colisión, mientras que el mercurio activado sobrevive a muchas.

La eficiencia global de la reacción de quimiluminiscencia puede ser expresada de acuerdo con la ecuación II.23,

$$Eficiencia = \frac{F}{N} \qquad \text{(ec. II.23)}$$

donde F es el número de fotones emitidos y N es el número de moléculas que reaccionan. Según Seitz y Neary (1974), la eficiencia raramente excede de 0.01.

II.2.2.3. La quimiluminiscencia con ozono aplicada a la determinación de óxidos de nitrógeno en aire

En la actualidad, hay una gran variedad de analizadores comerciales basados en reacciones por quimiluminiscencia. Toda et al (2008) y Jipa (2008) han realizado recientemente sendos estudios sobre el "estado del arte" de la quimiluminiscencia aplicada al análisis de gases.

Básicamente, el método consiste en mezclar un gas reactante en exceso con la muestra de aire que contiene el gas contaminante a determinar. Los caudales de ambas corrientes deben permanecer constantes. La intensidad de la luz emitida como consecuencia de la reacción es proporcional a la concentración de los reactantes:

$$I = k[R][X] \qquad \text{(ec. II.24)}$$

donde *X* es el gas a medir (en este caso, NO) y *R* es el reactante en exceso (ozono). La medida de NO_2 se posibilita mediante la reducción de este último a NO. Si *R* es muy superior a *X*, entonces, se puede asumir que la intensidad de la radiación emitida es directamente proporcional a la concentración del constituyente a medir, esto es:

$$I = k'[X] \qquad \text{(ec. II.25)}$$

La cinética de la reacción entre el óxido nítrico y el ozono fue estudiada en profundidad por Clyne et col (1964), proponiendo un mecanismo de reacción bimolecular entre ambas especies, que tiene lugar por dos vías. La primera produce NO_2 en estado fundamental y tiene una energía de activación de 2.4 kcal/mol (ec. II.26), mientras que la segunda conduce a la obtención de NO_2 electrónicamente excitado (ec. II.27) y requiere una energía de activación de 4.2 kcal/mol. Las moléculas de NO_2 excitadas pasan al estado fundamental liberando energía (ec. II.28). Así mismo, puede tener lugar la desactivación de la molécula de NO_2 debido a colisiones intermoleculares –lo que se conoce como *quenching o efecto de apagado*- (ec. II.29) perdiéndose parte de la energía quimiluminiscente. Globalmente, la reacción entre el óxido nítrico y el ozono es exotérmica.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(ec. II.26)}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \qquad \text{(ec. II.27)}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\upsilon \qquad \text{(ec. II.28)}$$

$$NO_2^* + M \rightarrow NO_2 + M \qquad \text{(ec. II.29)}$$

El mecanismo anterior fue corroborado posteriormente por Clough et col (1967), quienes determinaron las constantes de velocidad de las reacciones anteriores, encontrando que sólo un 8% del dióxido de nitrógeno que se forma lo hace en estado excitado.

El efecto de *quenching* varía con la presión de modo que la ecuación II.29 se produce en mayor medida conforme aumenta la presión. Debido a estos dos hechos, la emisión de luz ocurre sólo en muy pequeña proporción. A pesar de ello, la quimiluminiscencia es un método muy sensible para la determinación de óxido nítrico lo que justifica su utilización para determinar este analito [Glover, 1975].

Clyne et col (1964) analizaron la energía emitida durante la reacción entre el óxido nítrico y el ozono y encontraron un espectro continuo desde 600 hasta 3000 nm, aproximadamente, con un máximo de radiación a 1200 nm. A pesar de la extensión del rango, sólo la región situada entre 600 y 875 nm es útil

analíticamente, debido a las interferencias provocadas por otras especies. En la práctica, para evitar cualquier posible emisión interferente en la región visible inferior a 600 nm se utilizan filtros rojos antepuestos al fotomultiplicador. El límite superior del rango de medida viene determinado por las características de cada fotomultiplicador.

El primer diseño de un analizador de óxido nítrico en continuo por quimiluminiscencia fue el realizado por Fontijn et col (1970). El sistema fue calibrado con concentraciones conocidas de NO obteniéndose una respuesta lineal entre 4 ppb y 100 ppm. También comprobaron que otros compuestos tales como NO_2, CO_2, CO, C_2H_4, NH_3, SO_2 y vapor de agua no presentaban interferencias en el método a las concentraciones habituales en el aire ambiente, si bien más recientemente Gerboles (2003) señala como interferente importante del método el vapor de agua.

Steffenson et col (1974) examinaron los parámetros de los que depende la intensidad de la reacción quimiluminiscente con el fin de optimizar el diseño de los analizadores de óxido nítrico. Basándose en la cinética propuesta por Clyne (1964) y Clough (1967), y realizando una serie de hipótesis, concluyen que la señal producida por el fotomultiplicador es función del flujo másico de NO que entra al reactor, de la densidad del gas (función, a su vez, de sus condiciones de presión y temperatura) y de las características de la cámara de reacción y del propio fotomultiplicador.

Para optimizar el diseño de estos analizadores, los autores concluyeron que se debe elegir un reactor cuyo tiempo de residencia sea suficientemente elevado, comparado con el tiempo de reacción de las moléculas de NO con O_3. Sin embargo, debe existir un compromiso entre el tiempo de residencia y el tamaño de la cámara de reacción puesto que la intensidad de la señal decrece proporcionalmente con la distancia al cuadrado de las moléculas al fotomultiplicador. El diseño de la cámara de reacción debe favorecer, además, la mezcla rápida y eficiente de los reactantes tan cerca de la ventana del fotomultiplicador como sea posible. Es conveniente que las paredes de la misma estén recubiertas de pintura reflectante. En cuanto al fotomultiplicador, debe tener una buena respuesta en el infrarrojo y bajo nivel de ruido y de corrientes residuales. La elección de fotocátodos de gran diámetro puede ser contraproducente ya que el ruido se incrementa con el cuadrado de su radio y no necesariamente mejora la relación señal/ruido. Por lo general, enfriando los

fotomultiplicadores a -10º C las corrientes residuales se reducen considerablemente [Glover, 1975].

La conversión del NO_2 a NO se ha llevado a cabo satisfactoriamente mediante muchos métodos. El original es el de conversión térmica. Se trata, simplemente, de un tubo de acero inoxidable calentado a 650-700º C lo que provoca la descomposición térmica del NO_2, según la ecuación II.30:

$$NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2 \qquad \text{(ec. II.30)}$$

Este procedimiento tiene dos inconvenientes. Por una parte, al tratarse de una reacción de segundo orden, la eficiencia de la misma depende de la concentración de NO_2 y de la presión parcial de oxígeno, lo que en última instancia depende de la presión total en la cámara de reacción. Por otro lado, la descomposición térmica no es específica para el NO_2, así compuestos como el amoniaco y determinadas aminas de bajo peso molecular pueden ser convertidos a NO a altas temperaturas [Matthews et col, 1977; McClenny et col, 2002] y, si el monóxido de carbono está presente en la muestra y el contenido de oxígeno es bajo puede ocurrir la ecuación II.31 [Glover, 1975]:

$$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2 \qquad \text{(ec. II.31)}$$

Por lo anterior, las concentraciones de NO_2 determinadas por quimiluminiscencia mediante su conversión térmica pueden estar sobrestimadas como consecuencia de la conversión de otras especies de nitrógeno reactivas en NO, aparte del NO_2. Los mayores porcentajes de error en la medida de NO_2 ocurren típicamente durante los periodos vespertinos de días cálidos y soleados, cuando la oxidación fotoquímica de los óxidos de nitrógeno a especies como HNO_3, HONO o PAN es máxima [McClenny, 2002].

Las limitaciones anteriores propiciaron el desarrollo de otros tipos de convertidores por Breitenbach y Shelef (1974), concluyendo que la utilización de reductores formados por mezclas de carbón con molibdeno a unos 300º C minimizaban las interferencias de otras especies. La mayor parte de los analizadores comerciales por quimiluminiscencia incorporan convertidores de este tipo. No obstante, ese mismo año, Winer et col (1974), utilizando este último reductor, publicaron una serie de pruebas en las que observan respuestas positivas del PAN y otros nitritos y nitratos orgánicos.

Por todo lo anterior, McClenny (2002) recomienda que la reducción se lleve a cabo mediante un procedimiento fotolítico, utilizando una fuente de radiación ultravioleta de 350 a 400 nm. Este método no está sujeto a interferencias por parte de otros NO_y y otras especies de nitrógeno no incluidas en el grupo anterior, si el convertidor está bien diseñado. Los convertidores fotolíticos no tienen una eficiencia del 100%, por lo que deben ser corregidos mediante un factor previamente determinado experimentalmente.

Recientemente, Steinbacher et col (2007) realizaron un estudio de las concentraciones de NO_x en Suiza mediante quimiluminiscencia con ozono utilizando dos tipos de convertidores, el tradicional consistente en una superficie caliente de molibdeno y uno fotolítico. Los resultados obtenidos con el primer tipo de convertidor confirman una sobrestimación del 17 al 30% de las concentraciones de NO_2 en las zonas de muestreo de poca altitud, mientras que en zonas altas se obtuvieron concentraciones superiores a las "reales" en porcentajes comprendidos entre el 24 y el 57%.

A pesar de los resultados anteriores, en la actualidad la gran mayoría de los convertidores incorporan molibdeno a temperatura relativamente alta.

II.2.2.4. Componentes básicos de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia

La configuración de los componentes de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia puede variar de unos equipos a otros, fundamentalmente en lo que se refiere al número de cámaras de reacción y características de los fotomultiplicadores (Figuras II.4, II.5 y II.6). No obstante, todos ellos disponen de una serie de constituyentes básicos que se comentan brevemente:

- **Bomba de aspiración**: incorporada dentro del equipo o en el exterior y situada generalmente al final. Permite la entrada de muestra y de aire –necesario para la producción del ozono- al equipo, realiza vacío en la cámara de reacción y expulsa los gases de ésta, previa depuración a través de un *scrubber* con carbón activo.

- **Generador de ozono:** produce el ozono en exceso necesario para la reacción de quimiluminiscencia a partir del oxígeno del aire mediante radiación ultravioleta o con una descarga eléctrica de alto voltaje.

- **Cámara de reacción:** es donde se produce la reacción de quimiluminiscencia. Debe estar construida con materiales inertes. El diseño adecuado de la misma es fundamental para optimizar los resultados del proceso quimiluminiscente. La cámara se mantiene a temperaturas mayores a la ambiental para evitar condensaciones. La reacción se debe llevar a cabo a baja presión para minimizar los efectos de "apagado" y aumentar la sensibilidad. Los equipos pueden disponer de una (Figura II.4) o dos cámaras de reacción (Figuras II.5 y II.6). En el primer caso, la medida de NO y NO_x se produce de forma secuencial mientras que en el segundo se hace de forma simultánea. La velocidad de respuesta de estos últimos es mayor que la de los primeros.

- **Fotomultiplicador:** es el sistema óptico que permite detectar la luminiscencia que se produce cuando las moléculas excitadas de dióxido de nitrógeno pasan a su estado fundamental. Para reducir el ruido de fondo y el efecto de los cambios de temperatura sobre el tubo fotomultiplicador, se termostata a baja temperatura.

- **Convertidor:** es un pequeño reactor que reduce el dióxido de nitrógeno a óxido nítrico. El convertidor debe ser capaz de transformar al menos el 98 % del dióxido de nitrógeno en monóxido. El papel del convertidor es esencial ya que depende de él la exactitud de la cuantificación del dióxido de nitrógeno.

- **Sensores y/o controladores de flujo:** miden y/o controlan los caudales que entran a la cámara de reacción.

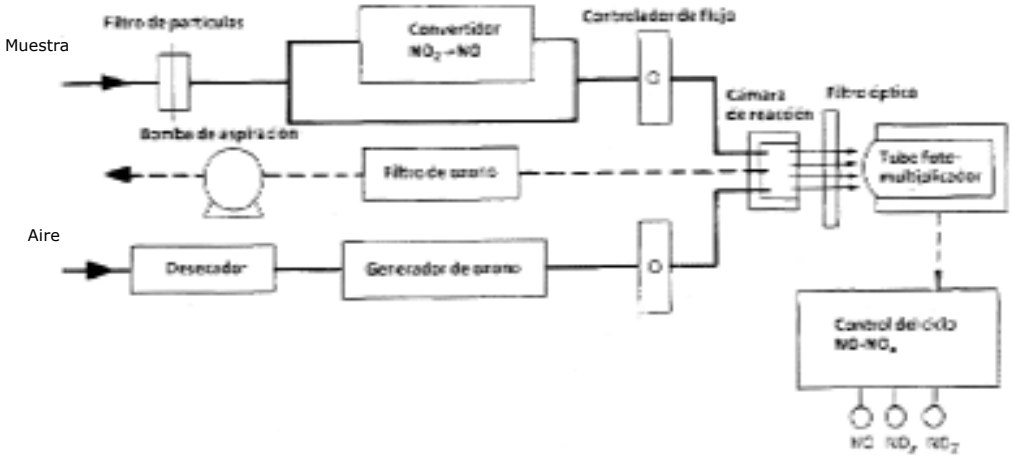


Figura II.4.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con una cámara de reacción y un fotomultiplicador.

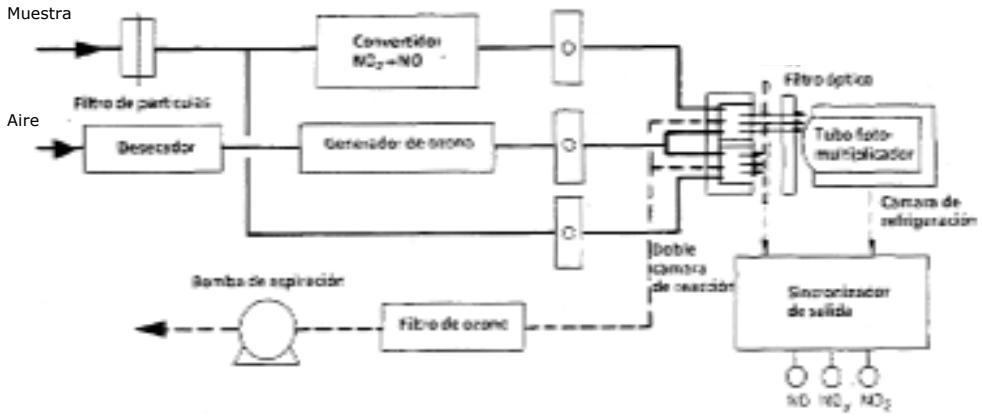


Figura II.5.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con dos cámaras de reacción y un fotomultiplicador

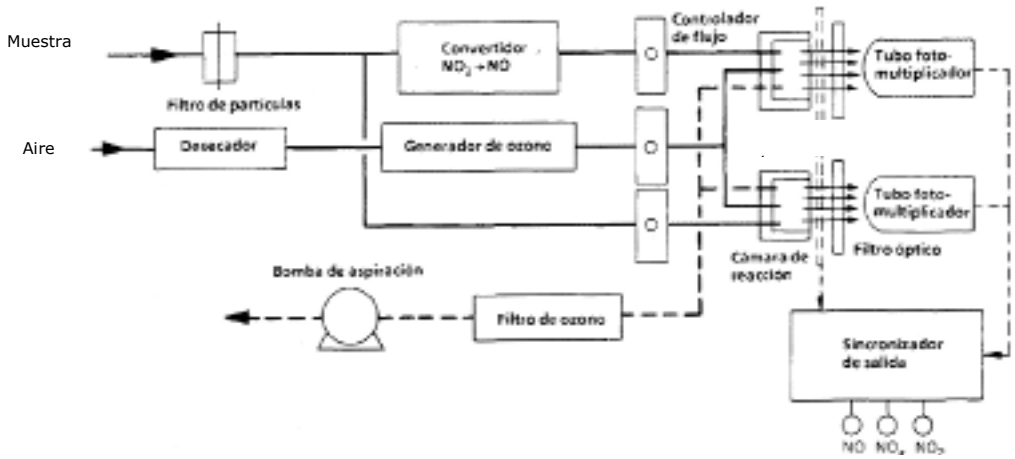


Figura II.6.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con dos cámaras de reacción y dos fotomultiplicadores

II.3 Legislación en materia de Calidad Ambiental

II.3.1 Introducción

En la década de los 70 fue cuando en la Unión Europea (UE) se reconoció que, en el contexto de la expansión económica y la mejora de la calidad de vida, debía prestarse especial atención al entorno, produciéndose el lanzamiento del primer programa de acción que estableció el marco de la política medioambiental comunitaria para el período 1973 a 1976. Este programa fue seguido de otros plurianuales del mismo tipo que condujeron al desarrollo de una serie de directivas sobre la protección de los recursos naturales (el aire, el agua y el suelo), la lucha contra la contaminación acústica, la conservación de la naturaleza y la gestión de los residuos (Europa, Scadplus).

No obstante, la entrada en vigor del Acta Única Europea en 1987 fue la reforma determinante en materia de medio ambiente. A partir de ese momento, las medidas comunitarias han podido desarrollarse sobre una base jurídica explícita que define los objetivos y los principios fundamentales de la acción de la Comunidad Europea en relación con el medio ambiente. El Acta estableció, asimismo, que las demás políticas comunitarias tuvieran en cuenta e incluyesen requisitos para la protección del medio ambiente.

La entrada en vigor del Tratado de Maastricht en noviembre de 1993 constituyó un nuevo avance en varios aspectos. En primer lugar, permitió introducir el concepto de "*crecimiento sostenible respetuoso con el medio ambiente*", así como "*el principio de cautela*", que sienta las bases de la política medioambiental, y por el que se permite a la UE actuar cuando una evaluación científica preliminar hace sospechar que existen motivos razonables para temer efectos potencialmente peligrosos para la salud humana, los seres vivos y el medio ambiente en general. Además, el Tratado elevó las medidas medioambientales a la categoría de "políticas".

En 1996, se adoptó la Directiva 96/62/CE *sobre Calidad del Aire*, que estableció un marco comunitario para la evaluación y la gestión de la calidad del aire ambiente, identificando, entre otros aspectos, los contaminantes atmosféricos que debían someterse a seguimiento y evaluación. Esta Directiva desarrolló también los principios básicos para la gestión de la calidad del aire, consistentes en:

- Establecer objetivos de calidad, definiendo valores límite u objetivo que no deben ser sobrepasados en las condiciones especificadas para cada uno de los contaminantes regulados.

- Desarrollar métodos y criterios comunes de evaluación del aire para todos los países miembros.

- Difundir los datos sobre la calidad del aire ambiente, como derecho básico de los ciudadanos de la Unión Europea.

- Requerir a los países integrantes la realización de actuaciones de control para mantener las concentraciones de los contaminantes por debajo de sus respectivos límites.

La Directiva 96/62/EC se desarrolló ampliamente mediante las Directivas "hijas" siguientes:

- **Directiva 1999/30/CE**, de 22 de abril, *relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*.

- **Directiva 2000/69/CE**, de 16 de noviembre, *relativa a los valores límite del benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente*.

- **Directiva 2002/3/CE**, de 12 de febrero, *relativa al ozono en el aire ambiente*.

- **Directiva 2004/107/CE**, de 15 de diciembre, *relativa al arsénico, cadmio, mercurio, níquel y los hidrocarburos policíclicos aromáticos en el aire ambiente*.

Estas cuatro Directivas han sido transpuestas al Estado Español mediante:

- **Real Decreto 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*, unificando así las Directivas 1999/30/CE y 2000/69/CE.

- **Real Decreto 1796/2003**, de 26 de diciembre, *relativo al ozono en el aire ambiente*.

- **Real Decreto 812/2007**, de 22 de junio, *sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.*

En la Figura II.7 se muestran las diferentes Directivas y su transposición a nuestro país.

El 11 de junio de 2008 entró en vigor la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, que engloba y derogará, a partir del 11 de junio de 2010, a todas las Directivas anteriores a excepción de la 2004/107/CE, la cual en el futuro también podrá agruparse con las demás, una vez que se haya adquirido la experiencia suficiente en cuanto a su aplicación. La Directiva 2008/50/CE también incluye la Decisión 97/101/CE, de 27 de enero, *por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica en los Estados miembros*, con la finalidad de simplificar, racionalizar y reducir el volumen de la normativa existente, especialmente la relativa a los controles y la comunicación de datos.

La Directiva 2008/50/CE **no propone modificar los valores límite** de calidad del aire de las Directivas precedentes, pero sí reforzar las disposiciones vigentes de forma que los Estados miembros queden obligados a elaborar y ejecutar planes y programas que erradiquen los casos de incumplimiento.

También contempla una **atención especial sobre las partículas denominadas $PM_{2.5}$,** dado que hay pruebas concluyentes que demuestran que estas partículas finas son más peligrosas que las de mayor tamaño, las únicas actualmente reguladas.

El último de los cambios más reseñables de la nueva Directiva con respecto de las anteriores es que se establecen **nuevos documentos de referencia para la medida de los contaminantes regulados en aire**. Estos documentos –normas EN- establecen requisitos mucho más exigentes que las normas utilizadas hasta el momento.

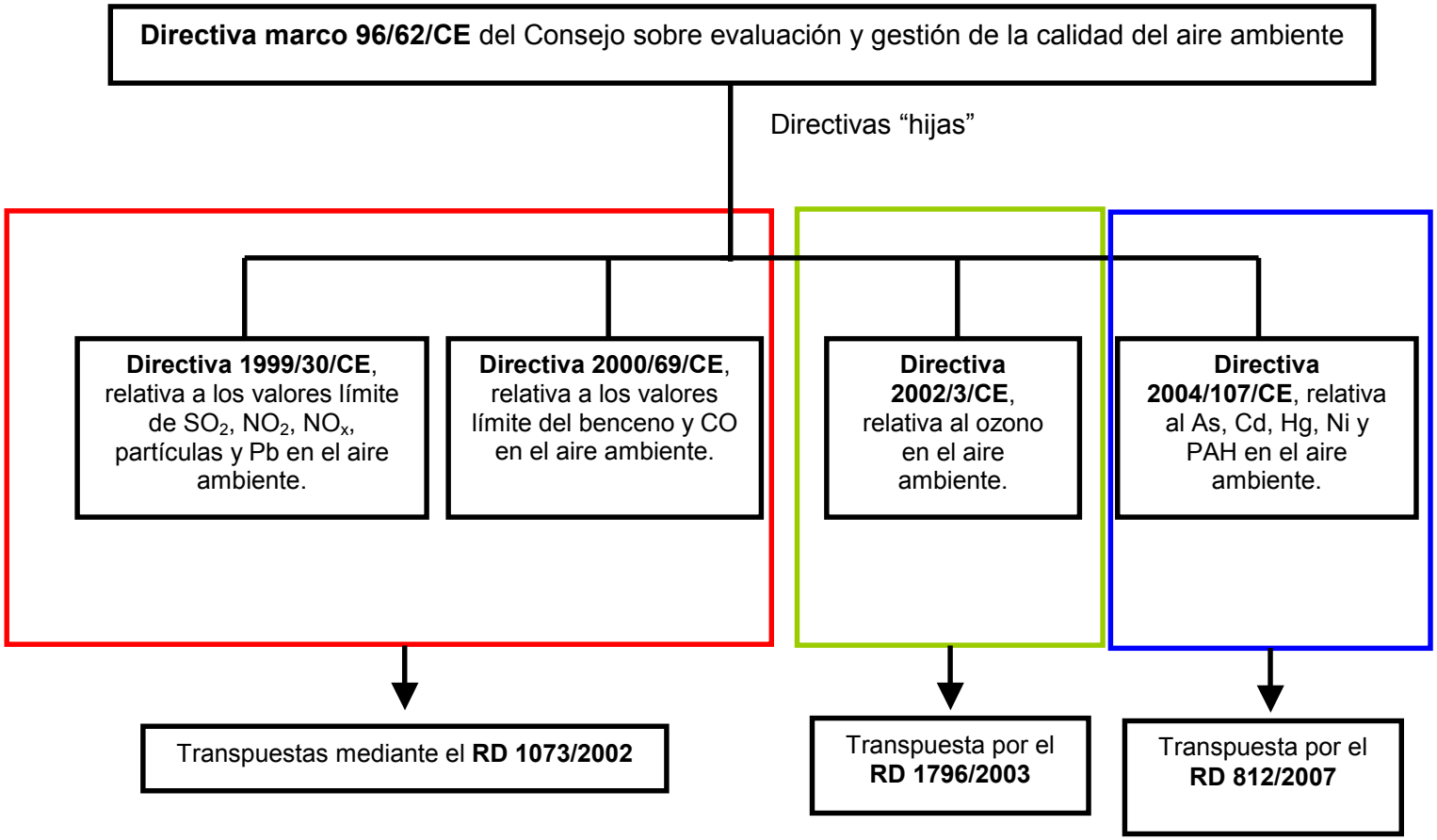


Figura II.7.- Disposiciones europeas y españolas en materia de calidad de aire.

II.3.2. Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente de acuerdo con la Directiva 2008/50/CE

Los datos de las concentraciones de óxidos de nitrógeno necesarios para evaluar la calidad del aire ambiente, pueden obtenerse, de acuerdo con la nueva Directiva, mediante:

- Mediciones fijas, "*efectuadas en emplazamientos fijos, de forma continua*".
- Mediciones indicativas, "*que cumplen objetivos de calidad de los datos menos estrictos que los exigidos para las mediciones fijas*".
- Técnicas de modelización.
- Estimaciones objetivas de las concentraciones, si bien la Directiva no aporta más información acerca de los procedimientos que se incluyen dentro de esta clasificación.

Los criterios de calidad de los datos son distintos en función de los tipos de medición antes citados. En la Tabla II.1 se recogen los establecidos en el Anexo I de la Directiva 2008/50/CE para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno, que coinciden con los del dióxido de azufre y el monóxido de carbono.

Tabla II.1.- Objetivos de calidad de los datos de concentración para NO_2, NO_x, SO_2 y CO.

Tipo de medición	Mediciones Fijas	Mediciones Indicativas	Técnicas de modelización	Estimación objetiva
Incertidumbre (%)	15	25	50% (diaria) 30% (anual)	75
Recogida mínima de datos (%)	90	90	-	-
Cobertura mínima temporal (%)	-	14	-	-

El empleo de uno u otro tipo de medida está condicionado, en parte, por los niveles de concentración de los contaminantes en el aire. En este sentido, en la Directiva se definen los **umbrales superior e inferior de evaluación**, de modo que en aquellas zonas o aglomeraciones en donde las concentraciones estén por debajo del umbral inferior, la evaluación de la calidad del aire sólo requiere técnicas de modelización y/o estimación objetiva. Si las concentraciones se encuentran entre ambos umbrales la

evaluación puede llevarse a cabo mediante combinación de mediciones fijas e indicativas y/o técnicas de modelización. El número mínimo de mediciones fijas obligatorio para una zona determinada se indica en la Tabla II.2 en función de la población de la misma y de los niveles de concentración de contaminantes. Este número puede reducirse hasta el 50% si se utilizan otras técnicas, siempre que se cumplan los requisitos de calidad especificados en la Tabla II.1. Por último, **si los niveles de concentración se sitúan por encima del umbral superior de evaluación, el número mínimo de puntos fijos de muestreo no podrá ser inferior a los correspondientes de la Tabla II.2**, si bien la evaluación puede complementarse con la información extraída a partir de otras técnicas[1].

Tabla II.2.- Número mínimo de puntos de muestreo para los contaminantes regulados en la Directiva 2008/50/CE (a excepción de la materia particulada).

PARA LA PROTECCIÓN DE LA SALUD HUMANA		
POBLACIÓN (miles)	**Si las concentraciones máximas superan el umbral superior de evaluación**	**Si las concentraciones máximas se sitúan entre el umbral superior e inferior de evaluación**
0-259	1	1
250-499	2	1
500-749	2	1
750-999	3	1
1000-1499	4	2
1500-1999	5	2
2000-2749	6	3
2750-3749	7	3
3750-4749	8	3
4750-5999	9	4
Más de 6000	10	4
PARA LA PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN		
Si las concentraciones máximas superan el umbral superior de evaluación		**Si las concentraciones máximas se sitúan entre el umbral superior e inferior de evaluación**
1 estación cada 20 000 km^2		1 estación cada 40 000 km^2

[1] Los umbrales superior e inferior de evaluación de los óxidos de nitrógeno se pueden consultar en la Tabla II.5

La ubicación de las estaciones de mediciones fijas debe cumplir una serie de requisitos indicados en la Directiva 2008/50/CE, clasificados en criterios de micro o macro implantación.

Los criterios de **macroimplantación** de puntos fijos de muestreo para la protección de la salud humana son los siguientes:

1. La ubicación de los puntos de muestreo deberá cubrir:

    a. Áreas donde se registren las concentraciones más altas a las que la población puede hallarse directa o indirectamente expuesta durante un periodo significativo, en relación con el periodo considerado para el cálculo de los valores límite.

    b. Áreas que sean representativas de la exposición de la población en general.

2. La ubicación de los puntos será tal que impida que se midan microambientes, lo que significa que, para el caso de vías de tráfico, el segmento de calle que se cubra no será inferior a 100 m de longitud, mientras que en zonas industriales se cubrirá una superficie no inferior a 250 x 250 metros.

3. Las estaciones de fondo urbano deberán reflejar la contribución de todas las fuentes situadas a barlovento de la estación, de manera que el nivel de concentración no esté dominado por una sola fuente, salvo que tal situación sea característica de una zona urbana más amplia.

4. Cuando el objetivo sea evaluar los niveles rurales de fondo, los puntos de muestreo no deberán estar influidos por los emplazamientos industriales de alrededor, esto es, deberán estar situados al menos a 5 kilómetros de aquéllos.

5. Cuando se desee evaluar las aportaciones de fuentes industriales, al menos un punto de muestreo se instalará a sotavento de la fuente en la zona residencial más cercana.

6. El muestreo en isla se realizará cuando la protección de la salud humana así lo exija.

Los puntos de muestreo destinados a la protección de la vegetación y los ecosistemas naturales deberán ubicarse a más de 20 kilómetros de distancia de aglomeraciones o a más de 25 kilómetros de otras zonas edificadas, instalaciones industriales, autopistas o carreteras principales con densidad de tráfico superior a 50 000 vehículos diarios, lo que significa que el punto de muestreo deberá estar ubicado en un lugar representativo de la calidad del aire de una zona circundante de al menos 1000 kilómetros cuadrados.

Con relación a los requisitos de **microimplantación**, deberá respetarse en la medida de lo posible las siguientes indicaciones:

1. No deberán existir restricciones al flujo de aire alrededor del punto de entrada de muestreo, ni obstáculos que afecten al flujo de aire en la vecindad de los captadores.

2. En general, el punto de muestreo deberá situarse entre 1.5 y 4 metros sobre el nivel del suelo, aunque, en algunos casos podrá resultar necesaria una posición más elevada si el punto es representativo de zonas más extensas.

3. El punto de entrada de muestra no debe estar situado en las proximidades de fuentes de emisión para evitar la entrada directa de emisiones no mezcladas con el aire ambiente.

4. La salida de gases procedentes de los analizadores deberá colocarse de forma que se evite la recirculación del aire saliente hacia la entrada del sistema.

5. Los puntos de muestreo deberán estar situados, al menos, a 25 metros de los cruces principales y a una distancia no superior a 10 metros del borde de la acera.

6. Además deben tenerse en cuenta factores como la seguridad, el acceso, normas urbanísticas, interferencias de otras fuentes, etc.

Como se comentó anteriormente, los documentos que desarrollan los métodos de referencia para la realización de mediciones fijas de óxidos de nitrógeno han cambiado con respecto a los indicados en las Directivas anteriores a la 2008/50/CE, aunque todavía permanecen vigentes. En la Tabla II.3 se comparan las normas actuales con las de futura aplicación.

Tabla II.3.- Comparación de las normas de referencia empleadas actualmente y las indicadas en la Directiva 2008/50/CE

Contaminante	Método de Análisis	Normas	
		Directivas en vigor	Directiva 2008/50/CE
Dióxido de azufre	Fluorescencia ultravioleta	ISO 10498	EN 14212 : 2005
Plomo particulado	Espectrometría de absorción atómica	EN 12341 : 1999	EN 14902 : 2005
Benceno	Cromatografía de gases	----------	EN 14662 : 2005
Monóxido de carbono	Espectrometría infrarroja no dispersiva	----------	EN 14626 : 2005
Materia particulada PM_{10}	Aspiración en filtros y determinación gravimétrica	EN 12341 : 1999	EN 12341 : 1999
Materia particulada $PM_{2.5}$	Aspiración en filtros y determinación gravimétrica	----------	EN 14907 : 2005
Ozono (O_3)	Fotometría ultravioleta	ISO 13964:1998	EN 14625 : 2005
Óxidos de nitrógeno	**Quimioluminiscencia**	**ISO 7996:1985**	**EN 14211 : 2005**

En el apartado siguiente se señalan las diferencias más importantes de las dos normas relativas a los óxidos de nitrógeno, si bien las citadas diferencias son, en su mayoría, extensibles a las de SO_2, CO, O_3 y benceno.

II.3.3 Valores límite de los óxidos de nitrógeno en aire

En las Tablas II.4 y II.5 se recogen los valores límite para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno junto con los umbrales de alerta y evaluación. Los valores están originalmente expresados en $\mu g/m^3$, a 293 K y 101.3 kPa, pero también se incluyen las equivalencias en ppb, excepto para los NO_x, que no es posible determinarlas si no se conoce la composición de NO y NO_2.

Tabla II.4.- Valores límite y márgenes de tolerancia para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno.

Denominación	Periodo Promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite para la protección de la salud humana	1 hora	200 µg/m^3 (104 ppb) de NO_2 que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil	10% en 2009 0% en 2010	1 de enero del 2010
Valor límite para la protección de la salud humana	1 año civil	40 µg/m^3 (21 ppb) de NO_2		1 de enero del 2010
Protección de la vegetación	1 año civil	30 µg/m^3 de NO_x	Ninguno	

Tabla II.5.- Umbral de alerta y umbrales de evaluación superior e inferior para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno.

Umbral de alerta	400 µg/m^3 (208 ppb) de NO_2 (registrados en tres horas consecutivas)		
	Protección de la salud. Valor límite horario (NO_2)	**Protección de la salud. Valor límite anual (NO_2)**	**Nivel crítico anual para la protección de la vegetación y los ecosistemas naturales (NO_x)**
Umbral de evaluación superior	70% del valor límite (140 µg/m^3, 73 ppb) que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil	80% del valor límite (32 µg/m^3, 16.7 ppb)	80% del valor límite (24 µg/m^3)
Umbral de evaluación inferior	50% del valor límite (100 µg/m^3, 52 ppb) que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil	65% del valor límite (26 µg/m^3, 13.6 ppb)	65% del valor límite (19,5 µg/m^3)

II.4 Norma EN 14211:2005. Ensayo de Aprobación de Tipo

II.4.1 Diferencias más significativas de las normas EN 14211:2005 e ISO 7996:1985

La Directiva 1999/30/CE, aún vigente, establece como método de referencia normalizado para la medida de óxidos de nitrógeno en aire el indicado en la norma ISO 7996:1985, equivalente a la norma UNE 77-212-93. Este documento de 10 páginas de extensión consta de nueve apartados:

1. Objeto
2. Campo de aplicación
3. Principio del método
4. Reacciones
5. Instrumentos (componentes de los analizadores de NO_x por quimiluminiscencia)
6. Procedimiento operatorio para calibrar los analizadores
7. Expresión de los resultados
8. Elaboración de informes
9. Correspondencia con otras normas

En la citada norma no se especifica ningún requisito especial para este tipo de analizadores, con excepción del método analítico a emplear (quimiluminiscencia) y la eficacia del convertidor (que no debe ser inferior al 95%). Así mismo no se establecen protocolos ni frecuencias de mantenimiento de los equipos durante la operación en campo.

La norma EN 14211:2005, cuya versión en español fue editada en 2006, es más amplia que la anterior (99 páginas) y consta de los siguientes apartados:

1. Objeto y ámbito de aplicación
2. Normas para consulta
3. Términos y definiciones
4. Símbolos y términos abreviados
5. Principio del método

6. Equipo de muestreo
7. Equipo analizador
8. **Aprobación de Tipo de analizadores de dióxido y monóxido de nitrógeno**
9. **Operación en campo y control de calidad en continuo**
10. Expresión de resultados
11. Informes de ensayo y documentación

Las diferencias más importantes con respecto a la norma anterior se centran en los apartados octavo y noveno, los cuales, junto con sus correspondientes anexos representan dos tercios de la extensión total de la norma.

El apartado octavo se comentará con más detalle en el siguiente epígrafe puesto que es el objeto de este Trabajo.

En el apartado de "Operación en campo y control de calidad en continuo" se describe, en primer lugar, la evaluación de la idoneidad de los analizadores de tipo aprobado (ver apartado siguiente) en un determinado emplazamiento. Para ello deben conocerse las variaciones de la presión, de la temperatura de la muestra y del aire circundante, del voltaje, y las concentraciones habituales de humedad, CO_2, O_3 y NH_3 a lo largo de un año en dicho emplazamiento. Con esta información y la obtenida en el ensayo de aprobación de tipo se calcula la incertidumbre expandida en los valores límite horario y anual en la operación de campo para el analizador. Si la incertidumbre calculada es inferior a la máxima permitida en la legislación (±15%) el analizador en cuestión puede ser utilizado en ese emplazamiento concreto.

Por otro lado, la norma especifica pautas de mantenimiento, verificación y calibración que se consideran esenciales para asegurar la calidad de la operación en campo. En la Tabla II.6 se resumen las frecuencias de las calibraciones y verificaciones así como los criterios para el reajuste o calibración de los analizadores.

Tabla II.6.- Operaciones de mantenimiento de los analizadores de NO_x establecidas en la norma UNE EN 14211.

Tipo de operación	Frecuencia	Criterio de acción
Calibración del analizador	Al menos cada 3 meses y después de reparación	
Certificación de gases de ensayo	Al menos cada 6 meses	Cero: ≥ Límite de detección Rango: ≥ 5% del último valor certificado
Verificación de cero y rango	Al menos cada 2 semanas	Cero: ≥ 5 ppb Rango: ≥ 5% del valor de rango inicial
Verificación de la falta de ajuste	Dentro de un año después de la instalación y de la reparación. La frecuencia posterior dependerá del resultado del ensayo	Falta de ajuste >6% del valor medido
Verificación de la eficiencia del convertidor	Al menos cada año	≥ 95%
Ensayo del distribuidor de muestra: • influencia de la caída de presión debida a la bomba del distribuidor • Eficiencia de la captación de la muestra	Al menos cada 3 años	Influencia > 1% del valor medido Influencia > 2% del valor medido
Cambio de filtros de partículas	Al menos cada 3 meses	Las lecturas son ≤ 97% de la concentración patrón
Ensayo de pérdidas en la línea de muestreo	Al menos cada 6 meses	Pérdida de muestra ≥2%
Cambio de materiales fungibles	Al menos cada 6 meses	Cuando se requiera
Mantenimiento regular de componentes del analizador	Según fabricante	Cuando se requiera

II.4.2 Ensayo de Aprobación de Tipo para analizadores de óxidos de nitrógeno en aire

La correcta aplicación de las políticas actuales en materia de medio ambiente y, en concreto, de contaminación atmosférica, exige disponer de datos de concentraciones de los contaminantes regulados con la calidad adecuada.

Esta exigencia ha dado lugar al desarrollo de normas más estrictas que obligan a los analizadores empleados en las Redes de Vigilancia ambiental a cumplir una serie de requisitos de funcionamiento, estableciéndose también protocolos de actuación en materia de verificaciones y calibraciones durante la operación en campo.

La norma UNE EN 14211 define el ensayo de Aprobación de Tipo como el "*examen de dos o más analizadores del mismo diseño que son suministrados por un fabricante a un organismo designado; incluyendo los ensayos necesarios para la aprobación del diseño*".

Un organismo designado es aquel que, estando acreditado por la norma ISO 17025, ha sido nombrado por la autoridad competente de cada Estado miembro. En nuestro país, estas autoridades pueden ser el Ministerio y las Consejerías responsables en materia de medio ambiente.

El proceso de evaluación de la aptitud de un analizador para la medida de óxidos de nitrógeno en aire –Ensayo de Aprobación de Tipo- comprende una serie de pruebas en laboratorio y en campo, así como el cálculo de la incertidumbre expandida de la concentración en el valor límite horario.

El Ensayo de Aprobación de Tipo se lleva a cabo para dos analizadores idénticos del mismo fabricante. Si los analizadores superan todos los requisitos establecidos (esto es, los ensayos individuales de laboratorio y campo, y la incertidumbre expandida –que debe ser inferior a ±15%-), toda la serie de analizadores de idénticas características a los dos ensayados queda certificada.

La norma propone la realización de dieciocho ensayos a llevar a cabo en el laboratorio y tres en ambiente real, que están indicados en la Tabla II.7. Las pruebas de laboratorio se han clasificado en cuatro grupos que distinguen si los aspectos evaluados dependen intrínsecamente del equipo, son debidos a parámetros ambientales, a sustancias interferentes o a características externas.

Las pruebas de campo consisten en evaluar las posibles derivas de los analizadores y la reproducibilidad de las lecturas registradas durante un periodo continuado de funcionamiento de tres meses.

Tabla II.7.- Ensayos de laboratorio y campo descritos en la norma UNE EN 14211 para la aprobación de tipo de analizadores de óxidos de nitrógeno.

Grupo		Prueba
Laboratorio	I- Características intrínsecas del analizador	▪ Tiempo de respuesta ▪ Desviación típica de repetibilidad del cero ▪ Desviación típica de repetibilidad del valor límite ▪ Falta de ajuste ▪ Diferencia entre puertos de muestra ▪ Deriva a corto plazo del cero ▪ Deriva a corto del span ▪ Efecto de promedio (y II) ▪ Eficiencia del convertidor
	II- Parámetros o condiciones ambientales	▪ Coeficiente de sensibilidad a la presión de la muestra (y IV) ▪ Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra
	III- Sustancias interferentes	▪ Vapor de agua (y II) ▪ Dióxido de carbono (y II) ▪ Ozono (y II) ▪ Amoniaco
	IV- Aspectos y características externas al equipo: energía, patrones, ubicación y línea de muestreo	▪ Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico ▪ Incertidumbre del patrón de calibración ▪ Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante ▪ Incremento de NO_2 en la línea de muestreo
Campo	Influencia de todas las características internas y externas	▪ Deriva a largo plazo del cero ▪ Deriva a largo plazo del span ▪ Desviación típica de reproducibilidad

El cálculo de la incertidumbre expandida en el valor límite horario se realiza dos veces. La primera, a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio, y la segunda, a partir de los resultados de laboratorio y campo.

II.4.3 Comparación de los ensayos establecidos en la norma UNE EN 14211 y los indicados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos –Environmental Protection Agency (EPA)-, es un organismo de referencia en todo el mundo en materia medioambiental.

Antes de la entrada en vigor de la Directiva 2008/50/CE no existía en Europa ningún reglamento que especificase criterios de funcionamiento para los analizadores de NO_x por quimiluminiscencia, a excepción de la eficiencia mínima del convertidor y de la incertidumbre expandida del método. Sin embargo, desde hace varios años, la mayoría de los analizadores utilizados en las Redes de Vigilancia Ambiental se han sometido al proceso de certificación EPA como método de referencia o método equivalente que, si bien no es obligatorio, ofrece garantías de calidad a los usuarios.

En este apartado se realiza un estudio comparativo de los requisitos especificados en uno y otro documento. Para facilitar la comparación se exponen cuatro Tablas. La Tabla II.8 recoge los requisitos de ensayo propuestos por EPA, [USEPA, 2007], las Tablas II.9 y II.10 resumen los criterios de funcionamiento establecidos en la norma europea y la Tabla II.11 compara los ensayos análogos de ambos documentos.

Tabla II.8.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por EPA para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia. Todos los ensayos están realizados para la especie NO_2.

Característica de funcionamiento	Criterio de funcionamiento
Rango	0-500 ppb
Ruido	
En cero	≤ 5 ppb
En el 80% URL	≤ 5 ppb
Límite Inferior de detección	≤ 10 ppb
Interferentes	
Cada interferente	≤ 20 ppb
Vapor de agua	
Dióxido de azufre	
Óxido nítrico	
Amoniaco	
Interferencias totales	≤ 40 ppb
Deriva del cero, 12 y 24 horas	≤ 20 ppb
Deriva del span, 24 horas	
20% del URL	≤ 20%
80% del URL	≤ 5%
Tiempo de retardo	≤ 20 min
Tiempo de subida	≤ 15 min
Tiempo de caída	≤ 15 min
Precisión	
20% del URL	≤ 20%
80% del URL	≤ 30%
Eficiencia del convertidor[1]	≥ 96 %

[1][USEPA, 1975]

Tabla II.9.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por la norma EN 14211:2005 para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia en los ensayos de laboratorio.

Característica de funcionamiento	Criterio de funcionamiento	
	NO	**NO_2**
Rango	0-962 ppb	0-261 ppb
Tiempo de respuesta para el canal de NO:		
Tiempo de respuesta en la subida	≤ 180 s	
Tiempo de respuesta en la caída	≤ 180 s	
Diferencia entre los tiempos de subida y caída	≤ 10 s o ≤ 10 % de diferencia relativa	
Tiempo de respuesta para el canal de NO_2:		
Tiempo de respuesta en la subida		≤ 180 s
Tiempo de respuesta en la caída		≤ 180 s
Diferencia entre los tiempos de subida y caída		≤ 10 s o ≤ 10 % de diferencia relativa
Repetibilidad		
En cero	≤ 1 ppb	
En el valor límite horario	≤ 3 ppb	
Falta de ajuste		
Mayor residual distinto de cero	≤ 4 %	
Residual del cero	≤ 5 ppb	
Coeficiente de sensibilidad a la presión de muestra	≤ 8 ppb/kPa	
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de muestra	≤ 3 ppb/K	
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del aire circundante	≤ 3 ppb/K	
Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico	≤ 0.3 ppb/V	
Interferencias		
Vapor de agua	≤ 5 ppb	
Dióxido de carbono	≤ 5 ppb	
Amoniaco	≤ 5 ppb	
Ozono	≤ 2 ppb	
Ensayo de promedio	≤ 7 %	≤ 7 %
Deriva a corto plazo, 12 horas		
Del cero	≤ 2 ppb	
Del 80% del URL	≤ 6 ppb	
Diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración	≤ 1 %	
Eficiencia del convertidor		≥ 98 %

Tabla II.10.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por la norma EN 14211:2005 para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia en los ensayos en campo.

Características de funcionamiento	Criterios de funcionamiento	
	NO	**NO_2**
Deriva a largo plazo, 3 meses		
Del cero	≤ 5 ppb	
Del 80% del URL	≤ 5 %	
Reproducibilidad		≤ 5 %
Periodo de operación desatendida	3 meses o menor si el fabricante indica un periodo menor	> 90 %
Periodo de disponibilidad del analizador	> 90%	

Como se observa al analizar las Tablas II.8 a II.10, los objetivos de los ensayos requeridos son, en algunos casos, similares pero no sucede lo mismo con los criterios de aceptación, ni con los procedimientos experimentales descritos para el desarrollo de los mismos.

En primer lugar destaca que no existen ensayos en campo establecidos por EPA, considerando sólo los efectuados en el laboratorio (Tabla II.8).

Por otra parte, los ensayos propuestos por EPA utilizan NO_2, mientras que en EN todos los ensayos se realizan para NO, a excepción de la eficiencia del convertidor, que se establece para NO_2, y el tiempo de respuesta y el ensayo de promedio que se ejecutan tanto para NO como para NO_2. Esto es a priori justificable si se tiene en cuenta que el NO_2 se mide mediante reducción a NO, con lo que si se comprueba que la eficiencia de conversión es la adecuada, el proceso de medición propiamente dicho es común a ambas especies. Evaluar las características de funcionamiento sobre el NO, en lugar de sobre el NO_2, evita introducir en los ensayos la incertidumbre típica del proceso de reducción, discriminando entonces la incertidumbre debida únicamente a la característica de ensayo. Sin embargo, en el caso de los interferentes, éstos pueden reducirse u oxidarse con el catalizador de la cámara de reducción produciendo NO, hecho sólo detectable cuando se examinan las lecturas de NO_2. Este aspecto se comentará más ampliamente en el desarrollo de las diferentes pruebas de la norma europea.

En la mayoría de los casos, los criterios vienen definidos en cantidades absolutas por lo que para realizar una comparación correcta es necesario que estos criterios se transformen a valores relativos puesto que las concentraciones de ensayo son diferentes en cada caso.

En la Tabla II.11 se recogen aquéllas experiencias susceptibles de comparación con los criterios de aceptación en valores relativos. Estos valores revelan que los criterios de aceptación exigidos por EPA son mucho más permisivos que los de la norma EN. Especialmente llamativos son los ensayos del tiempo de respuesta y los interferentes, que se comentarán más adelante.

Los procedimientos para el desarrollo de las pruebas son diferentes. Mientras que la norma EN establece el número de *medidas individuales* o *independientes* que han de anotarse en cada ensayo sin especificar ninguna secuencia determinada en la ejecución de los mismos, EPA requiere un mínimo de 7 días para la realización de los ensayos, en los que éstos se repiten secuencialmente, intercalándose unos con otros.

Tabla II.11.- Comparación de los criterios de aceptación de ensayos análogos de EPA y la norma EN 14211.

Característica de funcionamiento	Criterio de funcionamiento	
	EPA	EN
Tiempo de respuesta para NO_2		
Tiempo de subida	≤ 35 min (20 min de retardo + 15 min de subida)	≤ 180 s
Tiempo de caída	≤ 35 min (20 min de retardo + 15 min de caída)	≤ 180 s
Repetibilidad		
En el cero	≤ 5 ppb	≤ 1 ppb
En el 80% del URL	≤ 1.25%	≤ 0.6 %
Interferencias		
Vapor de agua(1)	≤ 20 %	≤ 1 %
Amoniaco(2)	≤ 20 %	≤ 1 %
Interferencias totales	≤ 40 %	≤ 3.4 %
Deriva a corto plazo		
Del cero, 12 horas	≤ 20 ppb	≤ 2 ppb
Del span		
12 horas	-	≤ 0.78 %
24 horas		
20% URL	≤ 20 %	-
80% URL	≤ 5 %	-

(1) Concentración utilizada por EPA, 20000 ppm; concentración utilizada por EN 19000 ppm.
(2) Concentración utilizada por EPA, 100 ppb; concentración utilizada por EN, 200 ppb.

A continuación se comentan algunas de las diferencias más significativas entre ambos documentos.

Rango de certificación

En cuanto al rango de certificación de ambos documentos, el más coherente es el establecido en la norma EN 14211:2005 para el NO_2, puesto que utiliza una concentración 1.25 veces mayor al umbral de alerta especificado en la legislación. El rango para el canal de NO, al igual que el propuesto por EPA para NO_2, es excesivamente alto puesto que en ambientes reales no suelen encontrarse concentraciones superiores a 250 ppb para ambos gases, y en la mayoría de los casos se mantienen por debajo de 100 ppb.

Tiempo de respuesta

Ésta es una de las diferencias más destacables. EN establece en 180 segundos el tiempo máximo para pasar de una concentración próxima a cero al 90% del valor final de concentración introducida. Si bien la definición de tiempo de respuesta no es exactamente igual en EPA, en donde se establece como tiempo de respuesta el necesario para alcanzar el 95% de la concentración introducida, no se encuentra razonable establecer 35 minutos (20 minutos correspondientes al tiempo de retardo y 15 minutos desde que se observa un

cambio en la concentración inicial), lo que supone una diferencia de 33 minutos respecto a lo que establece la norma EN.

Deriva a corto plazo

En este ensayo también se observa la mayor permisividad del documento EPA frente a la norma europea, admitiendo el primero desviaciones de hasta 10 veces mayores en la deriva del cero. Por otro lado, EPA no propone una variación porcentual independientemente del nivel de concentración que se ensaye, sino que establece 20 ppb de variación tanto en cero, como en el 20% y en el 80% del rango de calibración. Se constata que una deriva de 20 ppb en 100 ppb no permisible, ya que, de ser así se superaría la incertidumbre máxima permitida en la legislación europea para los datos recogidos con este tipo de instrumento que como se ha indicado es de ± 15%.

Interferencias

Son cuatro las especies contaminantes que se evalúan como interferentes en ambos documentos, siendo comunes el vapor de agua y el amoniaco. El vapor de agua es una especie que está siempre presente en el aire, sin embargo no es frecuente encontrar amoniaco en ambientes típicamente urbanos alejados de focos industriales en los que se utiliza dicho gas, aunque puede considerarse representativo de compuestos nitrogenados procedentes de descomposiciones anaerobias.

Se tiene constancia de que determinados convertidores que reducen el NO_2 en NO son capaces de oxidar el amoniaco a NO, produciendo como consecuencia una señal positiva en la lectura de NO_2 sin alterar la correspondiente al NO [USEPA, 1975]. Esta interferencia no se contempla en la norma EN dado que realiza los ensayos de interferentes únicamente con NO. Por su parte, EPA evalúa la interferencia para NO_2 pero sólo en la concentración de cero puesto que tiene en cuenta que el amoniaco y el dióxido de nitrógeno pueden reaccionar.

El vapor de agua es capaz de absorber parte de la radiación liberada en la reacción de quimiluminiscencia al disponer de bandas de absorción comunes en el infrarrojo. La mayor o menor interferencia dependerá del tipo de fotomultiplicador utilizado, pero difícilmente podrá eliminarse totalmente por la razón citada.

El dióxido de carbono también absorbe radiación en el infrarrojo, pero en longitudes de onda mayores a las quimiluminiscentes lo que hace posible eliminar totalmente su interferencia utilizando un fotomultiplicador apropiado.

La norma EN 14211:2005 considera al ozono como posible interferente en la medida de NO pero, en realidad, al mezclar ambos gases, la disminución de la concentración de NO no es debida a un fenómeno de interferencia sino a la reacción de ambos que da lugar a dióxido de nitrógeno. Esta reacción es bien conocida y se utiliza para generar patrones de NO_2 en calidad ambiente mediante lo que se conoce como valoración en fase gaseosa (GPT), por lo que la interferencia del ozono no debe ensayarse con NO.

No se encuentra sentido a la prueba que evalúa la interferencia del NO, propuesta por EPA.

El otro gas interferente establecido por EPA es el dióxido de azufre que, a priori, no deben presentar especiales problemas.

En cuanto a los criterios de aceptación del ensayo de interferentes, es de destacar el mayor rango de variación permitido por EPA.

Límite inferior de detección

Esta característica sólo es evaluada por la agencia americana, aportando información relevante acerca del procedimiento. Conviene tener en cuenta que el valor límite anual de NO_2 para la protección de la salud es de 21 ppb por lo que es esencial que los analizadores utilizados para conocer la calidad del aire sean capaces de detectar con precisión concentraciones más bajas que la citada. Interesa que esta prueba se incorpore en la norma europea.

Falta de ajuste

Este ensayo evalúa la capacidad del analizador para obtener lecturas proporcionales a la concentración suministrada, siendo una de las características básicas de cualquier método analítico.

Aunque el ensayo de falta de ajuste, como tal, no es uno de los necesarios para obtener la certificación como método de referencia EPA, se establece como paso previo a la realización de los ensayos, la calibración del equipo con, al menos, 7 puntos, corrigiéndose cualquier lectura del analizador por medio de la recta calculada.

Coeficientes de sensibilidad a parámetros ambientales y característicos del dispositivo de medida

Otra de las diferencias más destacables entre ambas normas es que el documento EN incorpora la evaluación de las respuestas de los analizadores a una serie de características de funcionamiento como son la sensibilidad a la variación de la temperatura y presión de las muestras, a la temperatura circundante o al voltaje eléctrico. Si bien los dos últimos parámetros suelen controlarse en las estaciones de vigilancia ambiental mediante equipos de acondicionamiento térmico y estabilizadores de voltaje, respectivamente, los dos primeros son más difíciles de estabilizar y, por tanto, es preciso conocer su influencia en el proceso de medida para evaluar la contribución a la incertidumbre de modo que, si fuese importante, se efectuarían modificaciones en los sistemas de medida, si es posible, o se aplicarían las correcciones pertinentes.

En definitiva, de la comparación anterior se deduce que **los nuevos requisitos impuestos en la normativa europea son más exigentes que los de EPA**. En el capítulo de Resultados se estudia si los analizadores ensayados son capaces de dar respuesta a dichos requisitos y también se evalúan los procedimientos y los criterios de aceptabilidad de la norma europea.

II.5 Generalidades sobre el diseño de sistemas de atmósferas controladas

II.5.1 Introducción

La disponibilidad de cámaras que generen aire con concentraciones conocidas de contaminantes atmosféricos es imprescindible para abordar aspectos relacionados con el desarrollo de nuevos equipos de medida [Jaouen et col, 1995; Chung et col, 1999; Gonzalez-Flesca et col, 2005], para evaluar los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud [Brorson et col, 1989; Sostrand et col, 1997; Dillon et col, 1998; Green et col, 2008], para determinar la incidencia de las sustancias gaseosas sobre los materiales (corrosión, ataque químico...) [Reisener et col, 1997; Tran et col, 2003; Reid et col, 2007], para investigar las cinéticas de transformaciones químicas o fotoquímicas de los contaminantes, entre sí o por reacción con otros componentes del aire [Xu et

col, 2006; Weitkamp et col, 2007; Wu et col, 2007; Frankcombe et col, 2007] o para realizar estudios de contaminación en ambientes interiores [Colombo et col, 1990; Guo et col, 2004; Katsumata et col, 2008]. Estos sistemas son fundamentales para calibrar equipos de medida utilizados en emisión e inmisión.

No existe ningún método generalizado para la creación de atmósferas patrón, de manera que cada caso debe ser tratado de forma particular y, en consecuencia, un sistema especialmente adecuado para un determinado fin, debe ser modificado o adaptado si se pretende implantar para otra utilidad [Díe, 1978].

Con un sistema de atmósferas controladas se pretende conseguir, fundamentalmente, volúmenes o caudales de un gas matriz – aire o nitrógeno, generalmente- con concentraciones conocidas de los contaminantes de interés, a determinadas condiciones de temperatura, presión y humedad. Para ello hay que incorporar al gas de dilución cantidades conocidas de las especies y establecer sistemas fiables de control de todas las variables que influyen en el proceso.

Pérez Ballesta et col (1999) han indicado que los sistemas ideales de calibración de técnicas analíticas para la medida de contaminantes en aire ambiente deben cumplir los siguientes requisitos mínimos:

- Tener capacidad para generar concentraciones típicas ambientales (del orden de pocas partes por billón (ppb)), así como permitir la variabilidad en las concentraciones generadas.
- Poder generar atmósferas multicomponentes.
- Disponer de trazabilidad másica, volumétrica, de temperatura y presión.
- Mantener concentraciones constantes en periodos de tiempo relativamente elevados.
- Conseguir la estabilización en cortos periodos de tiempo (1 hora como máximo).
- Permitir el control de la humedad y la temperatura, así como, la selección de la velocidad de viento, en su caso.

II.5.2 Clasificación de los sistemas de atmósferas controladas

Se distinguen dos tipos de sistemas de atmósferas controladas: los estáticos y los dinámicos.

Los **sistemas estáticos** consisten en recipientes estancos de volúmenes conocidos, dotados de sistemas de agitación, en donde se introduce el diluyente "cero" –aire o nitrógeno depurado- y una determinada masa de contaminante, de manera que, conociendo las características del compuesto y suponiendo que éste se gasifique y se mezcle de forma homogénea, se puede determinar de forma exacta la concentración del mismo. Normalmente estos sistemas son utilizados cuando se requieren volúmenes de aire estándar relativamente pequeños, como por ejemplo para la calibración de ciertos equipos analíticos como cromatógrafos, espectrofotómetros de masas o infrarrojos [Nelson, 1976].

Los sistemas estáticos se dividen a su vez en aquéllos que trabajan a **presión próxima a la atmosférica** y los que están **presurizados**. Dentro de los del primer tipo se distingue entre **sistemas rígidos** –en donde se inyecta gas a medida que se va consumiendo para mantener constante la presión- y los **no rígidos** –generalmente, bolsas de materiales plásticos provistas de un puerto para la entrada y salida de la muestra, en donde la variación de presión a medida que se consume la muestra es despreciable-. Estos últimos son más económicos y compactos que los sistemas rígidos y se han utilizado también como sistemas para la toma de muestras en campo [Koziel et col, 2005]. No obstante, presentan problemas asociados con la descomposición y adsorción de la muestra en las paredes del recipiente, así como la permeación de los contaminantes a través de las paredes de las bolsas por lo que no deben utilizarse de forma indiscriminada, en especial, en experiencias de larga duración [Trabue et col, 2006].

Los sistemas estáticos a presión más comunes son las botellas de gases presurizadas que se pueden adquirir comercialmente. Si bien en ocasiones conviene utilizar el gas de estas botellas a una concentración determinada, lo habitual es utilizar altas concentraciones y mediante dilución, generalmente dinámica, obtener un amplio rango de concentraciones finales. En la práctica este sistema se incluye dentro de los métodos dinámicos.

Los **sistemas dinámicos** de atmósferas controladas están diseñados de manera que permiten la disponibilidad continuada de gas contaminado, permitiendo de este modo, tomas de muestras continuas o periódicas. Esta técnica presenta diversas ventajas con respecto a los métodos estáticos; así, los problemas de adsorción que se presentan en algunos sistemas estáticos son prácticamente insignificantes o despreciables en el caso de los sistemas dinámicos, debido al equilibrio que se establece después de operar durante periodos de tiempo suficientemente grandes. Sin embargo, el coste y la complejidad de estos sistemas suponen a veces un serio inconveniente.

Los métodos dinámicos tienen mayor aplicabilidad que los estáticos, siendo especialmente útiles en los siguientes casos [Nelson, 1976]:

i. En procesos donde se puedan producir lentamente otros compuestos que puedan interferir en los objetivos de la investigación.

ii. En estudios donde se necesita mantener o variar de forma controlada la concentración.

iii. En investigaciones sobre inhalación y olores donde el oxígeno y el gas de interés son consumidos formándose dióxido de carbono y vapor de agua que es preciso eliminar continuamente.

iv. Para disponer de mezclas patrón que deben ser suministradas permanentemente.

II.5.3 Componentes básicos de los sistemas dinámicos de atmósferas controladas

En la Figura II.8 se muestran los componentes básicos de una instalación dinámica de atmósferas controladas. Es fundamental conocer los caudales del gas de dilución y del contaminante para poder determinar con exactitud las concentraciones finales de las especies de interés.

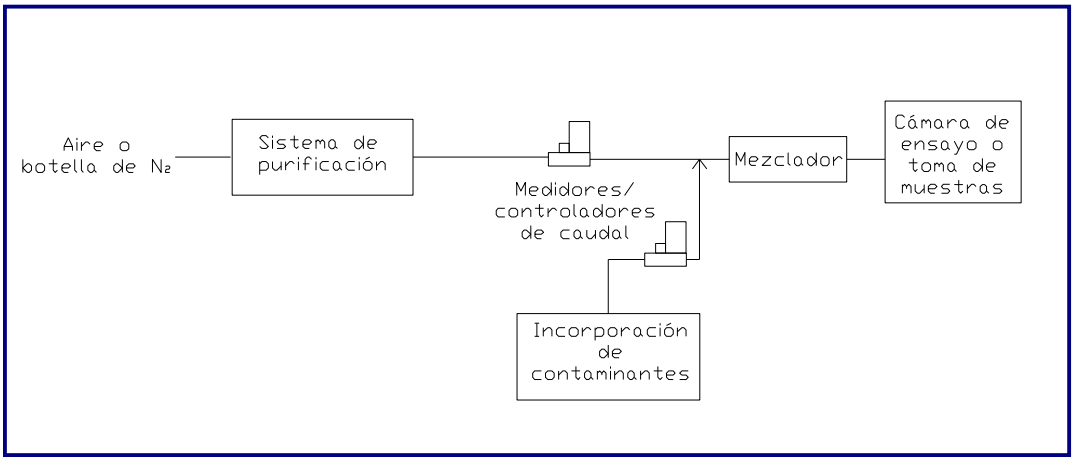


Figura II.8.- Elementos básicos de una instalación de atmósferas controladas.

II.5.3.1 Purificación del gas matriz

La primera etapa para generar una atmósfera controlada es depurar el gas matriz, esto es, eliminar las impurezas presentes en el mismo para evitar posibles interacciones con las sustancias de interés. Este gas depurado se conoce como aire o nitrógeno "cero" cuyo nivel final de concentración depende de la exigencia deseada. Así, por ejemplo, admitir un grado de impurezas del 0.01 % en volumen, supone tolerar una concentración residual de 100 ppm, y debe tenerse en cuenta, que este valor de concentración es superior a muchos valores límite de contaminantes gaseosos o vaporizados en calidad de aire e, incluso, en emisión.

Los componentes más comunes presentes en el aire ambiente y que deben ser eliminados son el vapor de agua, gases ácidos, como los óxidos de carbono, azufre y nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y partículas. El nitrógeno comprimido en botellas puede contener trazas de monóxido y dióxido

de carbono, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno.

Trusell y Diehl (1963) examinaron la eficiencia de 21 productos como agentes desecantes, obteniendo los mejores resultados al utilizar perclorato de magnesio anhidro. No obstante, este adsorbente presenta serios inconvenientes como son su alto coste, alta temperatura de regeneración (145º C) que debe ser alcanzada de forma muy paulatina para evitar la fusión de los cristales, y su tendencia a formar compuestos explosivos en presencia de materiales orgánicos cuando es calentado [Nelson, 1976]. El vapor de agua se puede eliminar también de forma muy eficaz mediante procedimientos mecánicos (compresión y enfriamiento en etapas) seguido de adsorbentes que se incorporan a los compresores que proporcionan el aire a presión. Si no se dispone de estos sistemas o se está utilizando nitrógeno a presión en botellas, el uso de tamices moleculares o gel de sílice produce también buenos resultados.

Para la depuración de gases ácidos hay gran variedad de adsorbentes con altos rendimientos de eliminación. Cabe destacar la alúmina activa, la mezcla de alúmina con permanganato potásico (comercialmente Purafil®) [Doyle et col, 1977], la cal sodada [Nelson, 1976] y carbones activos especiales con aditivos selectivos. La mayoría de estos adsorbentes deben ser adecuadamente secados en estufa durante varias horas para eliminar la humedad que puedan contener pues podrían provocar la rehumidificación del aire o nitrógeno secados previamente.

Los compuestos orgánicos volátiles se retienen, generalmente, mediante carbón activo [Baeza, 2000; Bansode et col, 2003; Srivastava et col, 2004]. Los materiales de partida y el proceso utilizado para la obtención de este adsorbente determinan su mayor o menor eficacia de retención.

II.5.3.2 Materiales de construcción

Otro aspecto técnico a considerar en el diseño de estas instalaciones son los materiales de construcción en contacto con el gas, que deben ser inertes, de manera que su capacidad de interacción –adsorción o reacción- con los contaminantes utilizados sea nula o irrelevante. Los más utilizados son el vidrio, el teflón y el acero inoxidable.

II.5.3.3 Sistemas de incorporación de contaminantes

Se debe distinguir, en primer lugar, entre compuestos líquidos y gaseosos. Si se trata de sustancias líquidas vaporizables, se utilizan principalmente sistemas de **difusión** y de **inyección**. En el caso de contaminantes gaseosos, los métodos más utilizados son los de **permeación** y los de **dilución** del compuesto gaseoso puro o previamente diluido contenido en botellas a presión.

II.5.3.3.1 Difusión

Los gases y vapores tienen la propiedad de difundir a través de tubos capilares o membranas semipermeables a velocidad constante si la temperatura, el gradiente de concentración y la geometría del tubo también lo son (Figuras II.9 y II.10).

La relación área/longitud de los tubos debe ser inferior a 0.3 para obtener buenos resultados [Nelson, 1976]. Los diámetros de tubo utilizados suelen encontrarse dentro del rango de 2 a 20 mm. Diámetros inferiores a 2 mm dificultan el llenado del tubo, mientras que los superiores a 20 mm propician fenómenos de turbulencia lo que ocasiona errores al disminuir la longitud de difusión efectiva.

La temperatura se mantiene constante dentro de ± 0.1°C mediante el empleo de baños termostatizados.

El mecanismo de difusión se basa en la primera ley de Fick, por lo que el flujo difusivo puede obtenerse por cálculo, pero para mayor exactitud se determina por pesadas periódicas del recipiente que contiene el líquido. Variando la temperatura, diámetro y/o longitud de los tubos y el caudal de aire de dilución se puede disponer de una amplia gama de concentraciones finales. Es un procedimiento muy sencillo, de buena precisión y exactitud, si bien mezclas complejas a bajas concentraciones no han podido ser generadas a partir de este método [Jaouen et col, 1995]. Barkó y Hlavay (1998) han empleado un sistema de este tipo para obtener mezclas de vapores. La correlación de los vapores generados con las medidas obtenidas por cromatografía es de 0.9903.

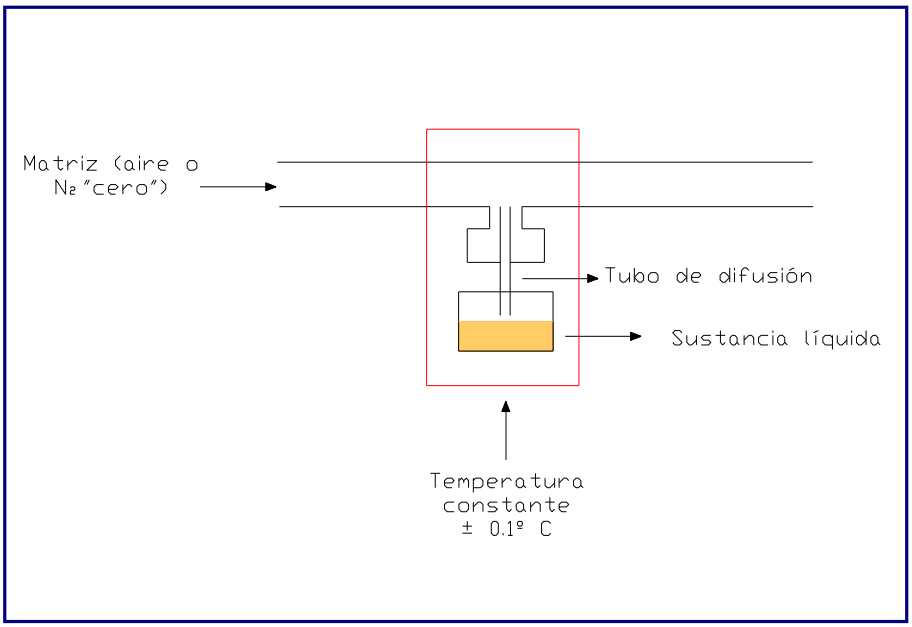


Figura II.9.- Técnica de vaporización-difusión.

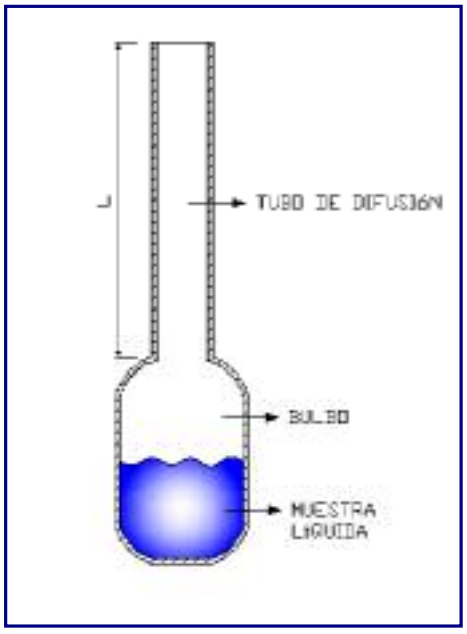


Figura II.10.- Tubo de difusión.

II.5.3.3.2 Inyección

El procedimiento de **inyección**, Figura II.11, consiste en incorporar un líquido volátil en la línea de "aire cero" mediante un sistema de jeringa-bomba de inyección. La bomba es un dispensador que empuja el émbolo de una jeringa calibrada a velocidad controlada, que puede seleccionarse dentro de

una amplia gama de valores (por ejemplo, se dispone de bombas que permiten inyectar una jeringa con un émbolo de 5 cm de longitud desde 1 minuto a 24 horas). Mediante jeringas con distintas capacidades, diferentes caudales de aire y distintas velocidades de empuje, puede obtenerse una amplia gama de concentraciones.

De acuerdo con Brookes (1981), en la generación de atmósferas mediante inyección se distinguen cuatro etapas bien diferenciadas, a saber, la inyección, propiamente dicha, la evaporación, la dilución en la matriz y el mezclado, si bien las dos últimas son comunes en todos los sistemas de atmósferas controladas, independientemente del método de incorporación utilizado.

Cuando la temperatura de ebullición del líquido es mayor que la del aire o nitrógeno diluyente (que es lo habitual) se puede formar una gotícula de líquido en el extremo de la aguja de la jeringa, cuyo tamaño se estabiliza en poco tiempo. Por el contrario, cuando las temperaturas anteriores son próximas, la evaporación tiene lugar en el interior de la aguja.

Rosenberg et col (2001) evalúan un sistema para generar mezclas de compuestos orgánicos volátiles en aire mediante inyección en donde las concentraciones obtenidas están en todos los casos dentro del 5% de sus valores objetivo con una desviación estándar inferior al 3%.

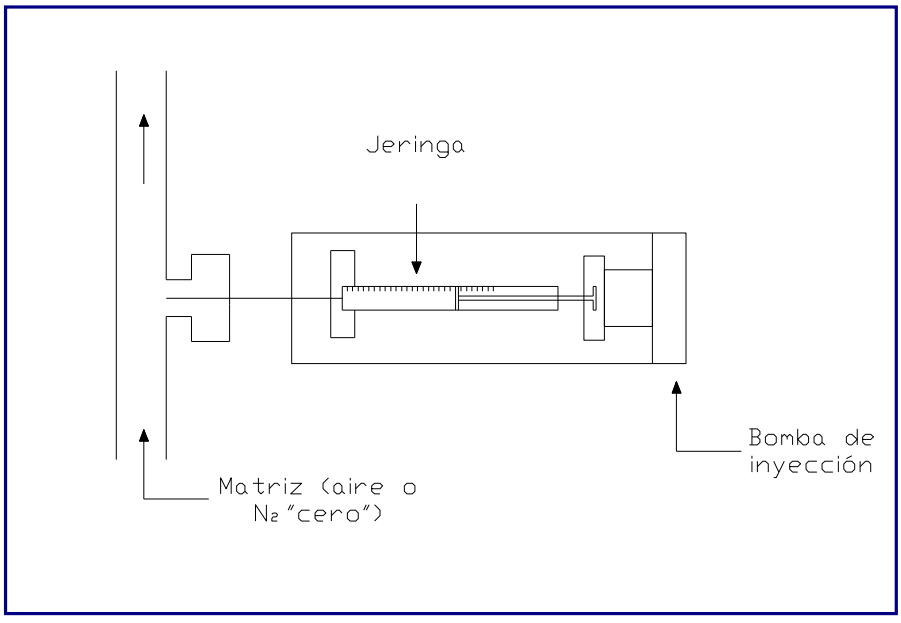


Figura II.11.- Sistema de inyección.

II.5.3.3.3 Permeación

Los **sistemas de permeación**, Figura II.12, se preparan licuando el gas e introduciéndolo en un tubo permeable de politetrafluoroetileno (teflón), que se cierra por sus extremos. Se opera por encima de la temperatura de ebullición y, por consiguiente, el interior está a una presión superior a la atmosférica, produciéndose así, un flujo continuo de gas a través de las paredes del tubo. El tubo permeable se mantiene a temperatura constante (± 0.1° C), consiguiéndose en estas condiciones un flujo de permeación estable, y determinándose el caudal por pesadas periódicas.

Este sistema fue desarrollado por primera vez por O'Keeffe y Ortman en 1966 y se ha ido perfeccionando con el tiempo [Lindquist et col, 1972; O'Keeffe, 1977]. También se ha descrito la preparación de tubos de permeación rellenables [Teckentrup et col, 1978].

Los tubos de permeación se calibran mediante pesadas periódicas [Scaringelli et col, 1970], sin embargo esta técnica consume mucho tiempo (varios días e, incluso, semanas cuando los caudales de permeación son muy pequeños) [Maria et col, 2002]. Este hecho ha dado lugar al desarrollo de diferentes técnicas de calibración de los mismos entre las que cabe destacar la termogravimetría [Maria et col, 2002; Tumbiolo et col, 2005] en donde la pérdida de peso se determina constantemente mediante una termobalanza. Los caudales de emisión de los tubos de permeación también se han calculado mediante medidas de absorción de radiación ultravioleta [Neuman et col, 2003] y por cromatografía iónica en el caso de especies solubles en agua [Washenfelder et col, 2003], si bien estas dos técnicas no son primarias e incorporan otras fuentes de incertidumbre de difícil evaluación. También se ha descrito la calibración mediante métodos basados en la medida de la presión diferencial como consecuencia de la permeación del contaminante [Dietz et col, 1974].

Más información sobre el diseño, la aplicación y la calibración de tubos de permeación se puede encontrar en la revisión bibliográfica llevada a cabo por Mitchell G.D. (2000).

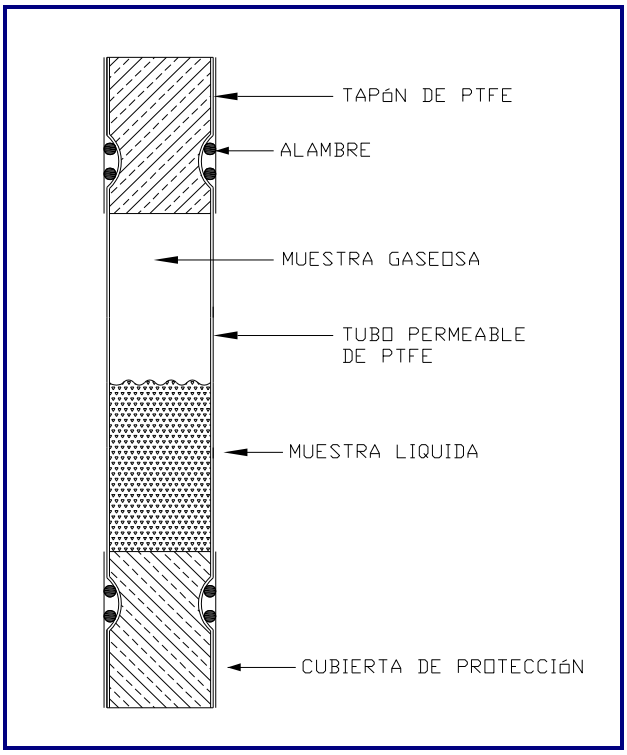


Figura II.12.- Tubo de permeación con las fases líquida y gaseosa en contacto.

II.5.3.3.4 Dilución dinámica

El **sistema de dilución** parte de sustancias gaseosas puras o diluidas (a concentración conocida) mantenidas en botellas a presión, dotadas de manorreductor y válvula de regulación o controlador de flujo, que posibilita obtener caudales constantes que se mezclan con caudales conocidos del gas de dilución. Si las concentraciones finales son elevadas, este sistema se prefiere frente al de permeación, pero para concentraciones finales pequeñas se necesitan relaciones de dilución aire/gas muy elevadas, de manera que en la mayoría de las ocasiones deben efectuarse diluciones múltiples, lo que complica la instalación y añade tanta más incertidumbre en las concentraciones finales cuanto mayor sea el número y relaciones de las diluciones necesarias. Entre los inconvenientes de este sistema destaca la posible pérdida de muestra como consecuencia de la adsorción en las paredes de las botellas, así como la estratificación de las mezclas de compuestos con diferentes pesos moleculares. No obstante, los pretratamientos adecuados del interior de las botellas mediante técnicas de vacío-calor y pasivación permiten aumentar la estabilidad del gas durante varios meses (18-36) [Benesch et col, 2004].

En la Figura II.13 se esquematizan los componentes básicos para obtener una mezcla patrón por el método de dilución.

Más información relacionada con las diversas técnicas y configuraciones experimentales para la generación de atmósferas patrón puede encontrarse en las revisiones bibliográficas sobre la materia realizadas por Nelson (1976), Barratt (1981), Namiesnik (1984) y Naganowska-Nowak (2005).

Así mismo se encuentran disponibles normas UNE EN ISO para la puesta a punto de los métodos anteriores [UNE EN ISO 6145-1, 4, 8, 10 y UNE 77243-7].

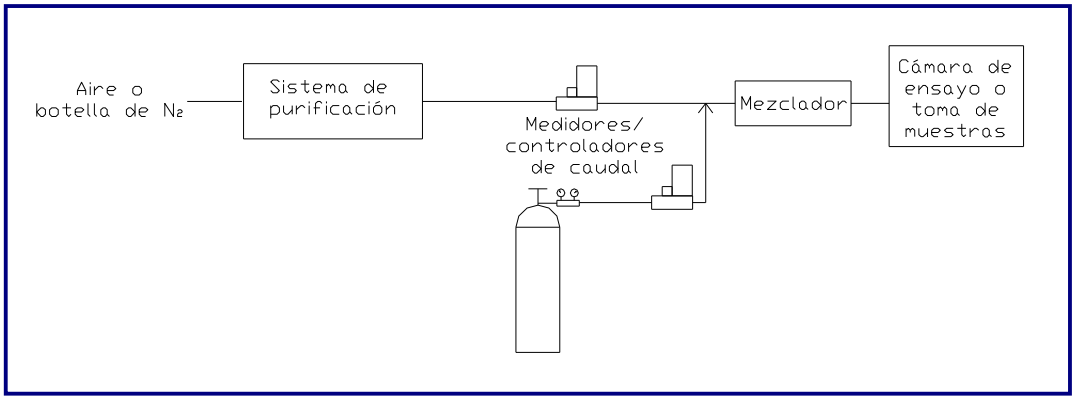


Figura II.13.- Esquema básico de un sistema de dilución partiendo de gas presurizado en botellas.

III.1 Dispositivos experimentales

III.1.1 Instalación de atmósferas controladas para el desarrollo de los ensayos en laboratorio

El diseño, construcción y puesta a punto de una instalación de atmósferas controladas para el desarrollo de este Trabajo constituye el primer objetivo de la Tesis Doctoral. La Figura III.1 es el diagrama de flujo de la misma.

El sistema utiliza aire ambiente purificado como gas matriz. No obstante, se dispone de una botella de nitrógeno a presión que puede ser utilizada en caso de fallo del compresor. El aire ambiente es comprimido, purificado mediante la utilización de varios lechos adsorbentes, y acondicionado térmicamente en función de los requerimientos experimentales. Este flujo de aire se divide en dos ramas de modo que una parte pasa por un humidificador y el restante no se humidifica. Los caudales de cada línea se calculan en función del grado de humedad que se requiere. La incorporación de los contaminantes se realiza mediante tubos de permeación (dióxido de nitrógeno y amoniaco), por dilución dinámica a partir de botellas a presión (óxido nítrico y dióxido de carbono) y mediante un generador de ozono por radiación ultravioleta. Para

homogeneizar la mezcla, la corriente de aire contaminada pasa a través de un mezclador e, inmediatamente a la salida del mismo, se encuentra la línea de toma de muestra del analizador.

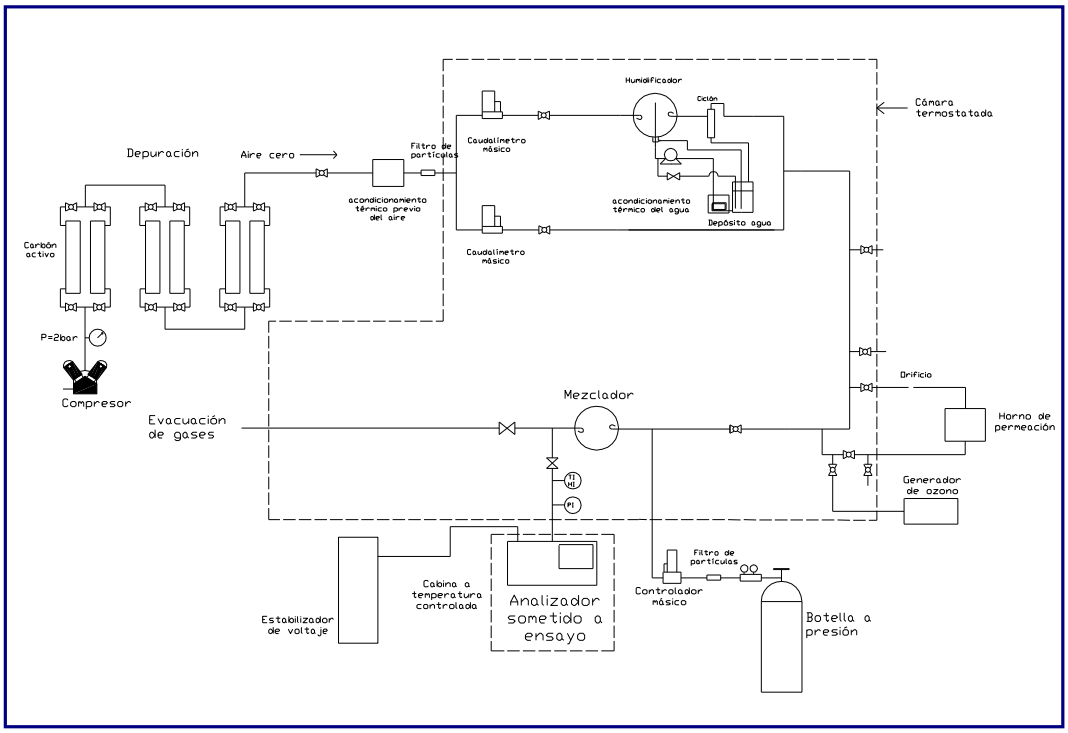


Figura III.1.- Diagrama esquemático de los componentes de la instalación. Las líneas discontinuas delimitan aquéllos elementos que se encuentran a temperatura controlada.

A continuación se describe más detalladamente cada una de las partes de la instalación.

III.1.1.1 Compresor exento de aceite

Los compresores lubricados con aceite contienen cantidades considerables de hidrocarburos y otras impurezas que deben ser eliminadas para no interferir en los análisis posteriores en el laboratorio por lo que no son aconsejables para este tipo de instalación. La mejor opción disponible en el mercado es la utilización de compresores exentos de aceite cuyas partes móviles están fabricadas en teflón o materiales similares que no necesitan lubricación. La

refrigeración de las cámaras de compresión se realiza con el propio aire ambiente eliminando la necesidad de utilizar agentes lubricantes.

El compresor utilizado en la instalación, Figura III.2, es un equipo *Jun–Air* modelo *2OF1202 – 150BD6* provisto de un tanque de 150 litros y secador por adsorción. Este equipo es capaz de proporcionar caudales de hasta 260 l/min a 8 bar, valor muy superior a los requeridos en las experiencias de laboratorio, de modo que puede realizar paradas periódicas sin disminuir el suministro de aire debido a la capacidad del tanque de reserva, antes citado.

El aire comprimido es secado en el propio compresor. En primer lugar atraviesa un filtro de 0.01 micrones, equipado con un drenaje automático que elimina el agua condensada al exterior. Después del filtro, el aire entra en un secador por adsorción dotado de dos columnas en paralelo con alúmina activada. Mientras el aire comprimido fluye a través de una de las dos columnas de adsorbente, una pequeña fracción de aire seco atraviesa la segunda con la finalidad de eliminar la humedad del lecho y así regenerarlo. Mediante un temporizador que se activa cada dos minutos se invierten las funciones de las columnas, asegurando con ello un continuo suministro de aire seco. Este aire seco pasa a través de otro microfiltro, que retiene partículas de adsorbente que pudieran haber sido arrastradas. Finalmente, el aire seco entra en el calderín del compresor, dotado de una protección interior anticorrosiva, en donde se almacena a una presión regulable, que en este caso está comprendida entre 4.5 y 6.5 bar. La humedad relativa final del aire proporcionado por el compresor es del 3%, aproximadamente.

La presión de la línea de aire después del compresor se ajusta mediante un manorreductor a 2 bar. El aire pasa, seguidamente, al sistema de purificación instalado a continuación del compresor, ambos, en el exterior de la nave de investigación.

Figura III.2.- Vista frontal del compresor exento de aceite Jun-Air 2OF1202-150BD6.

III.1.1.2 Sistema de purificación del aire ambiente

El sistema de purificación del aire ambiente – "Depuración" en la Figura III.1 - consta de una serie de lechos adsorbentes cuyo objetivo es la eliminación de trazas de gases que puedan interferir en la calibración de los analizadores de óxidos de nitrógeno. Es conveniente señalar que la etapa de purificación podrá variar en función de la finalidad del aire cero generado aunque, generalmente, se prepara para eliminar la humedad residual, compuestos orgánicos volátiles y gases ácidos.

En el presente Trabajo se eliminan los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles con un carbón activo especial, *Carvapox,* suministrado por Chiemivall, S.L.

Los adsorbentes se sitúan en unos cilindros de acero inoxidable agrupados dos a dos (en este Trabajo, sólo una pareja de lechos de las tres disponibles se ha utilizado), lo que permite la regeneración de uno de ellos mientras el otro está en operación, evitando paradas durante los ensayos, Figura III.3.

Figura III.3.- Detalle de los seis cilindros de acero inoxidable del sistema de purificación del aire cero, fabricados en el Taller Mecánico del SACE de la Universidad de Murcia.

El sistema de purificación se conecta a una conducción de acero inoxidable de unos 20 metros de longitud y 20 mm de diámetro que conduce el aire purificado al laboratorio.

III.1.1.3 Preacondicionamiento térmico del aire

La temperatura del aire se preacondiciona en un intercambiador de calor, formado por un serpentín inmerso en un baño termostático de acero inoxidable conteniendo 55 litros, aproximadamente, de aceite térmico, Figura III.4.

El aceite térmico es enfriado o calentado en función de los requisitos de temperatura de los ensayos. La refrigeración se lleva a cabo con un equipo refrigerador FRIGEDOR REG y un termostato de inmersión DIGITERM 100, ambos de la marca comercial SELECTA. La conjugación de ambos elementos, en determinadas ocasiones, o por separado en otras, permite acondicionar la temperatura del aire desde 10 a 40º C, aproximadamente.

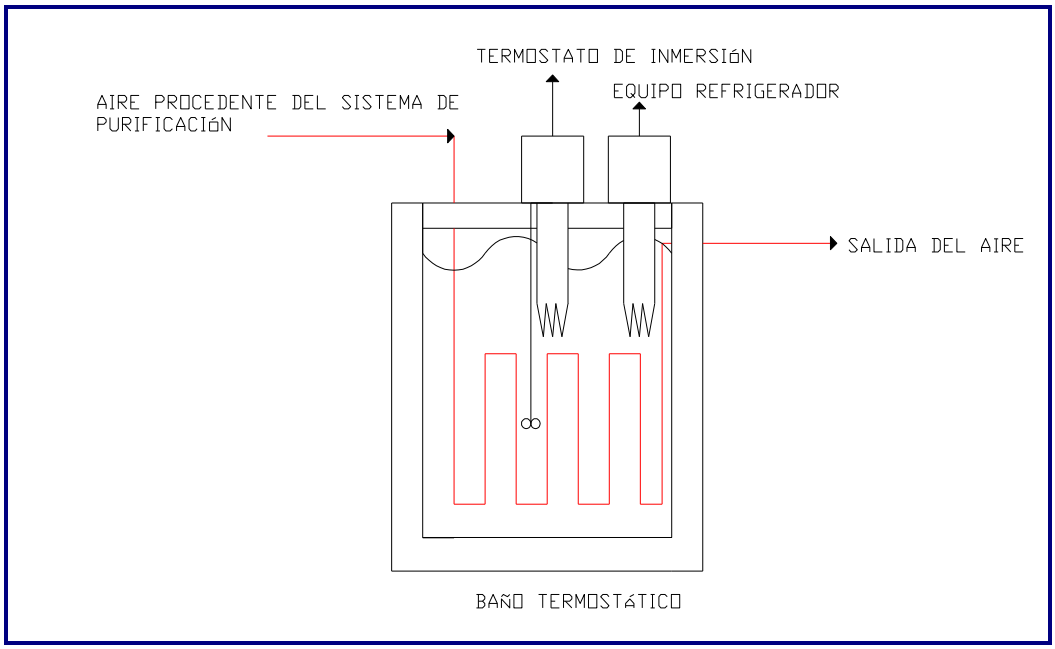


Figura III.4.- Esquema del baño termostático para el acondicionamiento térmico del aire cero.

III.1.1.4. Sistema de humidificación

Es necesario incorporar humedad al aire seco en uno de los ensayos propuestos por la norma. El sistema diseñado, Figura III.5, opera del modo siguiente: el aire seco procedente del compresor, preacondicionado térmicamente, entra en una cámara climática y se bifurca en dos líneas, cada una de ellas provista de un controlador de caudal másico. El caudal que circula por cada rama depende de la humedad relativa requerida. En una de las líneas está instalado el sistema de humidificación consistente en una esfera de vidrio de 20 cm de diámetro con entrada y salida laterales para el aire, Figura III.6. El agua destilada entra por la parte inferior con la presión necesaria para impactar en la parte superior de la esfera y caer formando una película sobre las paredes de la misma. Entre el aire y el agua se establece el equilibrio, de manera que se alcanza del orden del 80-100% de humedad, en función de la temperatura de ambos.

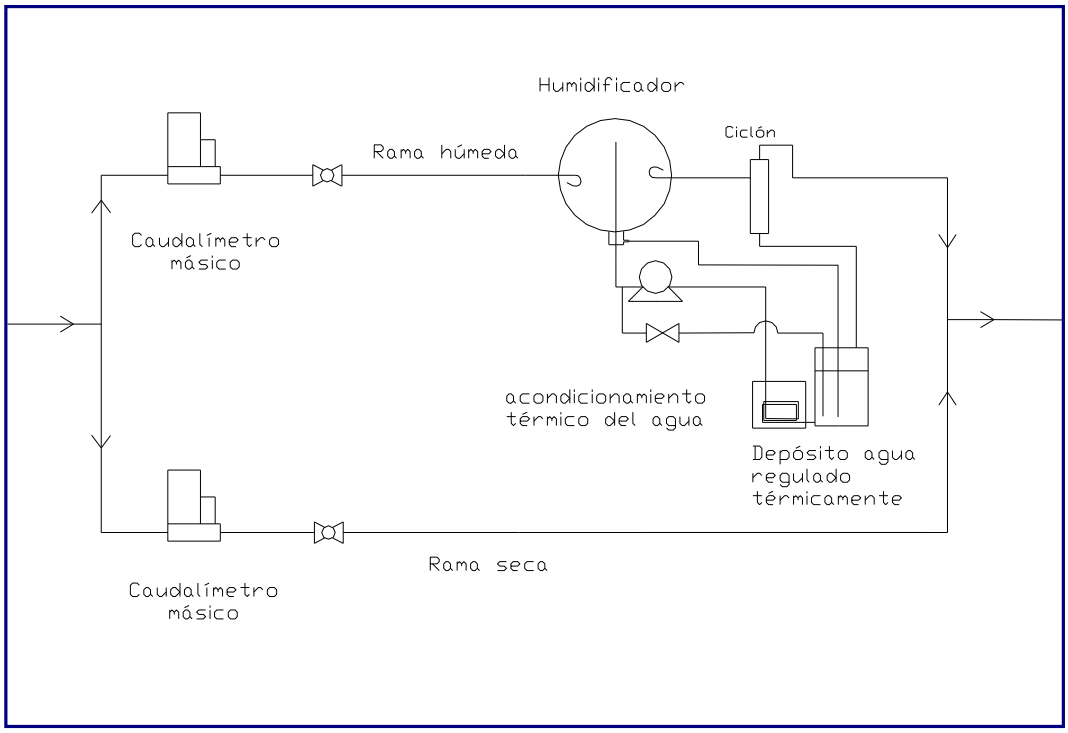


Figura III.5.-Esquema del sistema de humidificación.

El agua que se introduce a la bola está acondicionada térmicamente para evitar que distorsione la temperatura del aire seco. El agua se recircula en un circuito cerrado integrado por un depósito de acero inoxidable aislado térmicamente y provisto de una mirilla para visualizar el nivel de líquido en su interior. Del depósito, el agua destilada entra en un serpentín de acero inoxidable, situado en el interior de una cubeta contigua de metacrilato, en donde alcanza la temperatura necesaria para el correcto funcionamiento de la etapa de humidificación. La cubeta contiene anticongelante térmico y está provista de un termostato de inmersión y una unidad refrigeradora marca SELECTA, de idénticas características a los empleados con el aire – apartado III.1.1.3 -. A la salida del baño, el agua es impulsada hacia el humidificador a través de una pequeña bomba centrífuga, marca PLASTOMEC modelo P022 U. La bola dispone de una salida para el agua, que retorna al depósito de acero inoxidable, cerrándose el ciclo. Este depósito cuenta con un interruptor de nivel conectado a la bomba, de modo que, si el nivel de agua descendiera por debajo del mínimo necesario para su correcto funcionamiento, se desconectaría el circuito de alimentación eléctrico de la misma. En la Figura III.7 se observa el depósito de acero inoxidable, la cubeta de metacrilato y los equipos de refrigeración y calentamiento.

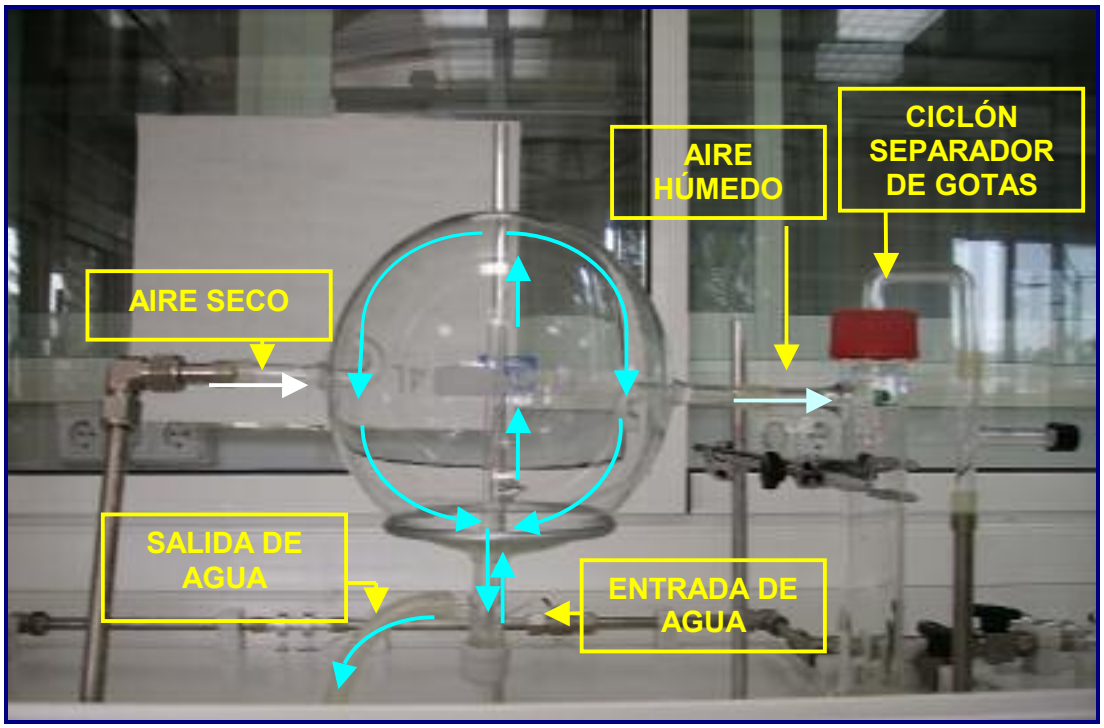


Figura III.6.- Humidificador de vidrio en forma de esfera y ciclón.

En algunas experiencias pueden ser necesarios caudales de aire elevados a través del sistema de humidificación capaces de arrastrar gotículas de agua, por lo que se hace necesaria la presencia de un ciclón en donde éstas puedan separarse de la corriente de aire. La parte inferior del ciclón está conectada al depósito de acero inoxidable antes citado y todo el conjunto es hermético de modo que la presión se comunica a todo el sistema de humidificación.

Figura III.7.- Depósito y baño termostático para el acondicionamiento del agua destilada de humidificación.

III.1.1.5. Sistema de medida y control de caudales

Los caudales que deben controlarse con precisión y exactitud son:

- El de aire "cero" procedente del compresor.
- Los procedentes de las botellas a presión conteniendo el contaminante de interés.

En todos los casos los caudales se regulan por medio de controladores másicos BRONKHORST HI-TEC.

Los controladores empleados para regular los caudales del aire cero de las ramas "seca" y "húmeda", Figura III.5, permiten distribuir el caudal total según los requerimientos de humidificación, dentro del rango de 0 a 160 l(N)/min.

Los controladores utilizados para regular los caudales procedentes de botellas de gases a presión tienen rangos de trabajo comprendidos entre 0 y 400 ml(N)/min.

Se ha diseñado un programa informático en Excel con macros en Visual Basic que permite grabar los datos medidos por cada controlador a los intervalos de tiempo establecidos por el usuario.

III.1.1.6. Sistemas de incorporación de los contaminantes

La incorporación de **dióxido de nitrógeno y amoniaco** –que está considerado como posible interferente- se realiza mediante tubos de permeación suministrados por VICI Metronics, que contienen el gas puro licuado, Figura III.8, los cuales son calentados en un horno de diseño propio, Figura III.9, dotado de control de temperatura dentro de ±0.1° C.

El contaminante es arrastrado por una pequeña corriente de aire o nitrógeno seco de 100 a 300 cm^3/min derivada de la línea de aire "cero" que pasa por un pequeño lecho de gel de sílice, que elimina la humedad y evita la formación de ácido nítrico. El aire debe tener la misma temperatura que el tubo de permeación para no distorsionar las condiciones en las que se encuentra y, por tanto, el caudal de permeación. Para ello, la corriente que entra al horno lo hace a través de un tubo de acero inoxidable de 3.17 mm de diámetro que se enrolla en dos cilindros de aluminio de 20 cm de altura y 5 cm de diámetro, permitiendo de esta manera acondicionar la temperatura del aire a la del tubo. Para homogeneizar la temperatura en el interior del horno se dispone de un pequeño ventilador axial.

Figura III.8.- Tubo de permeación de NO_2 de bajo caudal.

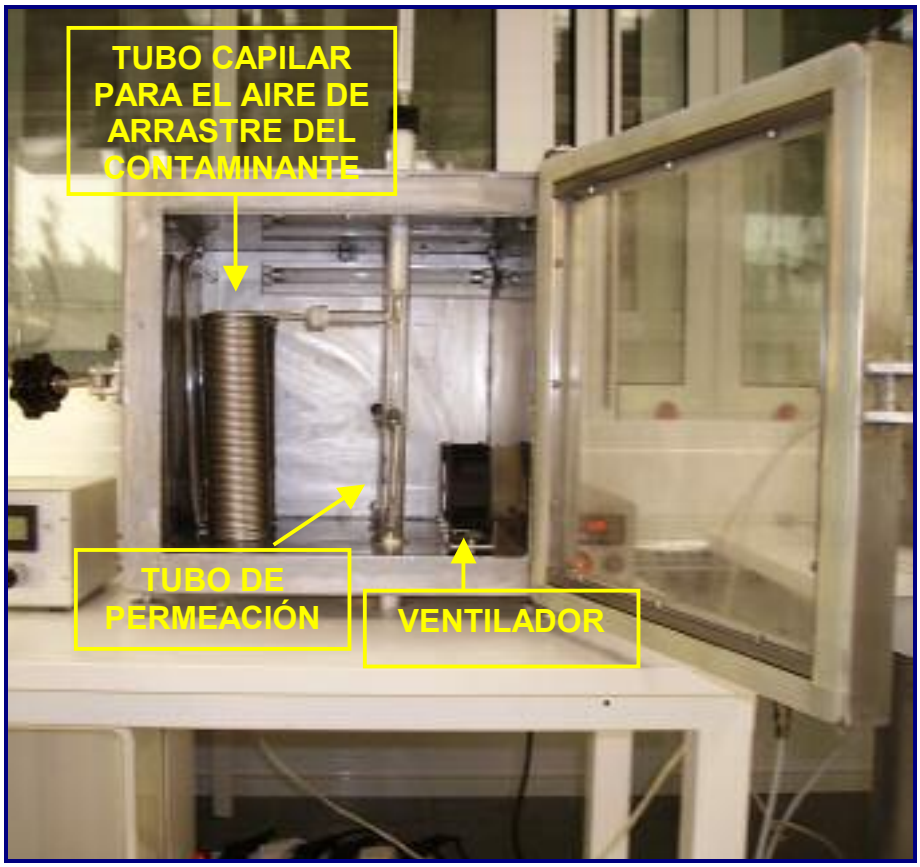


Figura III.9.- Horno de permeación.

Figura III.10.- Horno de permeación y balanza analítica.

La incorporación de **monóxido de nitrógeno** se realiza a partir de una botella a presión que contiene 50.8 ppm del citado gas diluido en nitrógeno suministrada por Air Liquide y que cuenta con certificación ENAC. El **dióxido de**

carbono –interferente de ensayo- se incorpora a partir de una botella a presión del gas puro de la misma firma.

El ozono necesario para realizar el ensayo de su interferencia se obtuvo mediante un generador de ozono Thermo Electron Corporation modelo 49i-PS, capaz de producir ozono a concentración controlada a partir del oxígeno del aire mediante radiación ultravioleta.

III.1.1.7. Mezclador y sistema de toma de muestras

Es imprescindible que las corrientes de aire cero y las procedentes del horno de permeación, del generador de ozono o de las botellas a presión, antes citadas, se mezclen uniformemente antes de la toma de muestra. Para este propósito se situó un mezclador de vidrio AFORA 8140.

Inmediatamente después del mezclador se dispone de una toma de muestra conectada al analizador sometido a ensayo. En la toma de muestra se mide la temperatura y la humedad del gas mediante un termohigrómetro TESTO modelo 645, y la presión de la línea con un manómetro Magnehelic Dwyer. La presión atmosférica absoluta del laboratorio se mide con un barómetro de mercurio THIES cuyo rango de medida es de 800 a 1080 kPa.

Todo el sistema de toma de muestras, así como el resto de la instalación están construidos con materiales inertes a las sustancias utilizadas, esto es, vidrio de borosilicato, teflón®, PFA y acero inoxidable 316.

III.1.1.8 Sistema de acondicionamiento térmico del aire circundante a los analizadores

Para poder controlar de forma independiente la temperatura de las muestras generadas en la cámara de atmósferas controladas de la temperatura del aire que rodea a los analizadores se ha diseñado y construido una cámara con control de temperatura entre 15 y 30º C, con capacidad para alojar dos analizadores simultáneamente, Figura III.11.

III.1.1.9 Estabilizador de voltaje

El voltaje eléctrico del laboratorio se controla mediante un estabilizador de corriente ALINE dotado de sistema de alimentación ininterrumpida (SAI) que confiere una autonomía de 6 minutos ante cortes de corriente eléctrica, cuando la potencia de los equipos conectados es de 2300 W. Los voltajes de salida con los que se puede trabajar son 220, 230 y 240 V, con una precisión de ±1 %.

Figura III.11.- Sistema de acondicionamiento térmico del aire circundante a los analizadores

III.1.1.10. Sistema de acondicionamiento térmico de las muestras

Los elementos descritos a partir del preacondicionamiento térmico del aire cero –apartado III.1.1.3- están en el interior de una cámara paralelepipédica de aluminio y vidrio con control de temperatura entre 0 y 40º C. Para ello se dispone de dos equipos refrigerantes, habiéndose incorporado a uno de ellos dos resistencias eléctricas que, conjugadas, permiten obtener temperaturas

dentro del rango anterior con una variación máxima de ±2º C. Esta cámara está a su vez dentro de otra que permite un mejor aislamiento del ambiente termohigrométrico del laboratorio, Figura III.12.

Figura III.12.- Doble cámara de vidrio. En el interior de la más pequeña se sitúa el sistema de calibración de gases.

III.1.1.11 Banco de dilución

Para el ensayo de la eficiencia del convertidor no se empleó la instalación descrita anteriormente, sino un calibrador multigas marca SIR modelo S5000 provisto de generador de ozono, que permite regular el caudal de aire cero entre 0 y 10 l/min y el NO (diluido en nitrógeno), procedente de la botella a presión, entre 0 y 100 ml/min.

III.1.2 Estación de vigilancia atmosférica para el desarrollo del ensayo de campo

La estación de medida para la realización del ensayo de campo debe cumplir los siguientes requisitos especificados en la norma UNE EN 14211:

- Estar orientada al tráfico, separada unos 4 o 5 metros de la calzada, de modo que la **concentración media de NO_2 sea del orden de 1.3 veces el valor límite horario de dicho contaminante**. La consecución de este requisito plantearía una seria incongruencia, ya que si así fuera la calidad del aire de la zona donde se ubica la estación, no cumpliría lo requerido en legislación vigente donde se establece que un ***valor límite horario de NO_2 de 105 ppb que no podrá superarse más de 18 veces por año civil y menos aún podría cumplir el valor límite anual establecido en 21 ppb de NO_2***.

- Con espacio suficiente para ubicar dos analizadores de óxidos de nitrógeno y el material necesario para realizar el seguimiento de los mismos.

- Disponer de un sistema de muestreo –bomba de aspiración- con capacidad suficiente para alimentar a los citados analizadores.

- Estar dotada con control de temperatura circundante de modo que el aire en contacto con los analizadores se mantenga a 20º ± 4º C.

- Disponer de un estabilizador de voltaje eléctrico.

Para la realización del ensayo de campo, los Analizadores I y II se han ubicado en la Estación de Vigilancia de la Calidad del Aire de "San Basilio", integrada en la Red de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, Figura III.13. La estación se encuentra en un área residencial, a unos 3 metros de una pequeña vía urbana con escaso tráfico y, aproximadamente, a 50 metros de la Autovía A-30, que soporta una circulación intensa en las horas punta de los días laborables.

La estación cuenta con los requisitos establecidos en la norma y con un generador de aire cero API modelo 701 y un calibrador multigas con generador de ozono API modelo 703E.

Figura III.13.- Estación de Vigilancia Atmosférica de San Basilio.

III.2 Métodos experimentales

III.2.1 Consideraciones generales

Las diferentes pruebas del ensayo de aprobación de tipo deben realizarse para dos analizadores idénticos de modo que la superación de todas ellas, junto con el cumplimiento de la incertidumbre máxima establecida en la legislación conducen a la obtención de la certificación de aprobación de tipo para toda la serie de analizadores de idénticas características.

En este Trabajo, sin embargo, se dan dos circunstancias que han propiciado realizar los ensayos con dos analizadores de distinta marca comercial, que son:

1. El propósito de este Trabajo no es certificar equipos sino evaluar el comportamiento de los mismos y la idoneidad de los requerimientos de la norma UNE EN 14211, para lo cual conviene que los equipos presenten comportamientos diferentes.

2. El elevado coste de estos equipos, de modo que se ha decidido adquirir uno de ellos y, el otro, de distinta marca, ha sido cedido para este fin por los gestores responsables de la calidad del aire de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Es conveniente, además, realizar las siguientes consideraciones:

1. Por motivos de confidencialidad, se han omitido las marcas comerciales de los analizadores. Los equipos se han designado como Analizador I, propiedad de la Universidad de Murcia, y Analizador II, propiedad de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

2. El Analizador I, antes de este proyecto, no ha sido utilizado en campo y su antigüedad es de un año.

3. La disponibilidad del Analizador II ha dependido de las necesidades de la red de vigilancia de modo que todas las pruebas no se han realizado con el mismo equipo, aunque todos ellos son de la misma marca comercial y modelo. La antigüedad de estos analizadores es de tres a cinco años.

III.2.2 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en laboratorio

III.2.2.1 Requisitos operacionales

En determinadas pruebas, como es el caso de la desviación típica de repetibilidad o la deriva, se evalúan propiedades intrínsecas a los equipos; en otras, sin embargo, se estudia el efecto de ciertas variables (presión, temperatura y voltaje) sobre las respuestas de los mismos.

Para llevar a cabo estos estudios es preciso que las demás variables que pueden influir en los resultados permanezcan constantes, dentro de unos rangos determinados. En la Tabla III.1 se recogen los valores de consigna y la estabilidad exigida en la norma UNE EN 14211.

Tabla III.1.- Puntos de consigna y estabilidad de la presión, temperatura, caudal y voltaje.

Variable	Valor de consigna	Estabilidad
Presión de la muestra	Según fabricante	±0.2 kPa
Temperatura de la muestra	20-23º C	±2º C
Temperatura del aire circundante	20-23º C	±2º C
Voltaje eléctrico	Voltaje nominal de línea	±1 %
Caudal de muestra	Según fabricante	±1 %

III.2.2.2 Sistemas de generación de mezclas patrón

En la norma se indica que, salvo que se establezca otro criterio, los gases de ensayo deben ser trazables a patrones nacionales. Los métodos válidos para la generación de mezclas patrón también se indican en el citado documento, Tabla III.2.

Tabla III.2.- Métodos propuestos por la norma Une EN 14211 para la generación de patrones gaseosos.

Método	NO	NO_2
Botella del gas a presión a la concentración de ensayo	+	+
Tubo de permeación	-	+
Dilución estática	+	+
Dilución dinámica a partir de botellas de alta concentración	+	+
Valoración en fase gaseosa	-	+

+ Método apropiado, - Método no apropiado

También se establecen requisitos de pureza en el aire o nitrógeno cero y en el gas de rango, Tabla III.3.

Tabla III.3.- Concentraciones máximas de impurezas permitidas en el aire cero y en el gas de rango.

Contaminante	Aire cero	Gas de rango
CO_2	4 ppm	4 ppm
O_3	2 ppb	2 ppb
NH_3	1 ppb	1 ppb
H_2O	150 ppm	150 ppm
NO	1 ppb	
NO_2	1 ppb	

III.2.2.2.1 Cálculo de las concentraciones de mezclas generadas por dilución dinámica

Como se indicó anteriormente, las mezclas de NO y de CO_2 se realizaron por dilución dinámica mediante el empleo de la cámara de atmósferas controladas, a excepción de los ensayos de la eficiencia del convertidor y la interferencia de ozono, en los que se empleó el calibrador multigas SIR S5000. No obstante, el cálculo de las concentraciones volumétricas finales generadas es el mismo en ambos sistemas, ecuación III.1.

$$C_p = \frac{C_{bot} q_{bot}}{Q_{ac} + q_{bot}} \qquad \text{(ec. III.1)}$$

donde C_p es la concentración patrón del contaminante de estudio en la mezcla, C_{bot} es la concentración del contaminante en la botella a presión y Q_{ac} y q_{bot} son los caudales volumétricos de aire cero y de gas procedente de la botella, respectivamente, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura.

En el caso de la incorporación de *n* componentes al aire cero, la concentración de cada uno de ellos se calcula mediante la ecuación III.2.

$$C_{p_i} = \frac{C_{bot\,i} q_{bot_i}}{Q_{ac} + \sum_{1}^{n} q_{bot_i}} \qquad \text{(ec. III.2)}$$

donde el subíndice *i* hace referencia al componente en estudio.

III.2.2.2.2 Cálculo de las concentraciones de los contaminantes generados a partir de tubos de permeación

Los contaminantes generados a partir de tubos de permeación y posterior dilución con aire cero son NO_2 y NH_3. La concentración de cada uno de ellos se calcula a partir de la ecuación III.3.

$$C_p = \frac{\dot{m}_{cont}}{Q_{ac}} \qquad \text{(ec. III.3)}$$

donde $\dot{m}_{cont}$ es el caudal másico de contaminante permeado. En este caso C_p se mide en unidades másicas (por ejemplo, mg/m^3).

La determinación de los caudales de permeación de cada tubo se realizó mediante pesadas periódicas de los mismos, calculándose por regresión lineal la pérdida de peso con el tiempo. Antes de realizar la primera pesada los tubos se acondicionaron en el horno durante, al menos, 24 horas. A partir de ese momento se realizaron pesadas periódicas cada uno o dos días durante la primera semana y, posteriormente, de forma semanal, actualizándose periódicamente el caudal de permeación utilizado en los cálculos de concentración de las mezclas de ensayo.

En las Figuras III.14 y III.15 se recogen las variaciones de masa de los tubos de NO_2 y NH_3 empleados, así como el caudal de permeación obtenido.

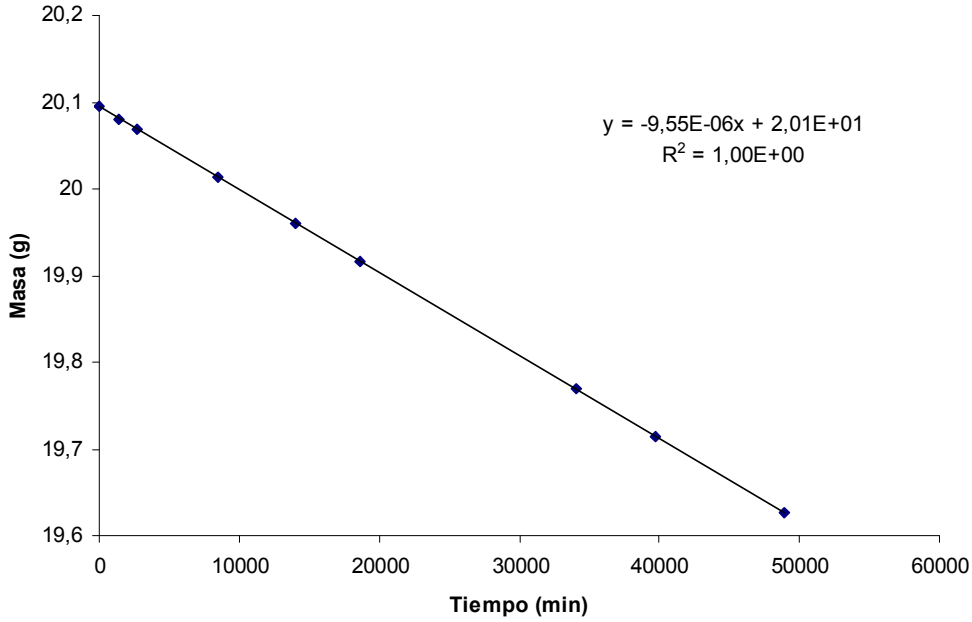


Figura III.14.- Disminución de la masa del tubo de NO_2 con el tiempo a 50º C. La pendiente de la recta es el caudal másico de permeación en g/min

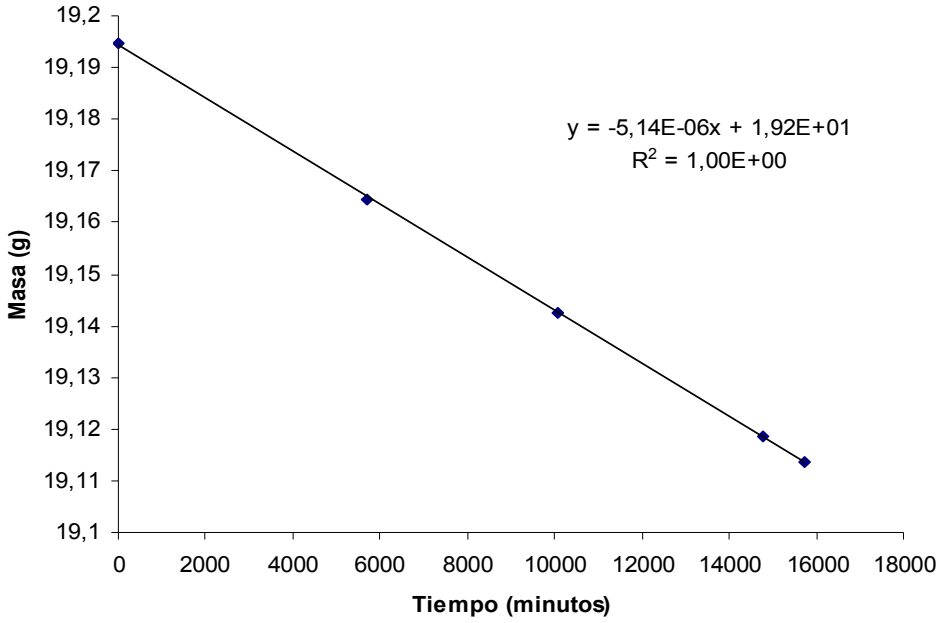


Figura III.15.- Disminución de la masa del tubo de NH_3 con el tiempo a 35º C. La pendiente de la recta es el caudal másico de permeación en g/min

III.2.2.2.3 Incorporación de vapor de agua

Cuando se trabaja con aire húmedo se realiza, en primer lugar, una estimación teórica del caudal que debe circular por cada rama mediante un balance de materia, cuyas variables se indican en la Figura III.16, con los siguientes supuestos:

- El aire seco procedente del compresor está exento de humedad.
- La humedad relativa a la salida del humidificador es del 90% en todos los casos.

Dado que las condiciones de presión y temperatura se mantienen constantes en el sistema, se verifica:

$$Q_T \cdot \left(\frac{kgvapor}{kgaire\ sec\ o} \right)_{H_{Rf},T} = Q_H \cdot \left(\frac{kgvapor}{kgaire\ sec\ o} \right)_{90\%,T} \qquad \text{(ec. III.4)}$$

$$Q_{ac} = Q_H + Q_S \qquad \text{(ec. III.5)}$$

donde Q_{ac}, Q_H y Q_S son los caudales en condiciones normales de aire cero procedente del compresor, el de la rama de humidificación y el de la rama seca, respectivamente. Las relaciones másicas agua/aire seco para cada condición de temperatura y humedad (especificadas por los respectivos subíndices) se obtienen mediante el diagrama psicrométrico.

Los caudales teóricos de cada rama calculados en cada experiencia son aproximados y, en la práctica, se reajustan para obtener los valores finales de humedad requeridos.

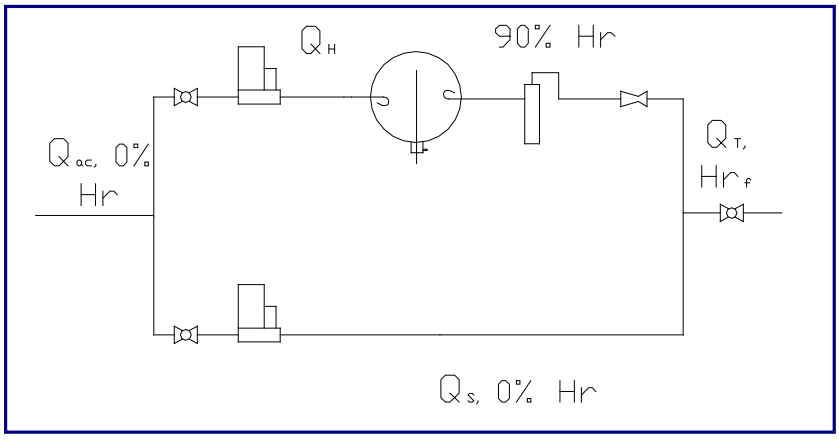


Figura III.16.- Caudales y humedades relativas de las diferentes corrientes de aire.

El incremento de caudal al incorporar la humedad debe tenerse en cuenta a la hora de calcular las concentraciones patrón de NO y NO_2. Mediante la ecuación III.6 se relaciona el caudal volumétrico del vapor de agua, q_{H2O}, en función de la razón másica de humedad, *W*, y el caudal de aire cero total. Los caudales de agua y aire se expresan en lN/min y la masa de vapor de agua por gramos de vapor de agua como W.

$$q_{H_2O} = W \cdot Q_{ac} \cdot \frac{28.8}{18} \qquad \text{(ec. III.6)}$$

La concentración de vapor de agua, en ppm, se puede calcular a partir de la ecuación III.7.

$$[H_2O] = \frac{W}{W + \frac{18}{28.8}} \cdot 10^6 \qquad \text{(ec. III.7)}$$

III.2.2.3 Incertidumbre de las concentraciones patrón generadas

De acuerdo con la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (CEM, 1998), la definición formal del término incertidumbre de medida es "*el parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando*", sin embargo, lo habitual es utilizar los siguientes términos:

- Incertidumbre típica: Incertidumbre del resultado de una medición, expresada como desviación típica.

- Incertidumbre típica combinada: Incertidumbre típica del resultado de una medición obtenida a partir de valores de otras magnitudes, e igual a la raíz cuadrada de una serie de términos, siendo éstos las varianzas[1] de esas otras magnitudes, cada una de ellas ponderada en función de la variación del resultado de medida con la variación de la misma (ecuación III.8).

$$u_C(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} \qquad \text{(ec. III.8)}$$

[1] La varianza es el cuadrado de la desviación típica.

donde f es la función $f(x_1, x_2, ..., x_N)$ a partir de la cual se obtiene el valor de la magnitud, *siempre* que las variables x_i no se encuentren correlacionadas entre sí.

- Incertidumbre expandida o global: Magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando. Esta fracción puede entenderse como la probabilidad o nivel de confianza del intervalo. La incertidumbre expandida se obtiene a partir de la incertidumbre típica combinada, multiplicada por un factor de cobertura *k*.

$$U_C(y) = kU_C(y) \qquad \text{(ec. III.9)}$$

De acuerdo con lo anterior, la incertidumbre de las concentraciones de los contaminantes de estudio en las mezclas generadas se calculan del modo siguiente:

1. En el caso de mezclas con ozono, la incertidumbre de la concentración de este compuesto se ha calculado a partir de las desviaciones estándar de las lecturas de un analizador de ozono Thermo Electron Corporation, modelo 49i.

2. Las incertidumbres de las concentraciones de NO, CO_2, NO_2, NH_3 y H_2O se han calculado aplicando la expresión III.8 a las respectivas ecuaciones que permiten calcular las concentraciones de cada componente en la mezcla.

La ecuación utilizada para calcular la **incertidumbre típica combinada para las mezclas de NO** en aire cero es la siguiente:

$$u_C([NO]) = \sqrt{u^2(q_{NO})\left[\frac{Q_{ac}C_{bot}}{(Q_{ac}+q_{NO})^2}\right]^2 + u^2(Q_{ac})\left[\frac{q_{NO}C_{bot}}{(Q_{ac}+q_{NO})^2}\right]^2 + u^2(C_{bot})\left[\frac{q_{NO}}{Q_{ac}+q_{NO}}\right]^2}$$

(ec. III.10)

La **incertidumbre de la concentración de CO_2 en una mezcla con NO**, se calcula mediante:

$$u_C([CO_2]) = \sqrt{u^2(q_{CO_2})\left[\frac{C_{CO_2}(Q_T - q_{CO_2})}{{Q_T}^2}\right]^2 + u^2(q_{NO})\left[\frac{q_{CO_2}C_{CO_2}}{{Q_T}^2}\right]^2 + u^2(Q_{ac})\left[\frac{q_{CO_2}C_{CO_2}}{{Q_T}^2}\right]^2 + u^2(C_{CO_2})\left[\frac{q_{CO_2}}{Q_T}\right]^2}$$

(ec. III.11)

donde Q_T es la suma de los caudales de aire cero y los procedentes de las botellas de NO y CO_2, y C_{CO2} es la concentración de la botella de CO_2.

Como se observa, las incertidumbres de las mezclas generadas dependen de los caudales de aire cero y de la botella empleados para obtener la concentración de ensayo.

Las incertidumbres típicas de los caudales de las botellas y del aire cero se pueden calcular mediante las desviaciones estándar de un número significativo de lecturas de los caudalímetros másicos utilizados.

En los casos en los que el contaminante se incorpora al aire cero mediante **tubos de permeación**, la expresión que permite calcular la **incertidumbre** de la concentración es la siguiente:

$$u([Cont]) = \sqrt{u^2(\dot{m})\left[\frac{1}{Q_{ac}}\right]^2 + u^2(Q_{ac})\left[\frac{\dot{m}}{{Q_{ac}}^2}\right]^2} \qquad \text{(ec. III.12)}$$

La incertidumbre del caudal de permeación se ha calculado como la desviación estándar de los caudales de permeación calculados a partir de cada dos pesadas consecutivas del tubo.

La **incertidumbre de las concentraciones de vapor de agua** se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$u([H_2O]) = \sqrt{\left(\frac{W\frac{46.8}{28.8}}{\left(W + \frac{18}{28.8}\right)^2}\right)^2 u^2(W)} \qquad \text{(ec. III.13)}$$

donde u(W) es la desviación estándar de los valores de W calculados a partir de las lecturas registradas de humedad relativa y temperatura.

En la Tabla III.4 se recoge, para las concentraciones de cada componente indicadas, la incertidumbre expandida de las mismas, en valor absoluto y relativo.

Todas las incertidumbres calculadas cumplen los límites máximos de incertidumbre permitidos para los patrones de trabajo. Estos límites son del 3% en todos los ensayos, a excepción de los que evalúan la interferencia del O_3, NH_3, CO_2 y H_2O en los que se permite una incertidumbre máxima del 5%.

Tabla III.4.- Incertidumbres expandidas de las concentraciones de contaminantes generadas en laboratorio.

Componente y concentración	Valor de las variables de cálculo	Incertidumbre expandida(*)	Incertidumbre expandida (%)
NO 100 ppb	Q_{ac}=40 l/min; u(Q_{ac})=0.01899 l/min q_{bot}= 0.079 l/min; u(q_{bot})=2.95E-5 l/min C_{bot}=50800 ppb; u(C_{bot})=242.8 ppb	0.075 ppb	0.075
NO 505 ppb	Q_{ac}=25 l/min; u(Q_{ac})=0.0066 l/min q_{bot}= 0.25 l/min; u(q_{bot})=4.71E-5 l/min C_{bot}=50800 ppb; u(C_{bot})=242.8 ppb	4.84 ppb	0.95
NO 770 ppb	Q_{ac}=25 l/min; u(Q_{ac})=0.0066 l/min q_{bot}= 0.398 l/min; u(q_{bot})=0.00144 l/min C_{bot}=50800 ppb; u(C_{bot})=242.8 ppb	9.5 ppb	1.19
NO_2 105 ppb	Q_{ac}=44.3 l/min; u(Q_{ac})=0.0203 l/min $\dot{m}$ = 9.55409 µg/min; u($\dot{m}$)=0.07112 µg/min	1.57 ppb	1.49
NO_2 210 ppb	Q_{ac}=22.1 l/min; u(Q_{ac})=0.0111 l/min $\dot{m}$ = 9.55409 µg/min; u($\dot{m}$)=0.07112 µg/min	3.14 ppb	1.49
CO_2 500 ppm	Q_{ac}=20.11 l/min; u(Q_{ac})=0.00899 l/min q_{CO2}= 0.0105 l/min; u(q_{bot})=5.87E-5 l/min q_{NO}= 0.204 l/min; u(q_{bot})=2.77E-5 l/min C_{bot}=10^6 ppm; u(C_{bot})=4.88 ppm	7.36 ppm	1.41
NH_3 200 ppb	Q_{ac}=33.9 l/min; u(Q_{ac})=0.0141 l/min $\dot{m}$ = 5.14215 µg/min; u($\dot{m}$)=0.12630 µg/min	9.81 ppb	4.91
O_3 212 ppb	u([O_3])= 0.73 ppb	1.45 ppb	0.69
H_2O 20344 ppm	W=0.01298 g H_2O/g aire seco u(W)=5.2E-5 g H_2O/g aire seco	747.6 ppm	3.67

(*) k=2 para el cálculo de la incertidumbre expandida.

III.2.2.4 Procedimiento operativo para el desarrollo de los ensayos en laboratorio

Dadas las peculiaridades de cada ensayo, en la Parte IV se describe la secuencia operativa individualizada para cada uno de ellos, con objeto de facilitar la comprensión y discusión del estudio.

III.2.3 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en campo

III.2.3.1 Requisitos operacionales

Los métodos válidos para la generación de las mezclas patrón y los requisitos de pureza de los materiales de referencia empleados están especificados en la norma –ver Tablas III.2 y III.3 del apartado III.2.2.2-. La incertidumbre máxima permitida de las concentraciones empleadas en los ensayos de campo es de ±5%.

III.2.3.2 Generación de las mezclas patrón en campo

La generación de las mezclas patrón en campo se ha llevado a cabo mediante dilución dinámica empleando el generador de aire cero y el calibrador multigas descritos en el apartado III.1.2. La ecuación III.1 se utiliza para el cálculo de las concentraciones generadas.

III.2.3.3 Incertidumbre de las concentraciones generadas en campo

Para el cálculo de la incertidumbre del patrón de NO empleado en campo se utiliza la ecuación III.10. En la Tabla III.5 se recoge la información necesaria para el cálculo de la concentración de ensayo establecida en la norma así como la incertidumbre expandida de la misma. La incertidumbre calculada es inferior al 5%.

Tabla III.5.- Incertidumbre expandida de la concentración de NO empleada en el ensayo de campo.

Componente y concentración	Valor de las variables de cálculo	Incertidumbre expandida(*)	Incertidumbre expandida (%)
NO 865 ppb	Q_{ac}=2.002 l/min; u(Q_{ac})=8.3E-4 l/min q_{bot}= 0.0347 l/min; u(q_{bot})=6.9E-5 l/min C_{bot}=50800 ppb; u(C_{bot})=242.8 ppb	38.1 ppb	4.4

III.2.3.4 Procedimiento operativo para el desarrollo del ensayo de campo

Una vez que los analizadores se han instalado en la estación y se ha comprobado su correcto funcionamiento, así como del resto de elementos que intervienen en el proceso de medida (conexiones, bombas, sistema de adquisición de datos...) se calibran a cero y al 80% del límite superior del rango de certificación de NO, y se dejan muestrear aire ambiente durante 3 meses.

Cada 15 días se verifican in situ las lecturas de cero y de rango, sin realizar ningún ajuste en los equipos. Tanto la calibración inicial como las verificaciones sucesivas se realizan sin filtro de partículas a la entrada de los analizadores, tal y como indica la norma.

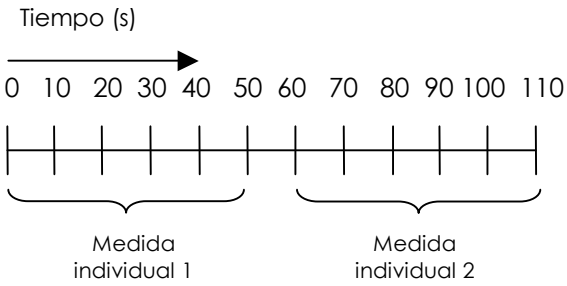
IV.1 Consideraciones generales

Antes de proceder al examen detallado de cada una de las pruebas que constituyen el ensayo de aprobación de tipo, conviene definir una serie de términos que facilitan la comprensión de los procedimientos y resultados, así como la discusión de ciertos aspectos de la norma comunes a la mayoría de los ensayos.

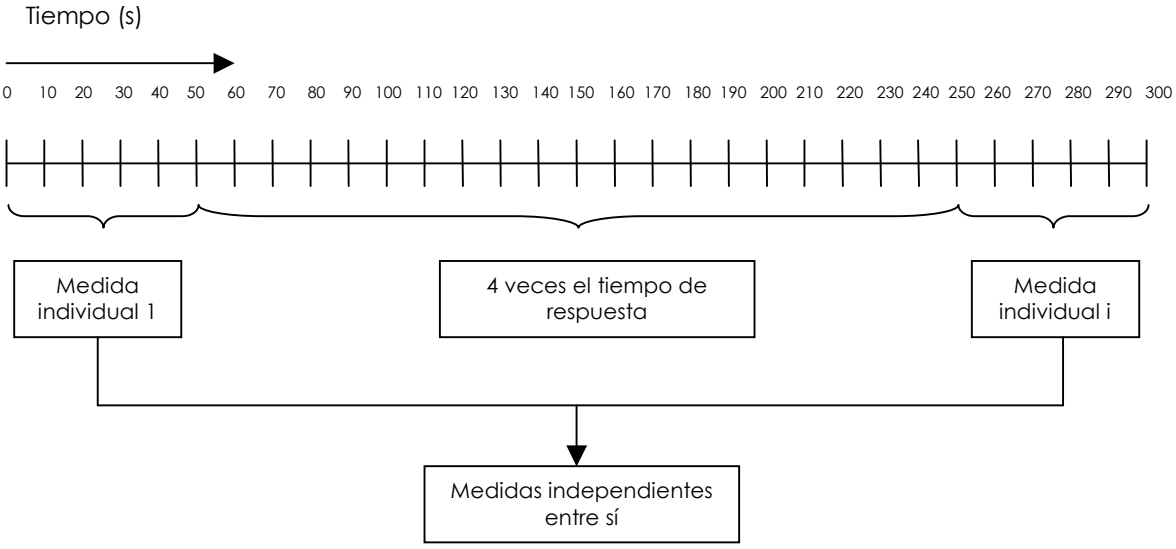
IV.1.1 Definiciones[1]

- **Medida individual**: "*Medida promediada en un periodo de tiempo igual al tiempo de respuesta del analizador*" (ver apartado IV.2.1.1 para conocer la definición de tiempo de respuesta). Por ejemplo, si un analizador hipotético tiene un tiempo de respuesta de 50 segundos y produce una lectura cada 10 segundos, se necesitan 6 lecturas para tener una medida individual:

[1] Las definiciones señaladas en cursiva y entrecomilladas son textuales.



- **Medida independiente**: "*Medida individual que no está influida por una medida individual previa, obtenida mediante la separación de dos medidas individuales durante al menos cuatro veces el tiempo de respuesta*". Siguiendo el ejemplo del analizador anterior, se necesitan 300 segundos para obtener dos medidas independientes:



- **Rango de certificación**: "*Rango de concentración para el cual el analizador es de tipo aprobado*". El rango de certificación para el NO establecido en la norma es de 0 a 962 ppb, y el de NO_2 de 0 a 261 ppb.

- **Gas de rango o *span***: Mezcla de aire o nitrógeno cero con el contaminante en estudio (NO o NO_2) a una concentración comprendida entre el 70 y el 80% del límite superior del rango de certificación.

- **Característica de funcionamiento**: "*Cada uno de los parámetros asignados al equipo a fin de definir su funcionamiento*". Esto es, cada uno de los parámetros a evaluar –deriva, desviación típica de repetibilidad, coeficientes de sensibilidad, etc- en los analizadores ensayados.

IV.1.2 Estudio crítico de determinados aspectos comunes a la mayoría de ensayos

IV.1.2.1 Contaminante de ensayo

Uno de los aspectos destacable y discutible de la mayoría de las pruebas de la norma UNE EN 14211 es la utilización de NO como gas de ensayo y no de NO_2, que es la especie regulada en la legislación. Este último se utiliza sólo para evaluar el tiempo de respuesta y, lógicamente, la eficacia de la conversión de NO_2 a NO.

Esta forma de proceder puede justificarse, en determinadas circunstancias, como medio para discriminar la característica de funcionamiento en estudio del comportamiento del convertidor, siempre que se compruebe, previa o posteriormente, que la eficacia de conversión es adecuada. No obstante hay otras pruebas en las que resulta conveniente contrastar las respuestas del canal de NO_2 puesto que el proceso de reducción de NO_2 a NO puede estar afectado directamente por el parámetro en estudio, en cuyo caso, la norma no detecta la anomalía. Así pues, a priori, **en todos aquéllos ensayos en los que se considere que el convertidor puede resultar afectado por el parámetro de estudio se propone su realización para ambas especies**.

IV.1.2.2 Concentraciones de ensayo y rango de certificación

Las concentraciones de ensayo propuestas en la norma son tres: cero, 505 ppb y una concentración entre el 70 y el 80% del rango de certificación (esto es, entre 674 y 770 ppb para NO, y entre 183 y 209 ppb, para NO_2).

El rango de certificación y las concentraciones de ensayo para el NO_2 parecen adecuadas, comparadas con los valores límites de la legislación –Tabla II.4-, sin embargo, el rango de certificación de NO es muy elevado, al igual que la concentración de ensayo comprendida entre el 70 y 80% de su límite superior en comparación con los límites legales del NO_2 y las concentraciones habituales en la atmósfera que, generalmente, son inferiores a 250 ppb.

La elección de uno u otro rango de certificación no es una cuestión trivial, puesto que determina los errores cometidos a concentraciones medias o pequeñas, que son las más frecuentes en ambientes reales. Este hecho se indica en la Tabla IV.1, que recoge las desviaciones obtenidas con el Analizador I para diferentes concentraciones patrón, en función del límite superior del rango de calibración del equipo.

Tabla IV.1.- Desviaciones de las concentraciones indicadas por el Analizador I en función del límite superior del rango de calibración.

Rango de calibración (ppb)	**CONCENTRACIONES PATRÓN (ppb)**					
	770	400	200	100	50	25
	DESVIACIONES (%)					
0-770	0.15	-	-	4.0	4.7	8.5
0-400	-	0.0	-	3.3	4.4	8.4
0-200	-	-	-0.1	0.4	1.9	5.8
0-100	-	-	-	0.3	1.4	5.5

Más explícitamente, conforme disminuye el rango de calibración, también lo hace la desviación encontrada para las concentraciones más bajas (inferiores a 100 ppb, que son las más frecuentes y de mayor interés). Así por ejemplo, si el analizador se calibra a 770 ppb, el error al medir 50 ppb es del 4.7%, mientras que si se calibra a 200 ppb, la desviación a 50 ppb es del 1.9 %. Por ello, se recomienda calibrar a 200 ppb lo que además asegura que el equipo proporciona lecturas fiables a este nivel de concentración, próximo al umbral de alerta del NO_2 (208 ppb). Las desviaciones cometidas a 25 ppb son difíciles de corregir mediante la elección de uno u otro rango de calibración, probablemente debido al menor *efecto de apagado* a estas concentraciones lo que origina lecturas superiores a las esperadas.

Aunque esta prueba solamente se ha realizado con un analizador es probable que la mayoría de ellos presente el mismo comportamiento dado que el principio de funcionamiento es común a todos ellos. En cualquier caso, **se**

recomienda que, sobre todo para la operación en campo, **los analizadores se calibren en el rango de 0 a 200 ppb**.

De acuerdo con lo anterior, las concentraciones de 770 y 505 ppb establecidas en la norma se consideran excesivamente elevadas. La norma justifica el empleo de la segunda concentración al aceptar en ambientes reales una relación NO/NO_2 de 2 a 6 veces. Si en el aire ambiente hay NO_2 a una concentración próxima al valor límite horario (105 ppb) se toma como media una concentración de NO en el ambiente de 400 ppb (4 veces el citado límite), que sumada a la anterior origina **505 ppb**. **Este valor es considerado por la norma como el valor límite horario de NO_2 expresado como NO**.

Este razonamiento es poco riguroso y propicia la evaluación de los analizadores a niveles de concentración que no son habituales en el ambiente, para una especie (NO) que no es la regulada en la legislación.

En los apartados siguientes se reitera esta cuestión y se propone una alternativa para la realización del ensayo de aprobación de tipo en cuanto a especies a ensayar y sus concentraciones de ensayo más idóneas.

IV.1.2.3 Criterios de aceptación en valores absolutos

En determinadas pruebas la concentración de ensayo fijada por la norma no es un valor concreto sino que se establece un rango de concentraciones con los que se puede operar (de 673 a 770 ppb). En estos casos, si los criterios de aceptación están definidos en términos absolutos y la variación de las lecturas de los analizadores con la característica de funcionamiento de estudio depende del nivel de concentración ensayado, no será indiferente, a la hora de verificar o no el criterio, el valor concreto de la concentración utilizado. Por este motivo se considera apropiado **expresar los criterios de aceptación en valor relativo** de modo que el cumplimiento de los mismos sea independiente de la concentración de ensayo.

IV.1.3 Exposición de los resultados

Para facilitar la exposición de los resultados obtenidos y las propuestas efectuadas, cada ensayo se ha dividido en los siguientes epígrafes:

1. **Definición** de la característica de ensayo a medir, complementándola si es necesario con información adicional.

2. **Procedimiento operativo** de las etapas de la prueba hasta obtener las lecturas de los analizadores, en las condiciones establecidas por la norma.

3. **Ecuaciones y parámetros** que permiten obtener los valores de las características de funcionamiento buscadas.

4. **Criterio/s de aceptabilidad** que indican los valores máximos permisibles para la conformidad del analizador.

5. **Resultados y aceptabilidad**: se presentan los resultados obtenidos siguiendo las indicaciones de la norma y se comparan con el o los criterios de aceptabilidad.

6. **Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones**: se comentan aquéllos aspectos susceptibles de mejora o discusión.

7. **Resultados de los ensayos propuestos**, en su caso, y se extraen conclusiones.

IV.2 Resultados de los ensayos en laboratorio

IV.2.1 Tiempo de respuesta

IV.2.1.1 Definición y parámetros

La norma UNE EN 14211 define el tiempo de respuesta como el "*intervalo de tiempo desde el instante en el cual ocurre un cambio de la concentración de muestra en la entrada del analizador y el instante en el cual se alcanza una lectura de salida de un nivel correspondiente al 90% de la lectura estable*".

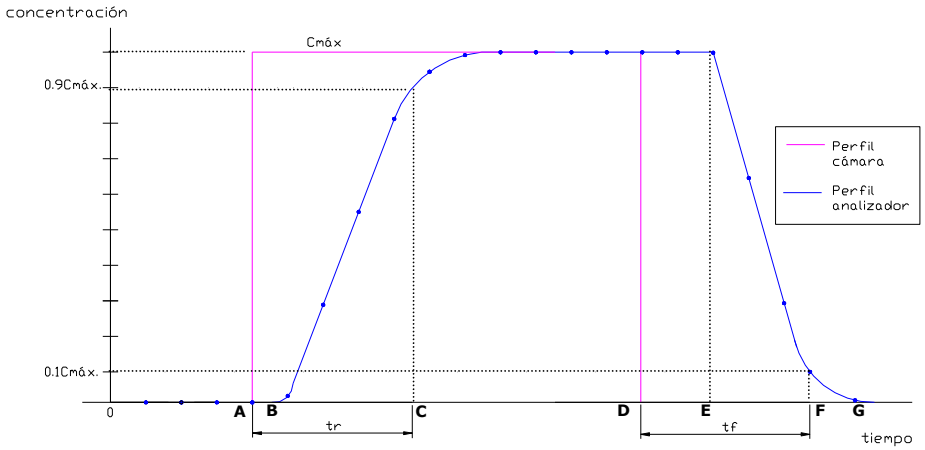


Figura IV.1.- En rojo: perfil de concentración de entrada al analizador de ensayo. En azul: perfil típico de respuesta del analizador.

La Figura IV.1 facilita la descripción del ensayo. Se trata de conocer la respuesta del analizador cuando se le somete a un ciclo brusco de concentración representado en color rojo en la citada Figura. Las concentraciones de entrada al analizador establecidas en la norma siguen la secuencia siguiente:

Durante un periodo de tiempo no especificado (de 0 a A) se utiliza aire cero.

Desde A a D: Aire con NO o NO_2, con concentraciones próximas al 80% del límite superior del rango de calibración. En este caso se utiliza 770 ppb para el NO y 210 ppb para el NO_2.

La respuesta típica de los analizadores se ha representado en azul. En B se inicia el perfil ascendente, definiéndose el *tiempo de respuesta en la subida*, t_r, como el transcurrido desde el cambio brusco (A) hasta que la lectura del analizador sea el 90% de la concentración máxima (C). Poco después las lecturas del analizador se estabilizan en el valor máximo. Aunque en D la concentración de entrada disminuye bruscamente a cero, la inercia del equipo origina el perfil D-G. Se define el tiempo de respuesta en la bajada, t_f, como el transcurrido entre el cambio brusco (D) hasta que la lectura del analizador sea la correspondiente al 10% de la concentración máxima (F).

IV.2.1.1.1 Procedimiento operativo.

La Figura IV.2 es un esquema de flujo de la instalación. Las líneas 1 y 2 operan continuamente. La presión a la entrada del analizador (PI) se mantiene igual a la de calibración (presión atmosférica) mediante el empleo de las válvulas V2 y V3. La válvula de tres vías (V1), situada a la entrada del analizador, permite los cambios bruscos de concentración. La secuencia operativa es la que corresponde al perfil rojo de la Figura IV.1, obteniéndose, para cada ciclo, los tiempos de respuesta en la subida y en la bajada. El ciclo debe repetirse cuatro veces. Los tiempos de respuesta, $\overline{t_r}$ y $\overline{t_f}$, se determinan como la media de los tiempos de respuesta en la subida y en la bajada, respectivamente, de los cuatro ciclos ensayados. Estas variables deberán cumplir los requisitos que se especifican en el siguiente apartado.

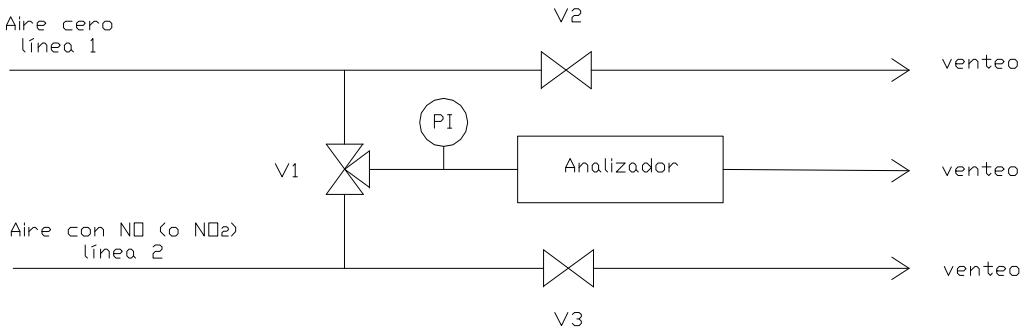


Figura IV.2.- Esquema de flujo del ensayo para determinar los tiempos de respuesta.

IV.2.1.1.2 Criterios de aceptabilidad

La norma establece que:

1. Los tiempos de respuesta en la subida, t_r, y en la bajada, t_f, han de ser inferiores a 180 segundos.

2. Además, debe verificarse, al menos, uno de los dos criterios siguientes:

   2.1 La diferencia entre el tiempo de subida y el de bajada para cada ciclo ha de ser inferior a 10 segundos.

   2.2 La diferencia relativa de los tiempos de respuesta, t_d, definida por la ecuación IV.1, ha de ser inferior al 10%. Esto es:

$$t_d = \left| \frac{\overline{t_r} - \overline{t_f}}{\overline{t_r}} \right| \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.1)}$$

IV.2.1.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras IV.3 a IV.6 se representan gráficamente los ciclos de respuesta de los dos analizadores evaluados, para los canales de NO y NO_2. Se indica en cada ciclo los tiempos de respuesta en segundos.

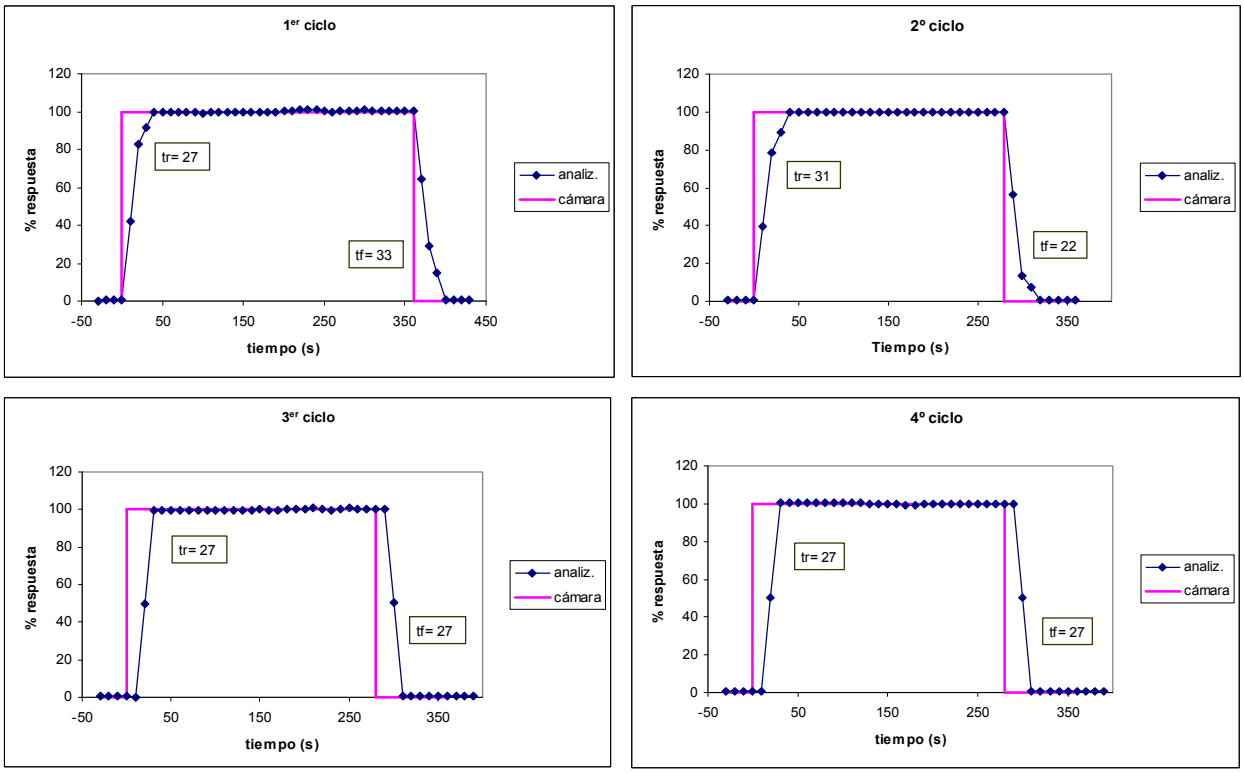


Figura IV.3.- Ciclos de respuesta del Analizador I para el canal de NO. Concentración generada: 770 ppb.

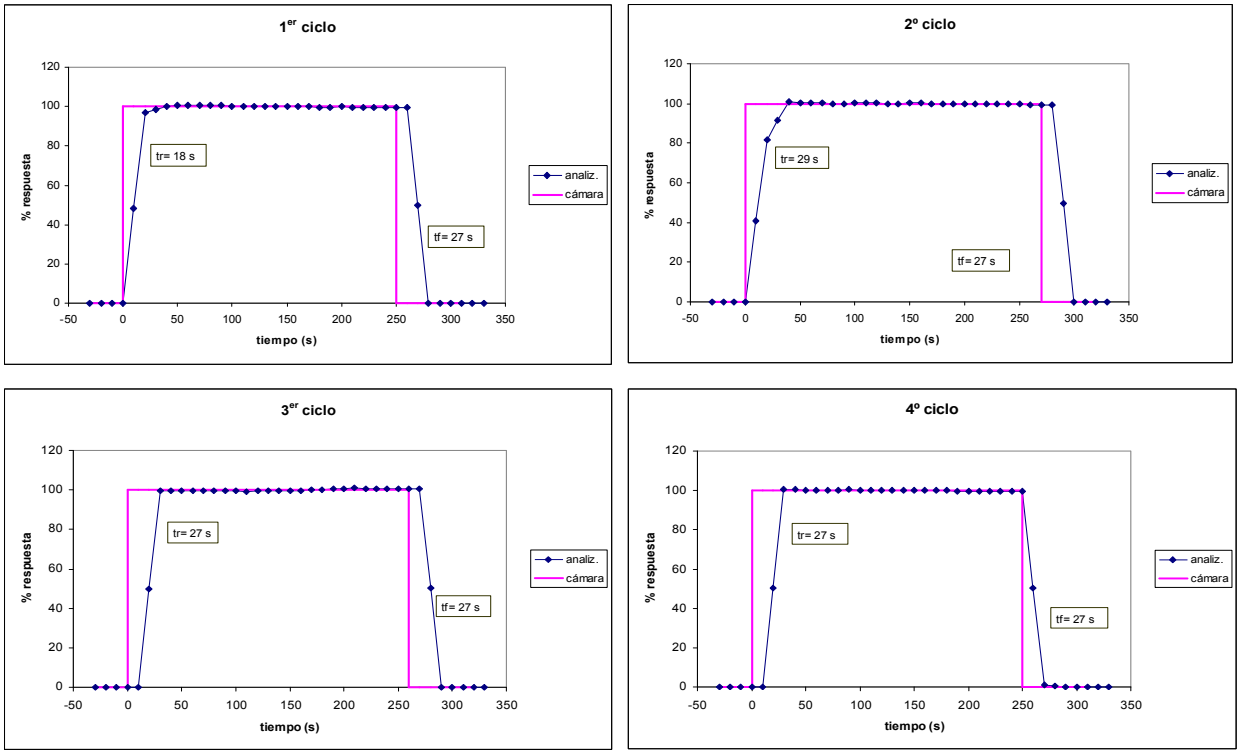


Figura IV.4.- Ciclos de respuesta del Analizador I para el canal de NO_2. Concentración patrón generada: 210 ppb.

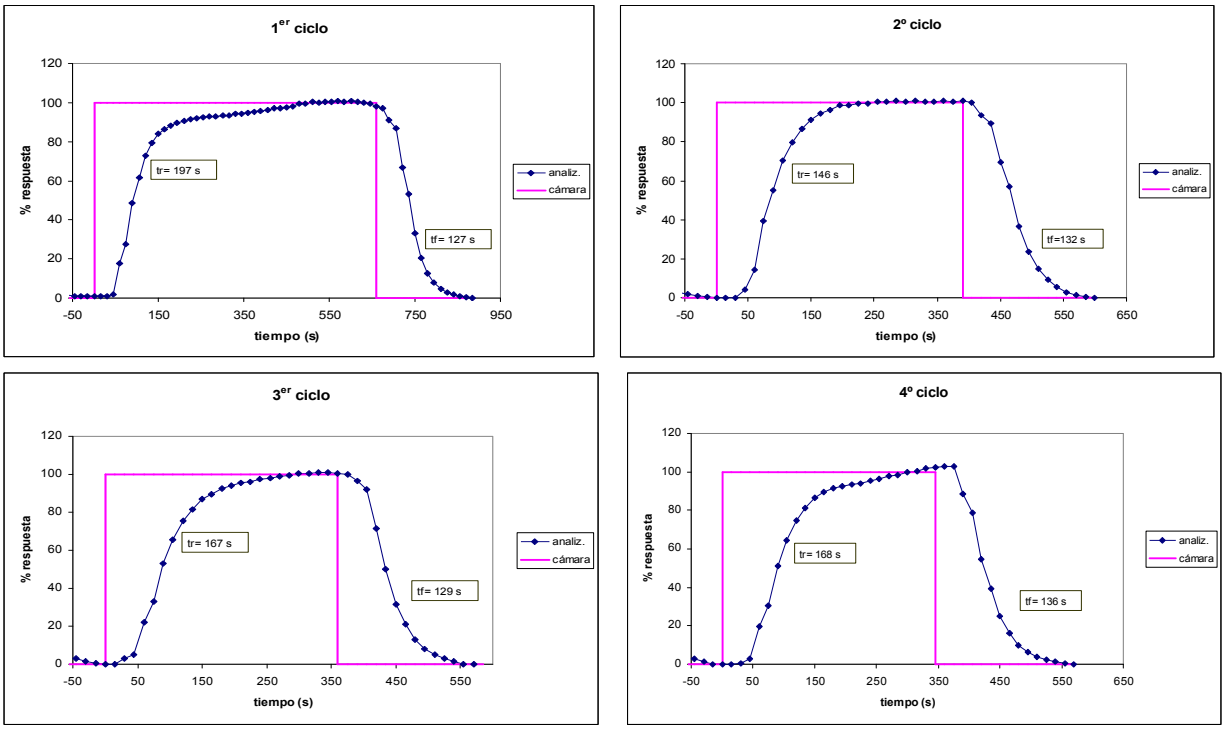


Figura IV.5.- Ciclos de respuesta del Analizador II para el canal de NO. Concentración generada: 770 ppb.

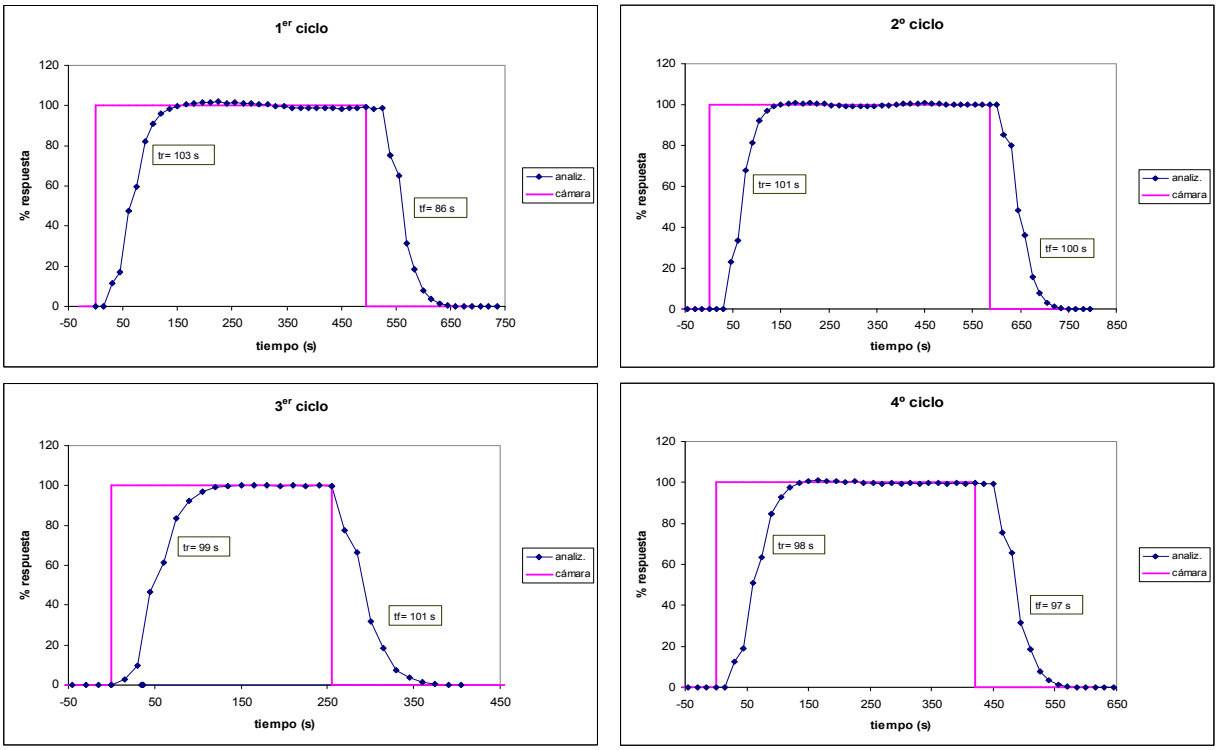


Figura IV.6.- Ciclos de respuesta del Analizador II para el canal de NO_2. Concentración generada: 210 ppb.

En la Tabla IV.2 se recogen los tiempos de subida y bajada para cada ciclo y analizador, sus valores medios y las diferencias absolutas (Δt) y relativas, (t_d) (ver ecuación IV.1). Se incluyen también los límites de los criterios de aceptabilidad para facilitar la evaluación.

Tabla IV.2.- Tiempos de respuesta (en segundos) para los analizadores ensayados.

Ciclo	ANALIZADOR I				ANALIZADOR II			
	NO		NO_2		NO		NO_2	
	Subida	Bajada	Subida	Bajada	Subida	Bajada	Subida	Bajada
1	17.9	27.3	27.4	33.2	102.9	85.8	197.3	126.9
2	28.6	27.1	30.9	21.7	101	100	146.3	132.7
3	27.2	27.2	27.3	27.4	99.3	101.4	167.4	128.9
4	27.2	27.4	27.3	27.4	98.2	96.6	168.2	135.8
Medias	**25.2**	**27.3**	**28.3**	**27.4**	**100.4**	**95.9**	**169.8**	**128.9**
Criterio	Tiempos de respuesta en la subida y en la bajada ≤ 180 s							
Δt	**2.1**		**0.9**		**4.5**		**40.9**	
Criterio	Δt (Diferencia de los tiempos de subida y bajada) ≤ 10 s							
t_d (%)	**8.3**		**3.2**		**4.5**		**24**	
Criterio	t_d (Diferencia relativa entre el tiempo de subida y bajada) ≤ 10%							

Ambos analizadores cumplen el primer criterio de aceptación para esta característica de funcionamiento, esto es, los tiempos de subida y bajada en cada canal de cada analizador son inferiores a 180 segundos. Sin embargo, el Analizador II incumple el criterio correspondiente a la diferencia de los tiempos de subida y bajada.

Como se observa, el Analizador I tiene una respuesta más rápida que el Analizador II.

IV.2.1.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

La **definición** de los tiempos de respuesta y el **procedimiento descrito** en la norma para la obtención de los mismos son cualitativamente coherentes con los objetivos propuestos.

En cuanto a los **criterios de aceptación**, no se ha encontrado la justificación de los valores propuestos. Cabe destacar las diferencias existentes con las establecidas en el Código Federal de Regulaciones de EPA, aspecto discutido en el apartado II.4.3.

IV.2.1.3.1 Propuestas de modificaciones

Se consideró conveniente repetir el ensayo con el Analizador I. En este caso las concentraciones de NO y NO_2 son aproximadamente iguales al valor límite horario del NO_2, esto es, 105 ppb, con el fin de comprobar si el tiempo de respuesta es o no dependiente de los niveles de concentración ensayados.

IV.2.1.4 Resultados de los ensayos propuestos

El procedimiento operativo es igual al descrito en el apartado IV.2.1.1, obteniéndose los resultados de la Tabla IV.3.

Tabla IV.3.- Tiempos de respuesta (en segundos) obtenidos en los ensayos propuestos para evaluar los tiempos de respuesta de los analizadores.

Ciclo	ANALIZADOR I			
	NO		NO_2	
	Subida	Bajada	Subida	Bajada
1	27.4	27.4	29.0	27.6
2	29.3	23.7	21.8	27.6
3	19.9	21.2	27.6	27.6
4	27.4	27.4	19.6	33.4
Medias	**26.0**	**24.9**	**24.5**	**29.1**
Criterio	Tiempos de respuesta en la subida y en la caída ≤ 180 s			
Δt	**1.1**		**4.6**	
Criterio	Δt (Diferencia entre el tiempo de subida y caída) ≤ 10 s			
t_d (%)	**4.2**		**18.8**	
Criterio	t_d (Diferencia relativa entre el tiempo de subida y caída) ≤ 10%			

Comparando los resultados de las Tablas IV.2 y IV.3 se observa que no muestran desviaciones significativas, lo que permite deducir que **el tiempo de respuesta**, tal y como está definido, **no depende del nivel máximo de concentración utilizado**.

IV.2.1.5 Consideraciones adicionales

A juicio de la redactora de esta memoria, el tiempo de respuesta es consecuencia, principalmente, de las variables siguientes:

- Volumen de la cámara de reacción.
- Caudales de muestra y ozono a la cámara de reacción.
- Tiempo de integración, definido más adelante.
- Duración del ciclo de medida en cada canal.

Los volúmenes de las cámaras de reacción de este tipo de analizadores no suelen ser superiores a 30 cm^3, mientras que los caudales de aspiración de las bombas de los mismos no suelen ser inferiores a 200 cm^3/min. La combinación de estas dos magnitudes proporciona una estimación del **tiempo de residencia** máximo de las muestras en la cámara de reacción de unos 9 segundos, que es, a su vez, el tiempo mínimo necesario para que la concentración sea homogénea una vez que se ha producido un cambio brusco en la concentración de cualquiera de los dos analitos (NO o NO_2). Así pues, el tiempo de residencia es pequeño por lo que no justifica los resultados obtenidos en los ensayos.

El **tiempo de integración** es otra variable que influye en la velocidad de respuesta y, en la mayoría de los casos, es superior al tiempo de residencia en la cámara de reacción, por lo que, en principio, debe de tener más influencia en el tiempo de respuesta.

El tiempo de integración es el periodo durante el cual el analizador calcula las concentraciones medias de NO, NO_2 y NO_x. El fabricante permite al usuario seleccionar dicho tiempo entre varios. Para el Analizador I los tiempos de integración disponibles son 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 segundos, mientras que para el Analizador II son 15, 30, 60 y 90 segundos. Tiempos de integración bajos conducirán a respuestas de los analizadores más rápidas y bruscas. Por el contrario, tiempos de integración elevados llevan aparejados mayores tiempos de respuesta, siendo éstas más suaves ante pequeños cambios en las concentraciones. A la hora de calibrar los equipos los fabricantes recomiendan tiempos de integración elevados, sin embargo, dado el objeto de este ensayo, se tomó, en cada analizador, el menor para asegurar la máxima velocidad de respuesta.

Sin embargo, evaluando los resultados obtenidos con cada analizador se deduce que debe haber otro parámetro fundamental en el proceso. En la Tabla

IV.4 se resumen los tiempos de respuesta del canal de NO de los analizadores ensayados junto con los tiempos de residencia y de integración.

Tabla IV.4.- Comparación de los tiempos de respuesta de los Analizadores I y II para el canal de NO con los tiempos de residencia e integración, en segundos.

	Tiempo de respuesta	Tiempo de residencia	Tiempo de integración
Analizador I	27	<9	10
Analizador II	100	<9	15

Dado que los analizadores ensayados disponen de una sola cámara de reacción y de un solo fotomultiplicador, se estima razonable suponer que otro parámetro determinante es la **duración del proceso de medida en cada canal.** Para el Analizador I este tiempo es 10 segundos mientras que para el Analizador II es de 15 segundos. Durante estos tiempos, los analizadores miden únicamente NO o NO_x, alternativamente, de modo que al producirse un cambio brusco en la concentración de entrada al analizador, son necesarios, como mínimo, 2 ciclos de respuesta para obtener lecturas estables.

Por otra parte**, el momento en el que tiene lugar el cambio de concentración dentro del proceso de medida** –al inicio, al final o en cualquier otro momento intermedio- **también es determinante,** así como **la especie que se esté cuantificando en ese instante** –NO o NO_x-.

Por último, conviene señalar que la legislación establece medidas horarias de los contaminantes y que no es frecuente que se produzcan cambios extremos en las concentraciones ambientales de los mismos en cortos tiempos. Por ello, la rapidez de respuesta es un parámetro de relativa importancia y debe estar equilibrado con la exactitud de la medida, de tal modo que se garantice la calidad de los datos en periodos horarios.

IV.2.2 Deriva a corto plazo

IV.2.2.1 Definición

La norma UNE EN 14211 define la deriva a corto plazo como la "*diferencia entre las lecturas de cero o rango al inicio y al final de un periodo de 12 horas*". Este parámetro es fundamental para conocer el comportamiento del analizador durante los muestreos ambientales, puesto que si la deriva es excesiva los datos de concentración proporcionados por el equipo no tendrán la exactitud requerida.

IV.2.2.1.1 Procedimiento operativo

Antes de comenzar el ensayo debe calibrarse el equipo a cero y a una concentración de NO comprendida entre el 70 y el 80% del valor máximo del rango de certificación establecido en la norma para el NO.

Una vez que el equipo ha sido calibrado, se procede del siguiente modo:

1. Se introduce aire cero y, una vez que las lecturas son estables, se toman, a intervalos regulares, las lecturas necesarias para obtener 20 medidas individuales. Se calcula la media aritmética de todas ellas, $\overline{C}_{a,z,1}$ (ver Figura IV.7).

2. A continuación se introduce aire contaminado con NO, a concentración constante, dentro del rango especificado anteriormente. Una vez que se estabilizan las lecturas se registran 20 medidas individuales. La media de todas ellas permite obtener $\overline{C}_{a,s,1}$.

3. Durante las siguientes 12 horas se mantiene operativo el analizador muestreando aire del laboratorio.

4. Transcurrido dicho tiempo se repiten nuevamente los ensayos descritos en 1 y 2, obteniéndose $\overline{C}_{a,z,2}$ y $\overline{C}_{a,s,2}$, respectivamente.

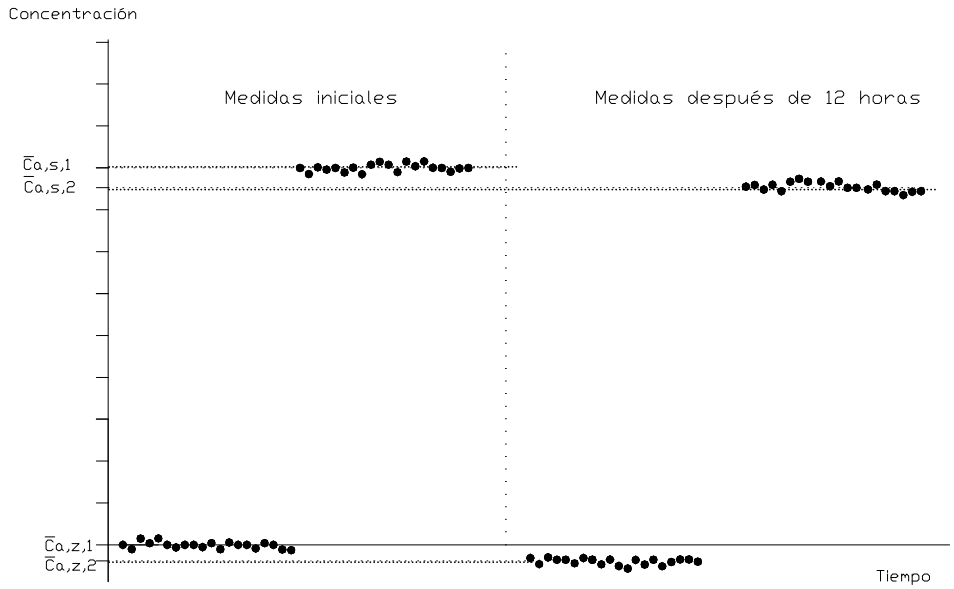


Figura IV.7.- Ejemplo de medidas necesarias para determinar la deriva a corto plazo

IV.2.2.1.2 Ecuaciones

Las derivas del cero, $D_{s,z}$, y del rango, $D_{s,s}$, en 12 horas se calculan a partir de las ecuaciones IV.2 y IV.3, respectivamente.

$$D_{s,z} = (\overline{C}_{a,z,2} - \overline{C}_{a,z,1}) \quad \text{(IV.2)}$$

$$D_{s,s} = (\overline{C}_{a,s,2} - \overline{C}_{a,s,1}) - D_{s,z} \quad \text{(IV.3)}$$

donde las concentraciones de ambas ecuaciones son las indicadas en la Figura IV.7.

IV.2.2.1.3 Criterios de aceptabilidad

La deriva del cero del canal de NO durante el periodo de 12 horas no debe ser superior a 2 ppb, mientras que la ensayada en el rango (674-770 ppb de NO) no ha de superar 6 ppb.

IV.2.2.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Las Figuras IV.8 y IV.9 muestran las medidas individualizadas de los Analizadores I y II (puntos azules), así como el valor medio de las mismas (puntos rojos). En la Tabla IV.5 se resumen los resultados de la deriva, de acuerdo con las ecuaciones IV.2 y IV.3.

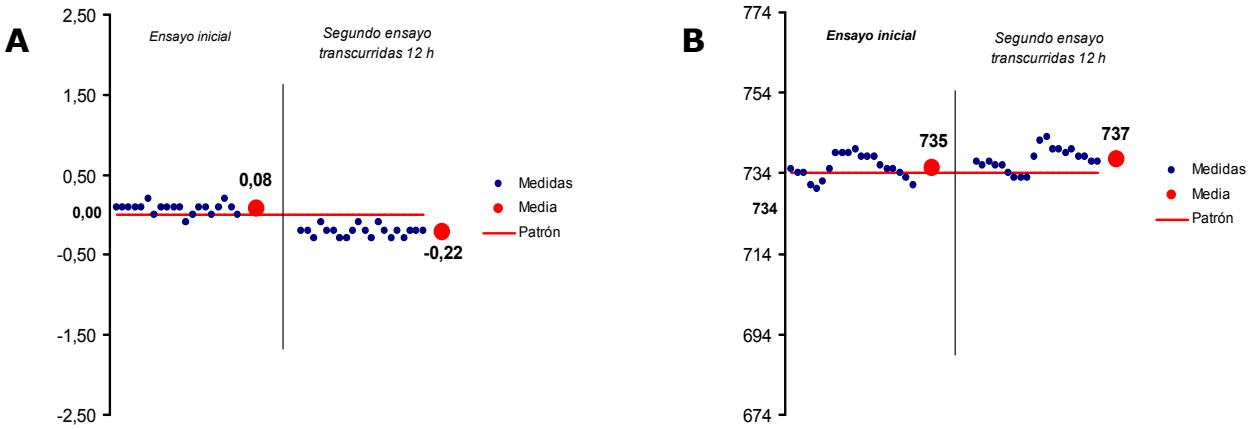


Figura IV.8.- Medidas individuales (en azul) y medias (en rojo) del Analizador I en el ensayo de deriva a corto plazo. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de *span* (734 ppb).

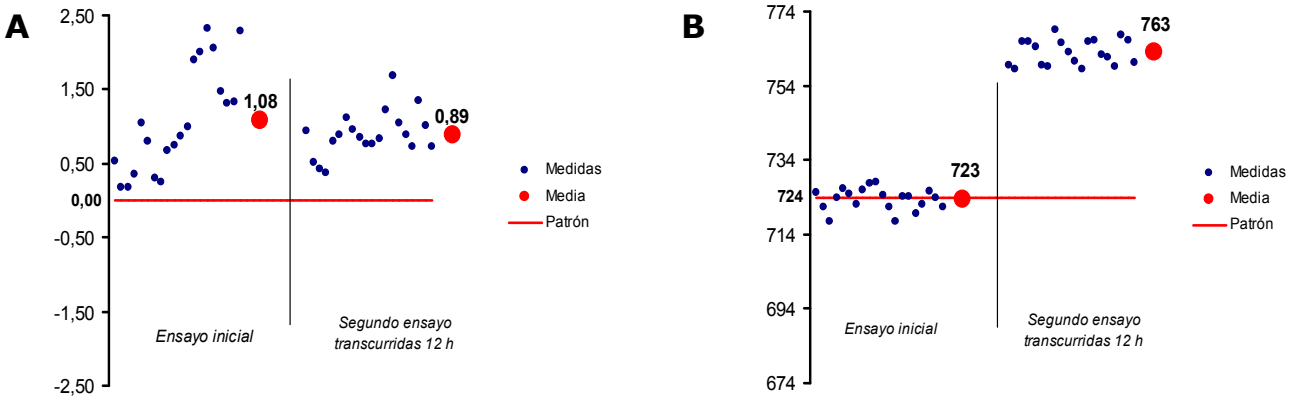


Figura IV.9.- Medidas individuales(en azul) y medias (en rojo) del Analizador II en el ensayo de deriva a corto plazo. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de *span* (763 ppb).

Tabla IV.5.- Concentraciones medias y valores de la deriva a corto plazo para los Analizadores I y II.

ANALIZADOR I				
CONTAMINANTE	**CONCENTRACIÓN INICIAL (ppb)**	**CONCENTRACIÓN 12 H DESPUÉS (ppb)**	**DERIVA (ppb)**	**CRITERIO DE DERIVA (ppb)**
NO	0.1	-0.2	$D_{s,z}$=-0.3	$D_{s,z}$≤2
	735	737	$D_{s,s}$=2.3	$D_{s,s}$≤6
ANALIZADOR II				
CONTAMINANTE	**CONCENTRACIÓN INICIAL (ppb)**	**CONCENTRACIÓN 12 H DESPUÉS (ppb)**	**DERIVA (ppb)**	**CRITERIO DE DERIVA (ppb)**
NO	1.08	0.89	$D_{s,z}$=-0.19	$D_{s,z}$≤2
	723.3	763.1	$D_{s,s}$=39.3	$D_{s,s}$≤6

Como se observa en la Tabla IV.5, el Analizador I cumple con los dos criterios de deriva pero no lo hace el Analizador II, el cual supera en exceso el límite establecido para la deriva del *span*, por lo que debería ser revisado para corregir la causa de esta anomalía antes de realizar cualquier tipo de medida o prueba con el mismo.

Los analizadores con derivas altas requieren mantenimientos periódicos más frecuentes, lo que implica mayores recursos para conseguir la calidad requerida de los datos. Tal y como especifica la norma en el apartado de los ensayos en campo, los analizadores deben tener una autonomía mínima (periodo de operación desatendida) de 15 días, de modo que no requieran revisiones en periodos inferiores a éste.

IV.2.2.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Como se ha comentado anteriormente, determinar esta característica de funcionamiento es esencial para valorar el funcionamiento del analizador. Tanto la definición del ensayo como los objetivos propuestos se consideran adecuados.

Con respecto al **procedimiento operativo**, la evaluación de la deriva durante un periodo de 12 horas se complementa con el ensayo de deriva en campo a largo plazo.

No obstante, se ha estimado conveniente **ampliar el periodo del ensayo a tres días** –efectuando verificaciones cada 12 horas- para determinar si la deriva tiene continuidad.

Se ha considerado posible que la eficacia de la conversión del NO_2 a NO pudiera variar a corto plazo, en cuyo caso el ensayo, tal y como está planteado, no lo detectaría. Se considera, pues, conveniente **examinar la deriva de ambos canales**. Si son iguales significará que la eficacia de la conversión no cambia apreciablemente a corto plazo. Si son diferentes, es debido a que la conversión está afectada por una tipología de deriva diferente (probablemente, la desactivación del catalizador).

IV.2.2.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.2.4.1 Deriva de los canales de NO y NO_2 con concentraciones de cero y 105 ppb

En las Figuras IV.10 y IV.11 se representan los valores obtenidos en cada uno de los ensayos.

En la Tabla IV.6 se indican los valores obtenidos para los ensayos modificados.

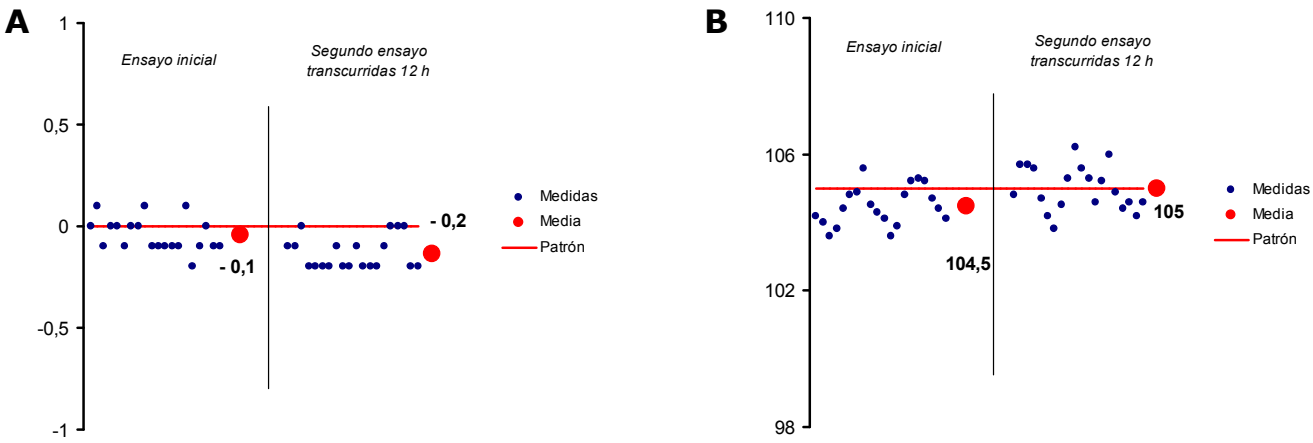


Figura IV.10.- Medidas individuales(en azul) y medias (en rojo) del Analizador I para el ensayo de deriva a corto plazo en el canal de NO. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de 105 ppb.

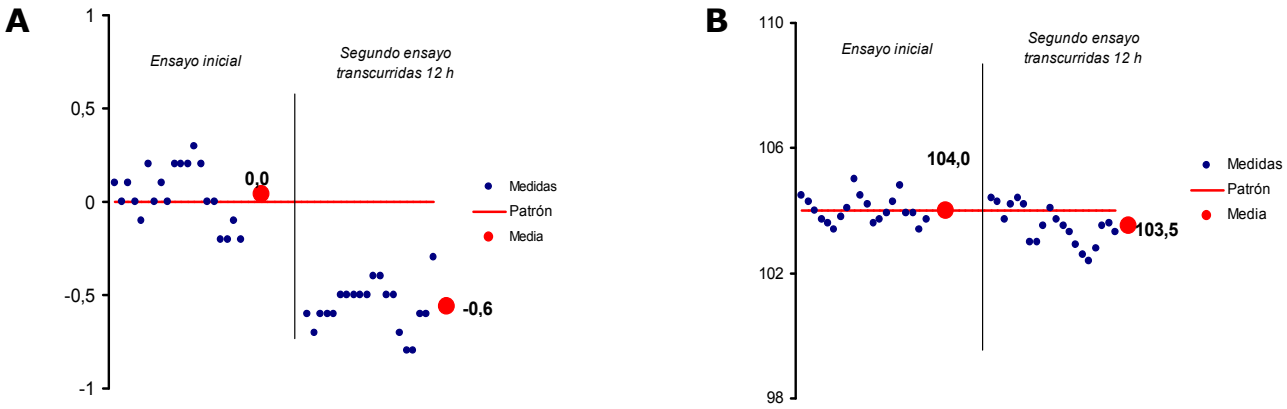


Figura IV.11.- Medidas individuales(en azul) y medias (en rojo) del Analizador I para el ensayo de deriva a corto plazo en el canal de NO_2. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de 104 ppb.

Tabla IV.6.- Concentraciones medias y valores de la deriva a corto plazo del Analizador I con 105 ppb de NO y NO_2.

ANALIZADOR I			
CONTAMINANTE	**CONCENTRACIÓN INICIAL (ppb)**	**CONCENTRACIÓN 12 H DESPUÉS (ppb)**	**DERIVA (ppb)**
NO	-0.1	-0.2	$D_{s,z}$=-0.1
	104.5	105	$D_{s,s}$=0.5
NO_2	0.0	-0.6	$D_{s,z}$=-0.6
	104	103.5	$D_{s,s}$=-0.5

Para efectuar una comparación adecuada de las derivas calculados en estas condiciones y las establecidas por la norma es necesaria su transformación a valores relativos, que se incluyen en la Tabla IV.7 para el canal de NO del Analizador I.

Tabla IV.7.- Valores relativos de la deriva a corto plazo del Analizador I para el canal de NO.

Deriva del canal de NO (%)	
Ensayo a 734 ppb de NO	**Ensayo a 105 ppb de NO**
0.34	0.48

Como se observa en la Tabla IV.7, puede considerarse que las derivas porcentuales obtenidas son del mismo orden en los dos casos. Se trata, además, de desviaciones muy pequeñas que podrían ser atribuibles a la propia variabilidad de las lecturas.

IV.2.2.4.2 Deriva a corto plazo durante tres días

Se ha estimado de interés llevar a cabo el seguimiento de la deriva durante tres días con el fin de conocer su evolución durante un periodo de tiempo superior a 12 horas. El procedimiento operativo fue similar al descrito en el apartado IV.2.2.1.1, utilizando aire cero y contaminado con NO y NO_2 a 105 ppb. Los resultados obtenidos se recogen en las Figuras IV.12 a IV.14.

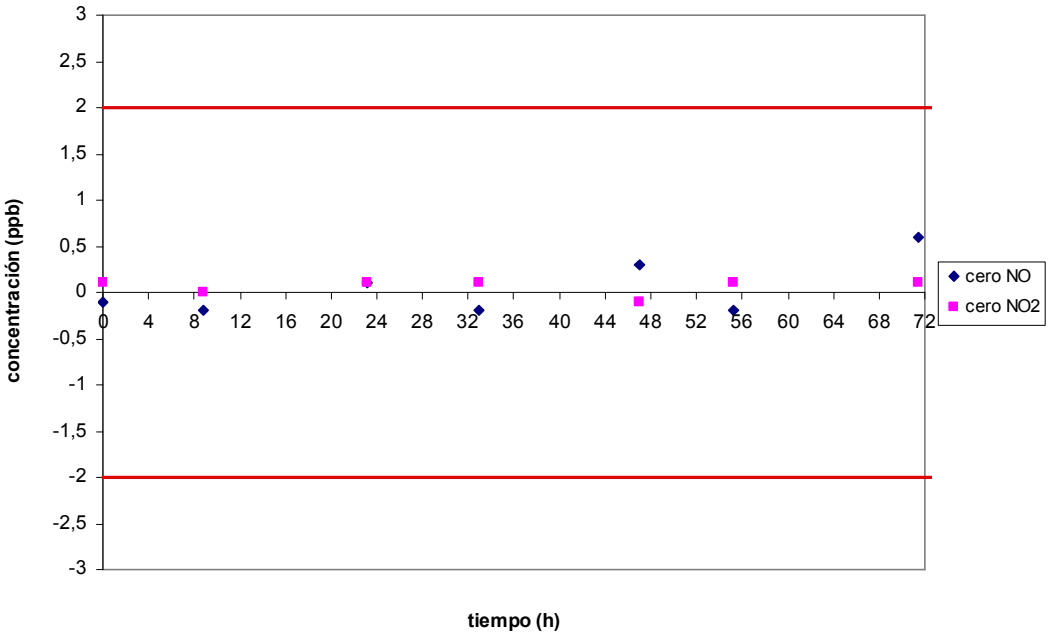


Figura IV.12.- Deriva del cero durante tres días para el Analizador I. Las rectas rojas representan la variación máxima permitida para la deriva del cero (±2 ppb).

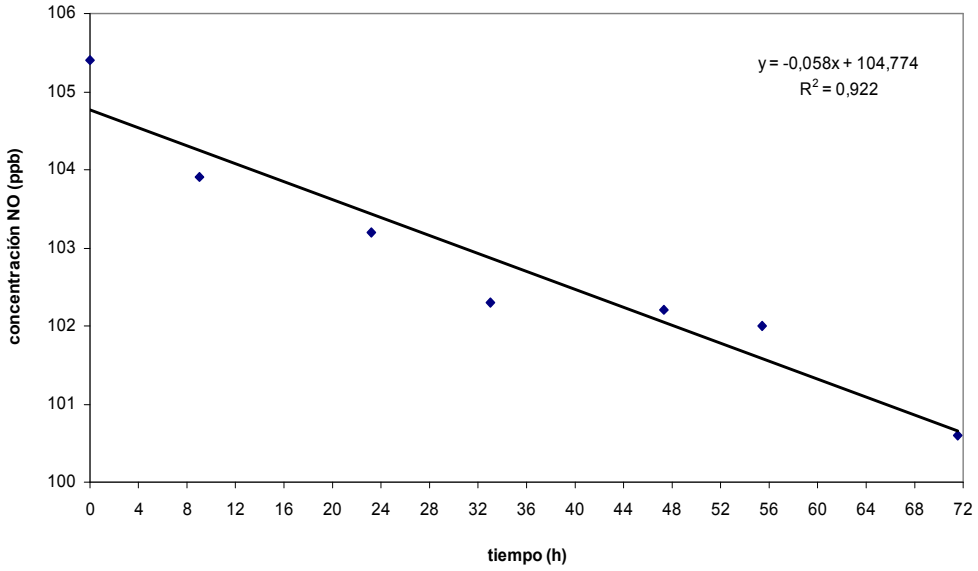


Figura IV.13.- Deriva del *span* de NO (105 ppb) durante tres días para el Analizador I.

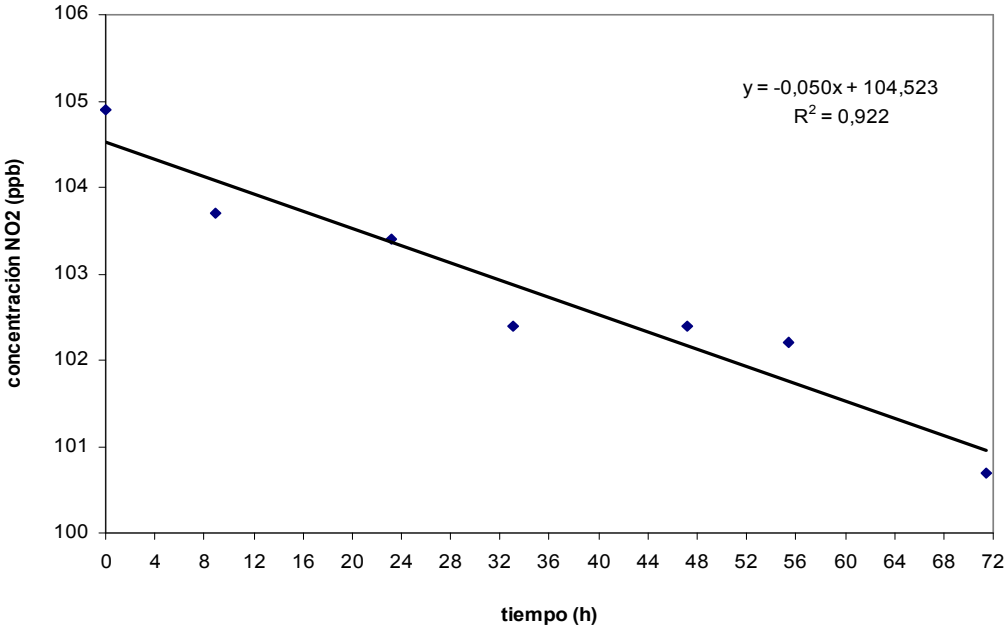


Figura IV.14.- Evolución de las lecturas en el canal de NO_2 para el Analizador I.

Como se observa en la Figura IV.12, las variaciones de las respuestas del analizador al medir aire cero no siguen ninguna tendencia (aumento o disminución) con el tiempo. No sucede lo mismo en el caso de utilizar 105 ppb de NO o de NO_2, tal y como se observa en las Figuras IV.13 y IV.14. En ambas, se produce una tendencia decreciente que, si tiene continuidad, conduciría a

errores del 20% en dos semanas. No obstante, no deben extrapolarse estos resultados hasta realizar la prueba de la deriva a largo plazo en campo.

Así mismo, de las Figuras IV.13 y IV.14 se deduce que **la deriva en los canales de NO y NO_2 es similar** lo que implica que el comportamiento del convertidor es estable, al menos, en el periodo de esta prueba.

IV.2.3 Desviación típica de repetibilidad

IV.2.3.1 Definición

Se define la repetibilidad de una serie de medidas como el "*grado de cercanía entre los resultados de medidas sucesivas del mismo mensurando llevadas a cabo en las mismas condiciones*, denominadas *condiciones de repetibilidad de laboratorio e incluyen el mismo procedimiento de medida, el mismo operador, el mismo analizador utilizado en las mismas condiciones, la misma localización y repetición en un corto periodo de tiempo*". Este parámetro permite determinar la precisión del analizador.

IV.2.3.1.1 Ecuaciones y parámetros

La desviación típica de repetibilidad, S_r, se calcula de acuerdo con la ecuación IV.4.

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum (C_{a,i} - \overline{C}_a)^2}{n-1}} \qquad \text{(ec. IV.4)}$$

donde $C_{a,i}$ es la medida individual i-ésima de concentración (ppb), $\overline{C}_a$ es la media de 20 medidas individuales (ppb) y n es el número de medidas individuales (n=20).

IV.2.3.1.2 Criterios de aceptación

La máxima variación permitida por la norma para la desviación típica de repetibilidad es de 1 ppb para las lecturas en el nivel de cero, y de 3 ppb para la concentración del valor límite horario.

IV.2.3.1.3 Procedimiento operativo

El ensayo consiste en introducir al analizador aire cero y anotar 20 medidas independientes. Esta operación se repite con una concentración de 505 ppb de NO. Las medidas se han tomado cada 10 segundos, con el

Analizador I, y cada 15 segundos con el Analizador II, que son los tiempos de duración de la medida en cada canal de los equipos ensayados.

IV.2.3.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En la Tabla IV.8 se recogen los resultados obtenidos para los analizadores ensayados junto con los parámetros que intervienen en la ecuación IV.4. Como se observa, ambos analizadores cumplen con el criterio de aceptación.

Tabla IV.8.- Resultados del ensayo de repetibilidad para los Analizadores I y II.

Concentración patrón (ppb)	Analizador I				Concentración patrón (ppb)	Analizador II			
	$C_{a,i}$ (ppb)	$\overline{C}_a$ (ppb)	S_r (ppb)	Criterio (ppb)		$C_{a,i}$ (ppb)	$\overline{C}_a$ (ppb)	S_r (ppb)	Criterio (ppb)
0.0	-0.3	-0.3	0.06	≤1	0.0	0.39	0.46	0.32	≤1
	-0.2					0.38			
	-0.1					0.38			
	-0.2					0.16			
	-0.2					0.11			
	-0.3					0.10			
	-0.3					0.09			
	-0.3					0.09			
	-0.3					0.16			
	-0.3					0.73			
	-0.3					0.36			
	-0.3					0.47			
	-0.3					1.00			
	-0.2					1.11			
	-0.2					0.91			
	-0.3					0.84			
	-0.2					0.60			
	-0.3					0.36			
	-0.2					0.47			
	-0.3					0.51			
505	505	505	0.63	≤3	503	501.7	503.0	1.05	≤3
	504					501.8			
	505					502.5			
	505					502.4			
	504					502.5			
	504					501.9			
	506					504.5			
	505					502.9			
	504					504.0			
	504					502.0			
	505					502.3			
	505					504.0			
	506					503.0			
	505					503.5			
	505					504.0			
	506					501.5			
	504					504.2			
	505					504.6			
	505					503.4			
	505					504.6			

IV.2.3.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

El procedimiento operativo y el criterio de aceptación propuestos en la norma se consideran adecuados. No obstante, cuando la concentración patrón empleada para realizar este ensayo se genera mediante dilución dinámica, la desviación típica de las concentraciones distintas de cero, S, lleva asociada intrínsecamente dos componentes de variabilidad[2]: una de ellas debida al proceso de medida del analizador, S_r, que es la que se pretende determinar con este ensayo, y otra como consecuencia de la variabilidad del patrón generado, $u(C_{pNO})$, debida, a su vez, a las fluctuaciones en los caudales del aire cero y del contaminante, y que debe ser discriminada de la anterior, ecuación IV.5.

$$\left[\text{Variabilidad de las lecturas}\right]^2 = \left[\text{Variabilidad del patrón}\right]^2 + \left[\text{Variabilidad del analizador}\right]^2 \quad \text{(ec. IV.5)}$$

Se propone, por tanto, **calcular la variabilidad del patrón para calcular la variabilidad real de las concentraciones del analizador**.

También se recomienda **evaluar el comportamiento del analizador en el valor límite horario ambiental** (105 ppb) tanto para NO como para NO_2.

IV.2.3.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.3.4.1 Cálculo de la variabilidad de los patrones

Para conocer la variabilidad o incertidumbre de las concentraciones generadas en la cámara de atmósferas controladas es necesario partir de la expresión a partir de la cual se calculan las concentraciones, y que es la determinada por la ecuación IV.6.

$$C_{pNO} = \frac{C_{bot} \cdot q_{bot}}{Q_{ac} + q_{bot}} \quad \text{(ec. IV.6)}$$

donde C_{bot} y q_{bot} son la concentración de la botella de NO (diluido con N_2) y el caudal procedente de la misma, respectivamente, y Q_{ac} es el caudal de aire cero.

[2] Variabilidad en este caso es sinónimo de incertidumbre y de desviación típica.

La variabilidad de las concentraciones generadas depende de la variación en los flujos de aire cero y de la botella, así como de la magnitud de ambas variables. No se tiene en cuenta la incertidumbre de la concentración de la botella ya que se presupone constante a lo largo de las experiencias.

Según el método GUM (CEM, 1998), la incertidumbre típica combinada de las concentraciones patrón de NO viene definida por la expresión IV.7, obtenida a partir de las derivadas parciales de la ecuación IV.6 con respecto al caudal de aire cero y de botella.

$$u^2(C_{pNO}) = u^2(q_{bot})\left[\frac{Q_{ac}C_{bot}}{(Q_{ac}+q_{bot})^2}\right]^2 + u^2(Q_{ac})\left[\frac{q_{bot}C_{bot}}{(Q_{ac}+q_{bot})^2}\right]^2 \quad \text{(ec IV.7)}$$

Las incertidumbres de ambos flujos, $u(q_{bot})$ y $u(Q_{ac})$, se obtienen a partir de un número significativo de observaciones de caudales –en este caso, 110- mediante las respectivas desviaciones estándar, siendo, para cada ensayo, las que se indican en la Tabla IV.9.

Tabla IV.9.- Incertidumbres de los caudales de aire cero y del procedente de la botella de NO utilizadas para calcular la variabilidad del patrón de ensayo, en l/min.

ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
$u(q_{bot})$	$u(Q_{ac})$	$u(q_{bot})$	$u(Q_{ac})$
4.71E-5	6E-3	4.49E-5	0.0137

A partir de la ecuación IV.7, y teniendo en cuenta los valores de los siguientes parámetros: C_{bot}= 50800 ppb, Q_{ac}= 24.99 l/min, q_{bot}= 0.251 l/min, se obtiene el cuadrado de la variabilidad de la concentración patrón de 505 ppb, $u^2([505])$, para los Analizadores I y II siendo 0.026 y 0.083 ppb, respectivamente. A partir de la ecuación IV.5, se obtienen las desviaciones estándar de cada analizador para la concentración de 505 ppb, que se indican en la Tabla IV.10. Comparando las incertidumbres totales –Tabla IV.8- con las correspondientes de los patrones se observa que estas últimas son prácticamente despreciables con respecto a aquéllas.

Tabla IV.10.- Desviación típica de los Analizadores I y II para la concentración de 505 ppb.

Analizador I	Analizador II
$S_{r,Iv}$ (ppb)	$S_{r,Iv}$ (ppb)
0.609	1.01
Criterio: $S_{r,Iv}$< 3 ppb	Criterio: $S_{r,Iv}$< 3 ppb

IV.2.3.4.2 Desviación típica de repetibilidad de las lecturas de NO y NO_2 a 105 ppb

En la Tabla IV.11 se recogen las medidas individuales y las desviaciones estándar calculadas.

Tabla IV.11.- Resultados del ensayo de desviación típica de repetibilidad para el Analizador I con 105 ppb de NO y NO_2.

Concentración de NO patrón (ppb)	Analizador I			Concentración de NO_2 patrón (ppb)	Analizador I		
	$C_{a,i}$ (ppb)	$\overline{C}_a$ (ppb)	S_r (ppb)		$C_{a,i}$ (ppb)	$\overline{C}_a$ (ppb)	S_r (ppb)
105	104.3 103.8 103.7 103.9 104.3 103.9 103.2 103.8 103.8 103.7 103.8 103.8 104.0 103.6 103.2 103.3 103.6 103.7 103.4 104.1	103.7	0.315	105	105.6 106.2 106 105.8 104.9 105.6 105.2 104.8 105.0 105.5 104.9 105.8 105.0 105.7 105.2 105.2 104.6 104.6 104.4 104.5	105.2	0.521

La variabilidad de las concentraciones patrón de 105 ppb de NO y de NO_2 son, en ambos casos, despreciables respecto a las desviaciones estándar obtenidas en la prueba, por lo que se toman directamente éstas como las desviaciones típicas de repetibilidad debidas al proceso de medida del analizador.

Para poder establecer la comparación de las desviaciones típicas de repetibilidad calculadas para el canal de NO del Analizador I, con 505 y 105 ppb, es necesario transformar los valores de las correspondientes desviaciones a valores relativos, como se recoge en la Tabla IV.12.

Tabla IV.12.- Valores relativos de la desviación típica de repetibilidad del Analizador I para los canales de NO y NO_2.

Desviación típica de repetibilidad de las medidas (%)		
Prueba con 505 ppb de NO	Prueba con 105 ppb de NO	Prueba con 105 ppb de NO_2
0.12	0.30	0.50

La desviación típica de repetibilidad para el Analizador I **no es proporcional en las concentraciones ensayadas,** siendo mayor a la concentración de 105 ppb. Este comportamiento justifica la conveniencia de realizar este ensayo a esta concentración. **Tampoco se observa el mismo comportamiento en los canales de NO y NO_2.**

IV.2.4 Falta de ajuste

IV.2.4.1 Definición

Es la "máxima desviación de la media de una serie de medidas de la misma concentración respecto a la línea de regresión". Es decir, se trata de medir con el equipo diferentes concentraciones de NO en aire cero, realizar el ajuste de los datos a la mejor recta de regresión y calcular el máximo residuo de los mismos.

Con este ensayo se pretende conocer el grado de linealidad de las respuestas del analizador. El cumplimiento de esta característica es muy importante ya que los resultados serán tanto menos exactos cuanto más se aleje la respuesta del equipo al comportamiento lineal.

En la Figura IV.15 se ha representado una respuesta genérica de un analizador a diferentes concentraciones patrón del contaminante en aire, así como la correspondiente recta de regresión. La falta de ajuste se determina en base a los residuos obtenidos, d_c, con las concentraciones patrón introducidas, C_{pNO}, calculados como la diferencia entre las respuestas del analizador, $(\overline{C}_a)_c$, y las respectivas concentraciones calculadas a partir de la recta de regresión lineal.

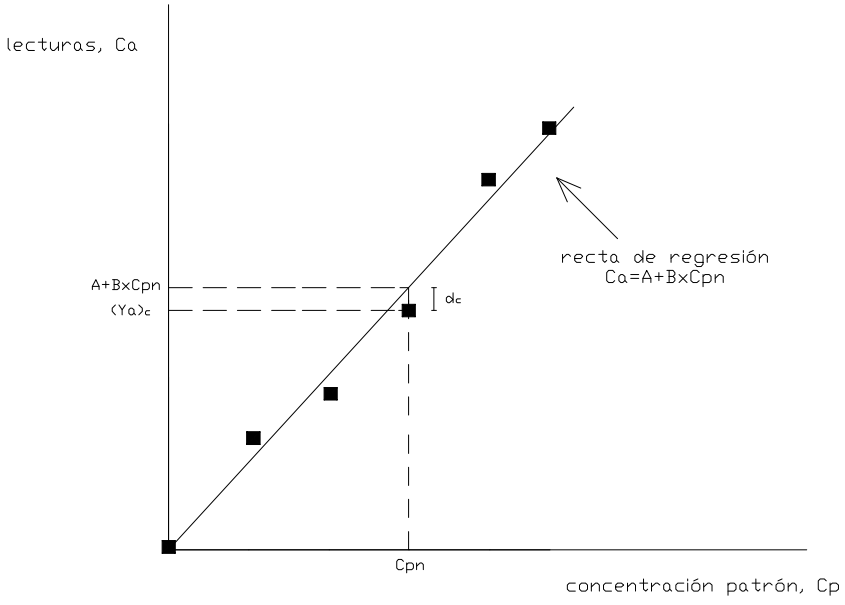


Figura IV.15.- Respuesta hipotética de un analizador de óxidos de nitrógeno al ensayo de falta de ajuste.

IV.2.4.1.1 Procedimiento operativo

Las distintas etapas establecidas en la norma para el desarrollo de este ensayo son:

1. Calibrar el analizador con una mezcla de NO en aire cero o nitrógeno con una concentración del 90% del máximo valor del rango de certificación establecido en la norma. Puesto que los extremos de dicho rango son cero y 962 ppb, la concentración del 90% es 866 ppb.

2. Introducir al analizador las siguientes concentraciones con la secuencia que se indica: 770, 385, 0, 577, 192 y 914 ppb, que representan el 80, 40, 0, 60, 20 y 95% del valor máximo del rango de certificación, respectivamente.

3. Una vez introducida cada una de las concentraciones anteriores se deja transcurrir al menos cuatro veces el tiempo de respuesta del analizador antes de anotar las lecturas. Para cada concentración se toman 5 medidas individuales y se calcula el valor medio de las mismas.

4. Calcular la función de regresión lineal y los residuos de acuerdo con las ecuaciones IV.8 y IV.9.

IV.2.4.1.2 Ecuaciones y parámetros

Una vez obtenida la ecuación lineal que relaciona las respuestas del analizador con las concentraciones patrón, el residuo para cada concentración introducida, d_c, se calcula de acuerdo con la ecuación IV.8.

$$d_c = (\overline{C}_a)_c - (A + B \cdot C_{pNO}) \qquad \text{(ec. IV.8)}$$

donde $(\overline{C}_a)_c$ es el valor medio de las lecturas del analizador a cada concentración patrón, C_{pNO}, y A y B son la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión, respectivamente.

Para concentraciones distintas de cero, los residuos se expresan en valor relativo, de acuerdo con la ecuación IV.9.

$$(d_{rc})_c = \frac{d_c}{C_{PNO}} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.9)}$$

IV.2.4.1.3 Criterios de aceptabilidad

Los requisitos especificados por la norma para esta característica de funcionamiento son:

- Que el mayor de los residuos relativos, en valor absoluto, para concentraciones mayores de cero, (X_1), sea menor o igual al 4%.
- Que el residuo para la concentración patrón cero, en valor absoluto, $d_{c,z}$, sea menor o igual a 5 ppb.

IV.2.4.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Las rectas de regresión obtenidas al reproducir el procedimiento descrito en el apartado IV.2.4.1.1 con los dos analizadores ensayados se recogen en las Figuras IV.16 y IV.17.

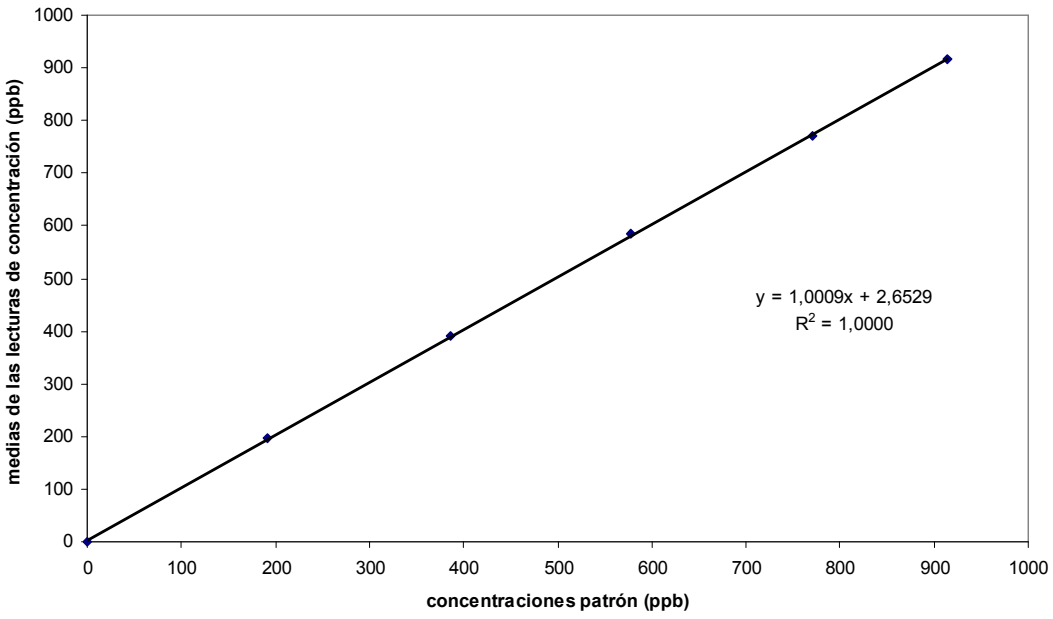


Figura IV.16.- Regresión lineal de concentraciones del Analizador I respecto a los patrones.

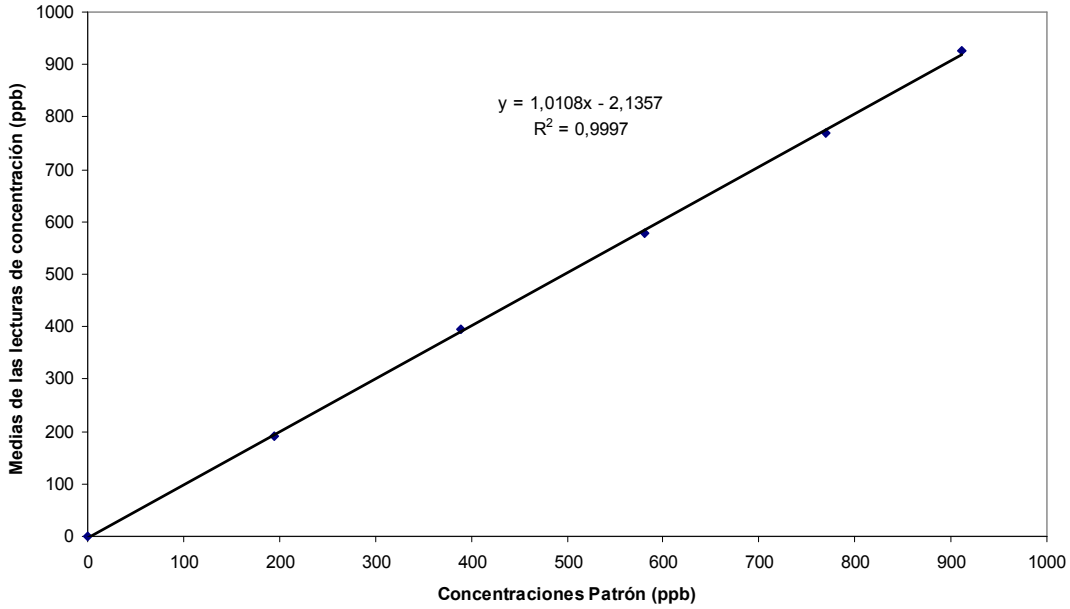


Figura IV.17.- Regresión lineal de las concentraciones del Analizador II respecto a los patrones.

Los residuos calculados de acuerdo con las ecuaciones IV.8 y IV.9 se indican en las Tablas IV.13 y IV.14 para los Analizadores I y II, respectivamente. Se han resaltado en negrita los residuos máximos.

Tabla IV.13.- Residuos de la función de regresión lineal para el Analizador I.

% del rango de calibración	Concentración patrón generada (ppb)	Media de las medidas independientes (ppb)	Concentración obtenida mediante recta de regresión (ppb)	Residuo del valor medio (ppb)	Residuo relativo (%)
80	770	772	774	-2	-0.31
40	386	391	389	2	0.52
0	0.0	0.3	2.7	**-2**	-
60	578	584	581	3	0.52
20	192	196	195	1	**0.52**
95	914	916	911	4	-0.43
Criterio I: $X_1 \leq 4\%$					
Criterio II: $d_{c,z} \leq 5$ ppb					

Tabla IV.14.- Residuos de la función de regresión lineal para el Analizador II.

% del rango de calibración	Concentración patrón generada (ppb)	Media de las medidas independientes (ppb)	Concentración obtenida mediante recta de regresión (ppb)	Residuo del valor medio (ppb)	Residuo relativo (%)
80	769.8	769.9	776.0	-6.0	-0.79
40	389.1	395.7	391.2	4.5	1.17
0	0.0	1.12	-2.14	**3.3**	-
60	579.4	580.8	585.0	-4.166	-0.719
20	191.4	195.8	194.1	1.705	**0.89**
95	910.6	925.8	918.3	7.4	0.82
Criterio I: $X_1 \leq 4\%$					
Criterio II: $d_{C,Z} \leq 5$ ppb					

Como se observa en las Tablas IV.13 y IV.14, ambos analizadores cumplen el criterio de funcionamiento relativo a la linealidad.

IV.2.4.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Como se indica en el apartado IV.2.4.1, la norma define la falta de ajuste como la m*áxima desviación de la media de una serie de medidas de la misma concentración respecto a la línea de regresión.* No obstante, la linealidad puede definirse de un modo más amplio como la proximidad o, en términos de no-linealidad, como la máxima desviación de una serie de puntos experimentales a una línea recta. Como se observa, esta definición es más general que la dada por la norma puesto que la línea recta de referencia puede no ser la obtenida por mínimos cuadrados. En este sentido, la Sociedad de Automatización Americana (ISA) establece varios tipos de linealidad entre los que cabe destacar la *linealidad basada en los extremos*, en donde se calcula la máxima desviación de los datos experimentales con respecto a una línea recta que coincide con los puntos de calibración de los extremos [ISA 37.1 (1979)].

Teniendo en cuenta que los analizadores ensayados se ajustan internamente introduciendo únicamente dos valores de concentración, de los cuales uno es el cero, se debería **examinar la linealidad de las respuestas del equipo con relación a la recta interna del analizador**.

Por otro lado, se puede intuir que, si existe linealidad en la medida de NO también la habrá en la de NO_2 puesto que el proceso de medición es exactamente el mismo, siempre que se asegure el buen funcionamiento del convertidor. Por tanto, no se va a ensayar este último contaminante.

IV.2.4.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.4.1.1 Estudio de linealidad respecto a la recta interna de calibración

Como se indica en el apartado anterior, se considera más apropiado **estudiar la linealidad con respecto a la recta que utiliza internamente el analizador** que la obtenida por regresión lineal. Para ello se comparan las lecturas medias del analizador en cada nivel de concentración con la concentración patrón introducida al analizador. Los residuos obtenidos mediante este procedimiento se recogen en la Tablas IV.15 y IV.16.

Tabla IV.15.- Residuos respecto a la recta de calibrado interna del Analizador I.

% del rango de calibración	Concentración patrón generada (ppb)	Media de las medidas independientes (ppb)	Residuo del valor medio (ppb)	Residuo relativo (%)
80	770	772	2	0.26
40	386	391	5	1.30
0	0.0	0.3	**0.3**	-
60	578	584	6	1.04
20	192	196	4	**2.08**
95	914	916	2	0.22
Criterios: $X_1 \leq 4\%$; $d_{c,z} \leq 5$ ppb				

Tabla IV.16.- Residuos respecto a la recta de calibrado interna del Analizador II.

% del rango de calibración	Concentración patrón generada (ppb)	Media de las medidas independientes (ppb)	Residuo del valor medio (ppb)	Residuo relativo (%)
80	769.8	769.9	0.1	0.01
40	389.1	395.7	6.6	1.70
0	0.00	1.12	**1.12**	-
60	579.4	580.8	1.4	0.24
20	191.4	195.8	4.4	**2.29**
95	910.6	925.8	15.2	1.67
Criterios: $X_1 \leq 4\%$; $d_{c,z} \leq 5$ ppb				

Como se observa en las Tablas IV.13 a IV.16, el cálculo de los residuos mediante el procedimiento de linealidad basada en los extremos produce residuos máximos superiores a los encontrados cuando se utiliza la regresión lineal y éstos se producen en los niveles de concentración de ensayo más bajos, debido, probablemente, al *efecto de apagado* mencionado con anterioridad.

IV.2.4.1.2 Mejora de la linealidad en concentraciones próximas al valor límite anual

Como se comentó en el apartado IV.1.2.2, el residuo -o desviación- obtenido en la concentración de 25 ppb es del orden del 6% cuando el analizador se calibra en el rango de 0 a 200 ppb, mientras que es del 8.5% cuando se calibra a 770 ppb. Estas desviaciones superan holgadamente el criterio de la falta de ajuste sin embargo, debido a las elevadas concentraciones de ensayo de la norma, no han podido ser detectados.

Para reducir al máximo las desviaciones producidas a bajas concentraciones (que debido al efecto de apagado son siempre positivas), se propone calibrar a la concentración más pequeña posible (por ejemplo, a 0 y 200 ppb) aunque esta forma de proceder, como se ha comentado anteriormente, no elimina por completo las desviaciones citadas. Para resolver este problema se plantean dos posibles alternativas:

1. Obtener una recta de regresión lineal que relacione las respuestas del analizador obtenidas a partir de 6 concentraciones patrón de NO. Corregir **todas las lecturas** con la recta obtenida. De este modo las **desviaciones observadas** a 25 ppb son del orden del **2 al 3%**.

2. Que los **fabricantes implementen correcciones automáticas** en sus equipos que reduzcan las desviaciones por efecto de apagado. Para ello, es interesante que la norma limite el residuo máximo de la falta de ajuste al 1 o 2% y se ensayen concentraciones bajas, del orden de 25 ppb.

IV.2.5 Coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra

IV.2.5.1 Definición y consideraciones generales

La norma no establece explícitamente una definición para la presión del gas de muestra ni para el parámetro que mide su posible influencia sobre las lecturas.

En cualquier caso, lo que pretende este ensayo es evaluar la influencia de la presión del aire muestreado a la entrada del analizador en la lectura de la concentración de NO.

Los valores de presión y sus variaciones son debidos a las características o circunstancias siguientes:

- La altura sobre el nivel del mar a la que se encuentra la estación de medida y la categorización meteorológica reinante. La presión atmosférica normal (101300 Pa) disminuye con la altura unos 1100 Pa/100 m. Las presiones atmosféricas extremas en situaciones borrascosas o anticiclónicas, a nivel del mar, suelen ser próximas a 98000 y 104000 Pa, respectivamente.

- El procedimiento de calibración puede afectar a la presión de entrada si se utiliza el sistema de inyección directa desde botella -con gas patrón- al analizador, tal y como se indica en la Figura IV.18A.

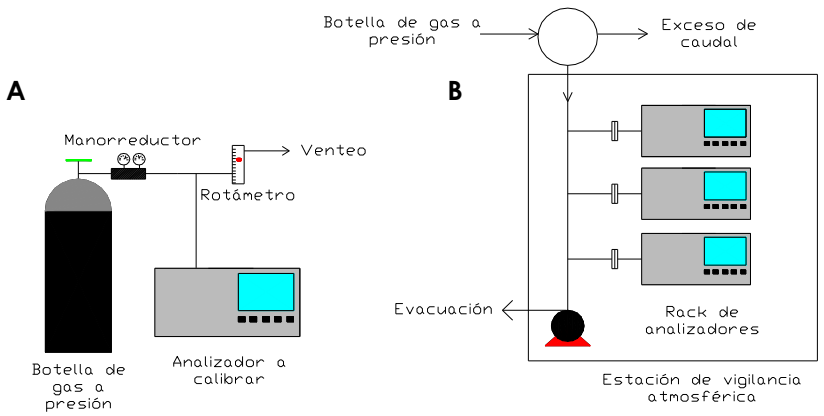


Figura IV.18.- Configuraciones más utilizadas para la calibración de analizadores de contaminantes gaseosos en las estaciones de vigilancia de la calidad del aire. A: Procedimiento de inyección directa con botella. B: Inyección a través de un recipiente situado en la tubería de toma de muestras.

Como se observa, la línea que alimenta al analizador tiene una derivación hacia un pequeño rotámetro que actúa de "controlador" de presión, evitando que sea excesiva. El caudal que sale de la botella se regula con su propio manorreductor o mediante una válvula de aguja, de tal manera que se asegure un pequeño caudal a través del rotámetro. La ligera sobrepresión en el conducto de alimentación garantiza que no se aspira aire exterior, pero una vez desconectada la botella y reiniciado el proceso de medida ambiental la presión disminuye por debajo de la atmosférica lo que podría afectar a la exactitud de la lectura del analizador.

Otro procedimiento de alimentación de gas patrón en la calibración con botella consiste en acoplar un recipiente –generalmente esférico- en la entrada del conducto de aspiración, tal y como se indica en la Figura IV.18B. También en este caso debe asegurarse que el caudal de la botella sea algo superior al aspirado por la tubería de toma de muestras. De esta manera, la presión de calibración es la misma que la correspondiente a la toma de muestra.

- Durante la operación de medida ambiental pueden producirse obstrucciones de la línea de muestreo o fallos de la bomba de aspiración que originan cambios en la presión en la entrada del analizador.

IV.2.5.1.1 Procedimiento operativo

Para determinar la influencia de la presión en las lecturas del analizador, la norma UNE EN 14211establece las siguientes etapas:

1. Utilizar una concentración de NO en aire cero en el intervalo del 70 al 80% del valor máximo del rango de certificación especificado en la norma.

2. Medir con el analizador la concentración patrón generada a una presión absoluta de muestra de 80 kPa (lo que equivale a unos 21 kPa por debajo de la presión atmosférica normal), registrar tres medidas individuales y calcular la media aritmética de las mismas.

3. Aumentar la presión de la muestra hasta 110 kPa (unos 9 kPa por encima de la presión atmosférica normal), anotar tres lecturas individuales y calcular la media aritmética de las mismas.

4. Calcular el coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra mediante la ecuación IV.10.

En la cámara de ensayo del laboratorio, la variación de la presión de las muestras se lleva a cabo mediante el empleo de dos válvulas de regulación, Figura IV.19. Las presiones superiores a la atmosférica a la entrada del analizador se consiguen cerrando parcialmente la válvula V1 mientras que las presiones inferiores se obtienen cerrando parcialmente la válvula V2, situada en la línea de muestreo del analizador. Antes del puerto de muestra del equipo se sitúa un indicador de presión (PI).

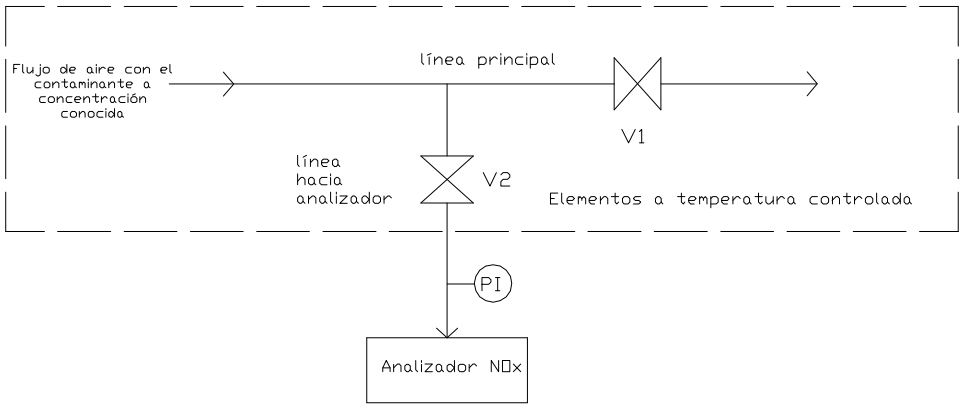


Figura IV.19.- Esquema del dispositivo para operar a presiones por encima o por debajo de la presión atmosférica en la línea de muestreo.

IV.2.5.1.2 Ecuaciones y parámetros

El coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de entrada al analizador, b_{gp}, se obtiene mediante la ecuación IV.10.

$$b_{gp} = \left| \frac{(\overline{C}_{a,p1} - \overline{C}_{a,p2})}{(P_2 - P_1)} \right| \qquad \text{(ec. IV.10)}$$

donde $\overline{C}_{a,p1}$ y $\overline{C}_{a,p2}$ son las concentraciones medias registradas por el analizador a las presiones de trabajo P_1 y P_2, respectivamente, siendo $P_2 > P_{atm} > P_1$.

IV.2.5.1.3 Criterio de aceptabilidad

El parámetro b_{gp} debe ser igual o inferior a 8 ppb/kPa, en valor absoluto.

IV.2.5.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Los resultados obtenidos tras someter a los analizadores al procedimiento descrito en el apartado IV.2.5.1.1 se recogen en las Figuras IV.20 y IV.21. En ambos casos, la línea roja indica la concentración de NO empleada en el ensayo (770 ppb), permaneciendo constante durante el mismo. Los analizadores fueron calibrados a presión atmosférica normal (101.3 kPa) coincidiendo, a esta presión, las lecturas con el patrón utilizado.

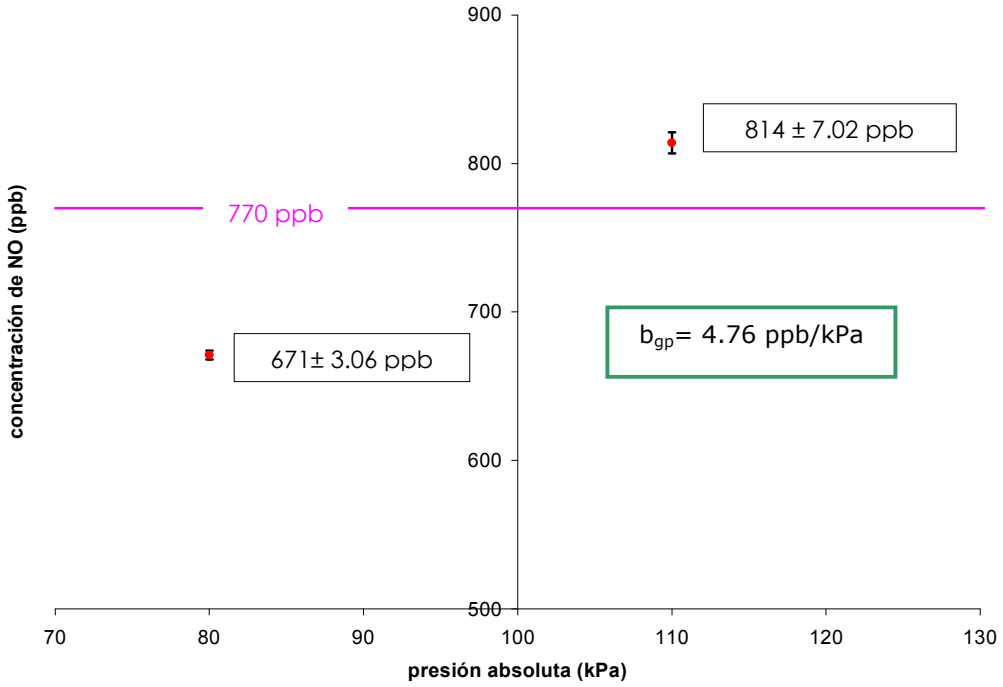


Figura IV.20.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar 770 ppb de NO en aire a 80 y 110 kPa, respectivamente.

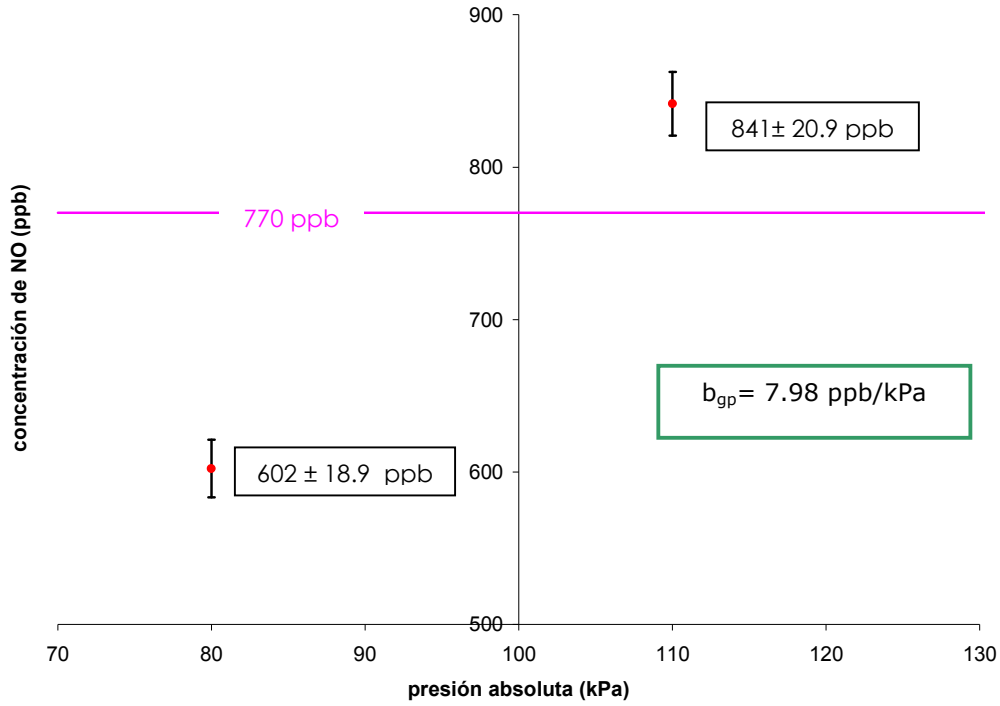


Figura IV.21.- Lecturas medias del Analizador II e intervalos de confianza del 95%, al utilizar 770 ppb de NO en aire cero a 80 y 110 kPa, respectivamente.

En ambos casos, los analizadores verifican el criterio de funcionamiento para este ensayo, aunque el Analizador II está próximo al límite permitido.

IV.2.5.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

El criterio establecido para este ensayo (8 ppb/kPa) permite una variación de 240 ppb en las condiciones de la norma (8 ppb/kPa x 30 kPa) lo que traducido a error relativo en las concentraciones de ensayo (de 673 a 770 ppb) supone variaciones del 31 al 36%, que son excesivamente elevadas. Sin embargo, si las operaciones de calibración y muestreo se llevan a cabo adecuadamente, nunca sucederán variaciones de presión tan extremas. Valores razonables de esta variación pueden ir desde 0 hasta 2 kPa que supondrían 16 ppb de error, que traducido a valor relativo en los niveles de concentración anteriores, suponen variaciones del orden del 2%.

No obstante, en los casos en los que las variaciones de presión son superiores, es posible reducir los errores de las lecturas debidos a las variaciones

en la presión de la muestra mediante la aplicación de correcciones como la que se propone en el apartado siguiente.

IV.2.5.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.5.4.1 Influencia de la presión en las lecturas de concentraciones próximas al valor límite horario para los canales de NO y NO_2.

Este ensayo se realiza únicamente con el Analizador I. El procedimiento operativo es el descrito en el apartado IV.2.5.1.1 pero en lugar de utilizar las concentraciones propuestas en la norma se generan 108 ppb de NO y 102 ppb de NO_2, por estar más próximas al valor límite horario para NO_2.

Los valores del coeficiente b_{gp} se recogen en las Figuras IV.22 y IV.23. La comparación de estos coeficientes, en valor absoluto y relativo, con el obtenido en el ensayo a alta concentración para el Analizador I se lleva a cabo en la Tabla IV.17.

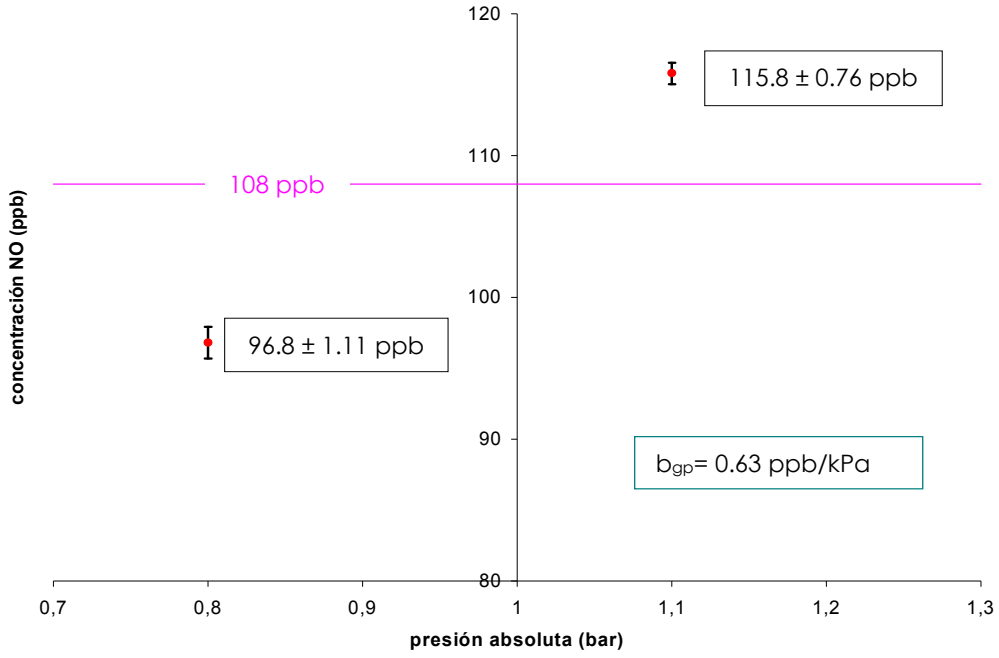


Figura IV.22.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar un patrón de 108 ppb de NO en aire cero (línea roja) a 80 y 110 kPa, respectivamente.

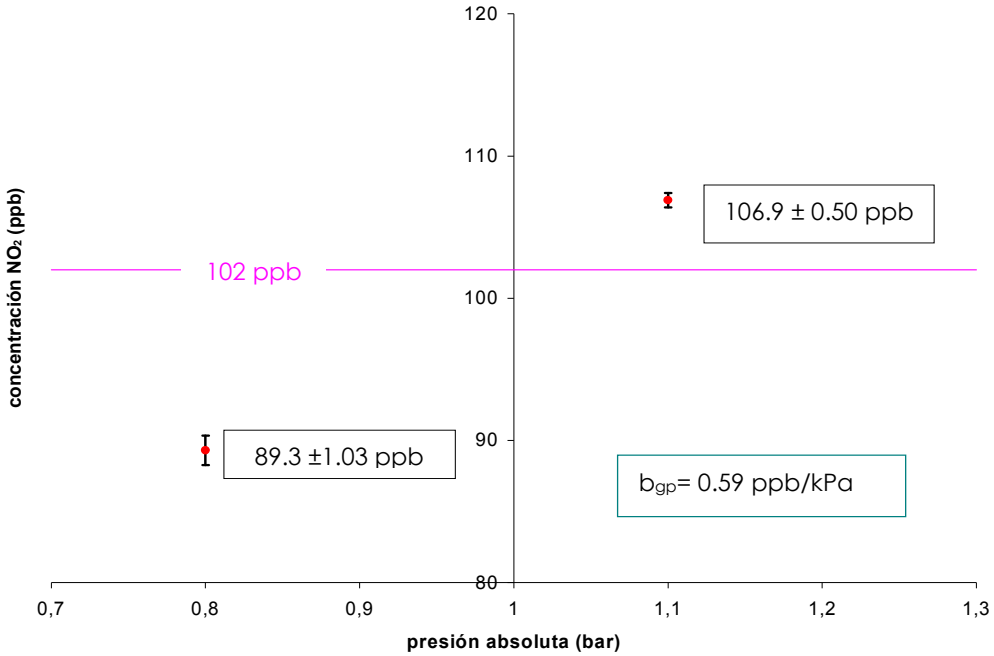


Figura IV.23.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar un patrón de 102 ppb de NO_2 en aire cero (línea roja) a 80 y 110 kPa, respectivamente.

Tabla IV.17.- Comparación de los coeficientes de sensibilidad a la presión de la muestra para el Analizador I.

ANALIZADOR I					
770 ppb de NO		**108 ppb of NO**		**102 ppb of NO_2**	
***b*gp (ppb/kPa)**	*b*gp (% variación/kPa)	***b*gp (ppb/kPa)**	*b*gp (% variación/kPa)	***b*gp (ppb/kPa)**	*b*gp (% variación/kPa)
4.76	0.61	**0.63**	**0.58**	0.59	**0.58**

Como se observa en la Tabla IV.17, los coeficientes de variación expresados en porcentaje son similares en las tres experiencias por lo que se puede concluir que la **variación porcentual en las lecturas como consecuencia de cambios en la presión de las muestras es independiente del nivel de concentración medido y afecta por igual al NO y al NO_2**, por lo que los resultados obtenidos a 770 ppb son extrapolables, en valor relativo, a concentraciones próximas al valor límite horario.

IV.2.5.4.2 Procedimiento de corrección de las lecturas debido al efecto de la presión de las muestras

Como se ha comprobado en los apartados anteriores se observan diferencias significativas en las lecturas de los analizadores al variar la presión de la muestra. Este hecho puede ser explicado mediante la ley de los gases perfectos.

La concentración medida por los analizadores es proporcional a la radiación emitida y ésta, a su vez, proporcional al número de moléculas de NO presentes en cada momento en la cámara de reacción. Como se trata de un sistema continuo, en el que entran moléculas de NO sin reaccionar y salen moléculas de NO_2 desactivadas, la intensidad producida en la cámara de reacción es proporcional al caudal másico de NO de entrada ($\dot{m}_{NO}$). La relación entre este caudal y las demás características y variables ambientales puede expresarse mediante la ecuación IV.11:

$$M_{NO} P_{P_{NO}} Q = \dot{m}_{NO} RT \qquad \text{(ec. IV.11)}$$

donde $P_{P_{NO}}$ es la presión parcial de NO en la muestra de aire, Q el caudal volumétrico de aspiración que se introduce al analizador, T la temperatura del aire muestreado, M_{NO} la masa molecular del NO y R la constante de los gases perfectos.

Conviene expresar la ecuación IV.11 en función de la presión total, P_T, y la fracción molar de NO en la muestra, X_{NO}, mediante:

$$M_{NO} P_T X_{NO} Q = \dot{m}_{NO} RT \qquad \text{(ec. IV.12)}$$

Esta ecuación permite relacionar la concentración volumétrica (en ppb) realmente introducida al analizador, C_{pNO} (denominada patrón), y la leída por el analizador, C_a, teniendo en cuenta que:

$$C_{P_{NO}} = X_{NO} \cdot 10^9 \qquad \text{(ec. IV.13)}$$

$$C_a = k \cdot \dot{m}_{NO} \qquad \text{(ec. IV.14)}$$

Sustituyendo IV.13 y IV.14 en IV.12 se obtiene la relación de concentraciones antes citada:

$$C_{pNO} = C_a \frac{10^9 RT}{kM_{NO}PQ} \qquad \text{(ec. IV.15)}$$

Los parámetros constantes de la ecuación IV.15 (incluida la temperatura, dado que se pretende evaluar sólo la influencia de la presión) se agrupan en un factor α, obteniéndose:

$$C_{pNO} = \frac{\alpha}{P_T Q} C_a \qquad \text{(ec. IV.16)}$$

Algunos analizadores disponen de un ajuste interno que trata de compensar la influencia de las variaciones de presión en las lecturas de las concentraciones. Si esto es así, el factor $\frac{\alpha}{P_T Q}$ debería aproximarse a la unidad.

La ecuación IV.16 se ha aplicado al Analizador I en las siguientes condiciones:

1. El analizador se ha calibrado a la presión atmosférica normal (101.3 kPa) con 250 ppb de NO.
2. Las presiones ensayadas han estado comprendidas entre -16.6 y +19.6 kPa (relativas a la atmosférica normal).
3. Para cada presión se han utilizado varias concentraciones patrón de NO en el rango de 0 a 250 ppb.
4. En todos los casos se ha operado con el compensador de presión del analizador activado.
5. La temperatura del gas se ha mantenido prácticamente constante a 20º C ± 1º C.

Los resultados se recogen en la Figura IV.24. Las respectivas rectas de regresión se han hecho pasar por el origen de coordenadas. Como se observa en dicha figura y en la Tabla IV.18, el factor $\frac{\alpha}{P_T Q}$ no permanece constante para el conjunto de las presiones ensayadas, por lo que el compensador de presión del equipo no permite ajustar con exactitud las lecturas a las concentraciones patrón introducidas.

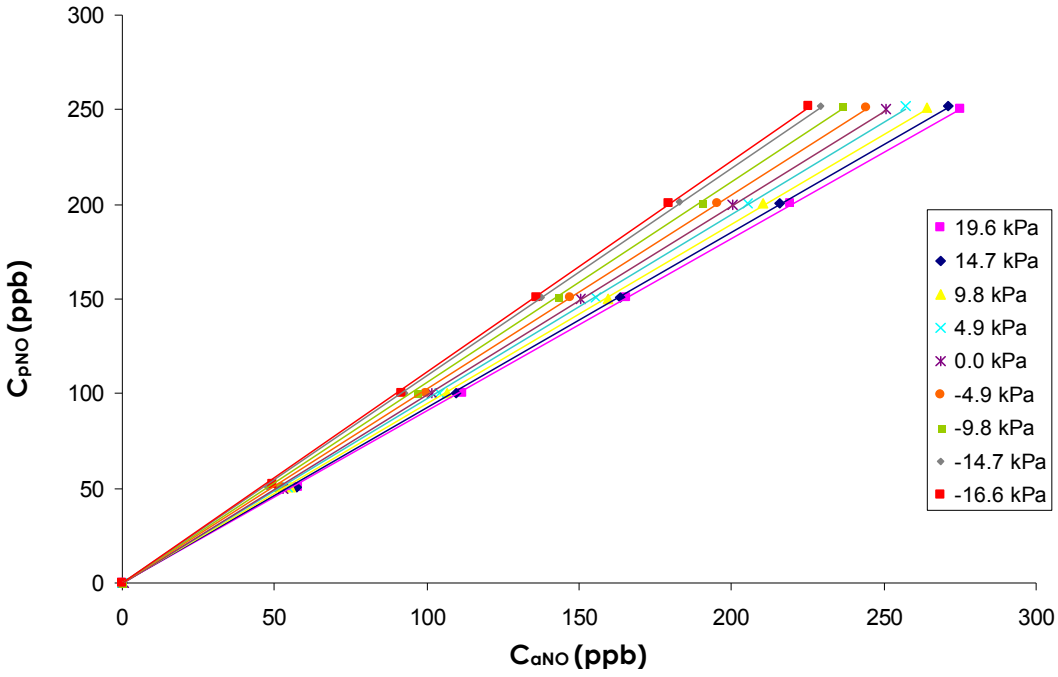


Figura IV.24.- Relaciones de C_{PNO} frente a C_{aNO} para el Analizador I en función de diferentes presiones relativas (respecto a la atmosférica normal).

Tabla IV.18.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_{aNO} a las presiones relativas ensayadas.

Presión relativa (kPa)	Pendiente de la ecuación IV.16 ($\frac{\alpha}{P_T Q}$)	α (kPa·l·min^{-1})
19.6	0.9104 (0.9998)	66.37
14.7	0.9249 (0.9998)	60.86
9.8	0.9477 (0.9998)	55.72
4.9	0.9746 (0.9997)	51.46
0.0	0.9960 (0.9998)	47.21
-4.9	1.0248 (0.9997)	42.73
-9.8	1.0576 (0.9996)	38.81
-14.7	1.0976 (0.9998)	34.79
-16.6	1.1142 (0.9998)	33.65

Los valores entre paréntesis corresponden a los coeficientes de regresión

Para el Analizador I utilizado en este ensayo se ha observado lo siguiente:

1. El factor α depende del producto P·Q, tal como se indica en la Figura IV.25.

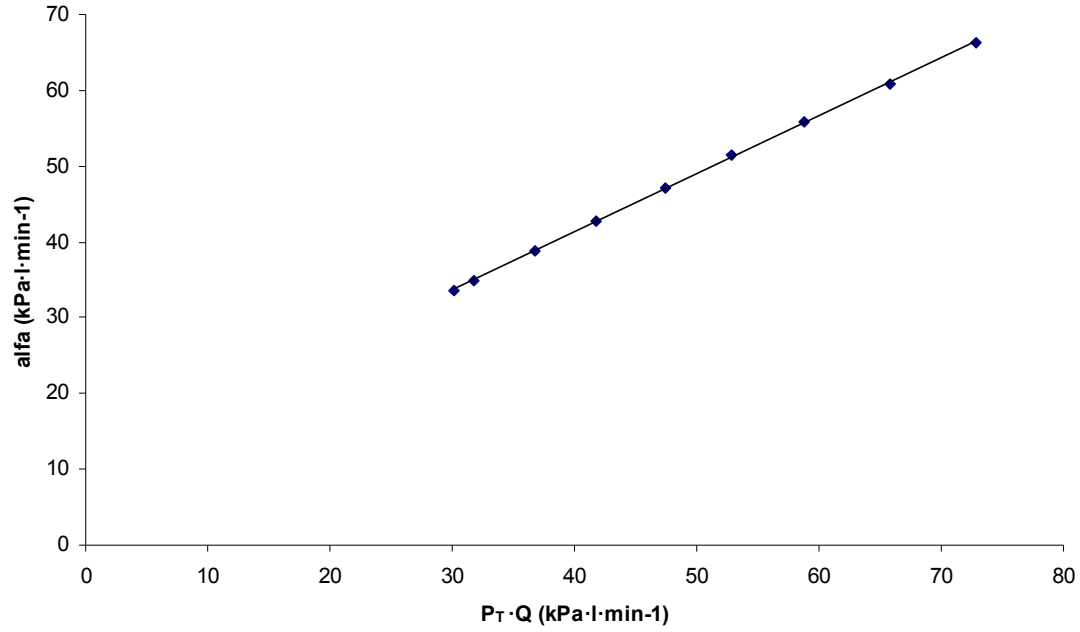


Figura IV.25.- Relación del factor α de la ecuación 1.7 con el producto de P_T·Q.

La relación anterior se ajusta a la siguiente recta:

$$\alpha = 0.766 P_T Q + 10.69 \qquad (r^2 = 0.9997) \qquad \text{(ec. IV.17)}$$

2. El caudal de aspiración, Q, medido e indicado por el propio equipo depende de la presión. Dado que la presión de entrada no la mide el equipo, se ha preferido relacionar P_tQ con Q, obteniéndose:

$$P_T Q = 172.5 Q + 32.22 \qquad (r^2 = 0.997) \qquad \text{(ec. IV.18)}$$

Utilizando las ecuaciones IV.17 y IV.18 y sustituyéndolas en IV.16, se obtiene:

$$C^*_{pNO} = \frac{132.14Q - 13.99}{172.51Q - 32.22} C_a \qquad \text{(ec. IV.19)}$$

Dado que la ecuación IV.19 se ha obtenido a partir de varios ajustes experimentales, conviene conocer las desviaciones de las lecturas del Analizador I respecto a los patrones introducidos. En este sentido, la Tabla IV.19 informa sobre:

1. Las desviaciones obtenidas al utilizar las lecturas directas del analizador, con compensador de presión, D (%).

2. Las desviaciones obtenidas si las lecturas del analizador del punto 1 anterior se corrigen con la ecuación IV.19.

Tabla IV.19.- Desviaciones de las concentraciones de NO leidas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{pNO}, debidas a la presión de entrada. D (%) son las desviaciones de las lecturas directas, C_a. D^* (%) son las desviaciones de las lecturas corregidas, C^*_{pNO}.

Caudal muestra (l/min)	Presión muestra (kPa)	C_{pNO} (ppb)	C_a (ppb)	C^*_{pNO} (ppb)	D (%)	D^*(%)
0.603	120.94	250.3	274.9	251.5	9.8	0.5
		200.6	219.3	200.6	9.3	0.0
		150.8	165.5	151.4	9.8	0.4
		100.5	111.5	102.0	11.0	1.5
		50.3	58.0	53.1	15.4	5.6
		0.0	0.1	0.1		
0.567	116.03	251.5	271.2	251.9	7.8	0.2
		200.5	216.0	200.7	7.7	0.1
		150.6	163.5	151.9	8.6	0.8
		100.4	109.4	101.6	9.0	1.3
		50.2	57.2	53.2	14.1	6.0
		0.0	0.2	0.2		
0.529	111.13	250.7	264.0	250.0	5.3	-0.3
		200.3	210.4	199.2	5.0	-0.5
		150.3	159.3	150.8	6.0	0.4
		100.3	106.9	101.2	6.5	0.9
		50.1	55.6	52.6	10.8	4.9
		0.0	-0.1	0.0		
0.497	106.23	251.8	257.1	248.3	2.1	-1.4
		200.3	205.2	198.2	2.4	-1.1
		150.7	155.5	150.2	3.2	-0.4
		100.6	104.3	100.8	3.7	0.2
		50.3	54.5	52.6	8.3	4.6
		0.0	0.0	0.0		
0.468	**101.33**	250.4	250.5	247.1		
		199.7	200.3	197.5		
		149.8	150.3	148.2		
		99.9	101.8	100.4		
		50.0	52.9	52.2		
		0.0	0.3	0.3		
0.432	96.42	251.2	244.2	248.8	-2.8	-1.0
		200.6	195.3	198.9	-2.6	-0.8
		150.8	147.2	149.9	-2.4	-0.6
		100.6	99.6	101.5	-1.0	0.9
		50.3	52.2	53.2	**3.8**	**5.7**
		0	0	0.0		
0.401	91.52	251.9	236.4	249.5	-6.2	1.0
		200.9	190.3	200.8	-5.3	0.0
		150.7	142.9	150.8	-5.2	0.1
		100.5	96.5	101.8	-4.0	1.3
		50.2	50.6	53.4	**0.8**	**6.4**
		0	0	0.0		
0.366	86.62	252.2	229.0	254.6	-9.2	0.9
		201.1	182.9	203.3	-9.1	1.1
		150.8	137.5	152.9	-8.8	1.4
		100.6	92.9	103.3	-7.7	2.7
		50.3	48.0	53.4	**-4.6**	**6.1**
		0	0.16	0.2		
0.357	84.54	251.7	225.0	254.3	-10.6	1.0
		200.8	179.5	202.8	-10.6	1.0
		151.0	136.0	153.7	-9.9	1.8
		100.6	91.9	103.8	-8.6	3.2
		52.3	49.3	55.7	**-5.7**	**6.5**

En la Tabla IV.19 se observa que, como cabría esperar, la mayor parte de las lecturas corregidas mejora la exactitud, excepto en cuatro casos

correspondientes a las concentraciones ensayadas más bajas (próximas a 50 ppb) y a presiones inferiores a la de calibración.

Conviene analizar con más detalle el comportamiento a la concentración más pequeña ensayada dado que se aproxima más a las que se producen en ambientes reales (cabe recordar que el valor límite anual de NO_2 es de 21 ppb por lo que las desviaciones –errores- en este nivel de concentración son críticas). Para llevar a cabo el análisis se seleccionan los valores correspondientes a 50 ppb, aproximadamente, de la Tabla IV.19 y se agrupan en la Tabla IV.20.

Para facilitar la comparación, en todos los casos se establece una concentración patrón de 50 ppb, por lo que se efectúan las "correcciones" correspondientes de las concentraciones leídas por el equipo (C_a), obteniendo C_a^* y con esta última se determina C_{PNO}^{**} mediante la ecuación IV.19.

Tabla IV.20.- Lecturas del Analizador I (C_a^*) y concentraciones corregidas mediante la ecuación $C_{pNO}^{**} = \frac{132.14Q - 13.99}{172.51Q - 32.22} C_a^*$ para una concentración patrón única (C_{PNO}^{**}) de 50 ppb a diversas presiones totales a la entrada del analizador.

C_{PNO} (ppb)	P_T (kPa)	Q (l/min)	C_a^* (ppb)	$D_{C_a^*}$ (%)	C_{PNO}^{**} (ppb)	$D_{C_{PNO}^{**}}$ (%)
	84.54	0.357	47.1	-6.0	53.1	6.2
	86.62	0.366	47.7	-4.6	53.0	6.0
	91.52	0.401	50.3	0.8	53.2	6.4
	96.42	0.432	51.9	3.8	52.9	5.8
50.0	**101.33**	**0.468**	**52.9**	**5.8**	**52.2**	**4.4**
	106.23	0.497	54.2	8.4	52.3	4.6
	111.13	0.529	55.5	11.0	52.5	5.0
	116.03	0.567	57.0	14.0	52.9	5.8
	120.94	0.603	57.7	15.4	52.8	5.6
Media aritmética (ppb)			52.7		52.8	
Coeficiente de variación (%)			7.24		0.67	

Los resultados de la Tabla IV.20 permiten deducir lo siguiente:

1. La **concentración leída** por el Analizador I para un patrón de 50 ppb **aumenta sistemáticamente con la presión** lo que origina

desviaciones que alcanzan el 15.4 % en la presión más elevada. Conviene resaltar que la legislación establece una incertidumbre máxima del 15% de las lecturas sean cuales fueren los parámetros o variables que influyan en las medidas. Por consiguiente, **aunque el analizador cumple el criterio de aceptabilidad de la norma, supera por sí solo el requerimiento legal** citado, situación que empeora más si se tiene en cuenta que hay otros factores que incrementan la incertidumbre global.

2. El citado incremento de concentración demuestra que la "**corrección**" **de las lecturas** debida a la presión utilizada por el fabricante del analizador **no es adecuada**.

3. Al llevar a cabo la corrección deducida en esta Tesis para determinar C^{**}_{PNO} (ecuación IV.19) se obtiene para este nivel de concentración un valor medio de 52.8 ppb (CV= 0.67%) lo que supone una desviación media de 5.6%. Se observa que **las concentraciones corregidas son independientes de la presión total pero, son sistemáticamente superiores a la concentración patrón**. **Este último comportamiento se atribuye el *efecto de apagado*** que se manifiesta tanto más cuanto mayor es la concentración. Dado que **el analizador se ha calibrado a 250 ppb de NO**, **donde el efecto de apagado es significativo, al disminuir la concentración patrón de alimentación a 50 ppb** (que representa el 20% de la de calibración), **las lecturas aumentan por encima de este patrón.**

IV.2.5.4.3. Comentarios y recomendaciones

La investigación llevada a cabo en este ensayo y los resultados obtenidos permiten efectuar propuestas a tres niveles: a los fabricantes, a la norma y a los responsables del mantenimiento de los equipos.

En cuanto a los **fabricantes** de los analizadores, se estima conveniente que incorporen una función que corrija adecuadamente la influencia de la presión en las lecturas. Para ello se podría utilizar una metodología similar a la comentada anteriormente, aunque partiendo de las concentraciones "directas" (obtenidas con las ecuaciones IV.15 o IV.16). Por otro lado, el *efecto de apagado* debería tenerse en cuenta para el rango de concentraciones

comprendido entre 10 y 100 ppb, lo que obligaría a incorporar una función de corrección adicional.

En cuanto a la **norma**, se estima conveniente llevar a cabo el ensayo a las presiones siguientes:

- 98000 y 104000 Pa, correspondientes a los valores extremos citados en el primer apartado de este ensayo (Definición y consideraciones generales).

- 101000 Pa para llevar a cabo la calibración. Esta presión es el valor central de los extremos antes citados.

Puesto que se ha demostrado que la concentración leída es proporcional a la presión total, el ensayo se podría llevar a cabo en las concentraciones indicadas en la norma (en el apartado IV.4 relativo al cálculo de la incertidumbre de las lecturas se expondrá la propuesta final de concentraciones para el desarrollo de éste y los demás ensayos). No obstante, se estima muy conveniente utilizar también una concentración próxima a los valores considerados habituales en la Unión Europea, representados por un rango comprendido entre 20 y 50 ppb[3]. De esta manera se podría comprobar la idoneidad de la corrección debida al *efecto de apagado*, antes citada.

Como se ha comentado anteriormente, el criterio de aceptabilidad de la norma (8 ppb/kPa) es muy elevado, dando lugar a desviaciones tales que la incertidumbre podría superar el límite establecido en la legislación, por lo que conviene establecer un criterio menor. Para ello, dado que se ha demostrado que la dependencia de la concentración con la presión es proporcional conviene utilizar un criterio de aceptabilidad relativo. En este sentido, teniendo en cuenta las desviaciones observadas (Tabla IV.17), se estima adecuado lo siguiente:

- Definir el coeficiente de sensibilidad a la presión de la muestra mediante:

$$b_{gp} = \frac{\dfrac{(\overline{C}_{a,P1} - \overline{C}_{a,P2})}{C_{PNO}}}{(P_1 - P_2)} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.20)}$$

- Establecer un valor límite de b_{gp} de 0.5%/kPa.

[3] El rango propuesto está basado en el valor límite anual de NO_2

Teniendo en cuenta lo anterior, en la Tabla IV.21 se indican las concentraciones que se obtendrían para las presiones extremas antes citadas, para patrones de 50 y 250 ppb de NO.

Tabla IV.21.- Concentraciones extremas leídas por los analizadores en caso de utilizar el criterio de aceptabilidad propuesto (0.5%/kPa)

C_{PNO} (ppb)	P_T en la entrada del analizador (kPa)	C_a (ppb)
50	98	49.2
	104	50.8
250	98	246
	104	254

Los resultados de la Tabla IV.21 permiten asegurar que el nivel de incertidumbre que afecta al resultado es razonable (del 3% para el intervalo de presiones propuesto).

En cuanto a los **responsables del mantenimiento** periódico de los analizadores, cabe indicar que si dos equipos disponen de un adecuado sistema corrector de la influencia de la presión, las calibraciones pueden llevarse a cabo a cualquier presión total dentro del intervalo indicado anteriormente. Si no es así, se puede realizar la siguiente operación:

1. Con la botella con el gas patrón, calibrar el analizador a la presión más elevada del rango anterior (104 kPa).

2. Con la misma botella medir a la presión más baja del citado rango (98 kPa).

3. Con las medidas anteriores se puede determinar la relación de la concentración leída por el analizador frente a la presión. Para ello se puede proceder de forma análoga a la indicada en este Trabajo.

4. En operación normal de análisis ambiental es necesario conocer la presión total (o el caudal de entrada de muestra si existe una relación conocida entre P y Q) y, con la función obtenida en el apartado anterior corregir la lectura.

IV.2.6 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra

IV.2.6.1 Definición

En el apartado "Términos y Definiciones" de la norma UNE EN 14211 se define la temperatura del gas de muestra como la "*temperatura en la entrada de muestra fuera de la estación de medida*". Este ensayo pretende conocer la posible influencia de la temperatura ambiente sobre el proceso de medida de los analizadores.

IV.2.6.1.1 Procedimiento operativo

La norma establece la secuencia operativa siguiente:

1. Se ajusta el analizador a cero y a un nivel de concentración de NO entre el 70 y el 80% del límite superior del rango de certificación, en las condiciones ambientales normales del laboratorio.

2. Se disminuye la temperatura del gas de muestra hasta 0º C y una vez estabilizada durante, al menos, 30 minutos se anotan tres medidas individuales. Se calcula el valor medio de las lecturas, $\overline{C}_{a,T1}$.

3. Se opera de la misma forma que lo indicado en el apartado anterior pero para 30º C, obteniéndose $\overline{C}_{a,T2}$.

Para llevar a cabo esta experiencia es necesario disponer de dos cámaras que permitan mantener las temperaturas de forma independiente. Una de ellas acondiciona la muestra entre 0 y 30º C, y la otra, en cuyo interior se encuentra el analizador, debe mantenerse entre 20 y 23º C.

IV.2.6.1.2 Ecuaciones y parámetros

El coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra, b_{gt}, se calcula a partir de la expresión IV.21.

$$b_{gt} = \frac{(\overline{C}_{a,T2} - \overline{C}_{a,T1})}{(T_2 - T_1)} \qquad \text{(ec. IV.21)}$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas de ensayo de 0 y 30º C, respectivamente, y $\overline{C}_{a,T1}$ y $\overline{C}_{a,T2}$ son las concentraciones del gas calculadas según lo indicado en el apartado IV.2.6.1.1.

IV.2.6.1.3 Criterio de aceptabilidad

El coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra debe ser inferior o igual a 3 ppb/º C.

IV.2.6.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Los resultados obtenidos al someter a los Analizadores I y II a este ensayo se recogen en las Figuras IV.26 y IV.27. La línea roja representa la concentración patrón introducida a los analizadores, constante a las dos temperaturas del ensayo. Las lecturas de los analizadores (puntos rojos), expresadas en ppb, deberían ser independientes de la temperatura y la presión y, por tanto, coincidir con la concentración patrón.

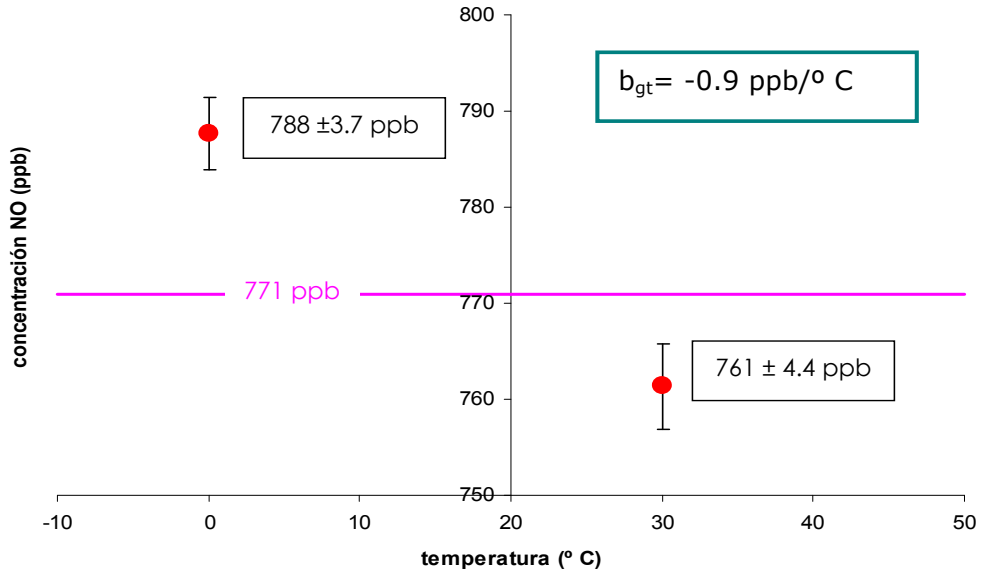


Figura IV.26.- Resultados del ensayo "Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra". La línea roja representa la concentración patrón introducida. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales obtenidas con el Analizador I, indicándose también el intervalo de confianza del 95%.

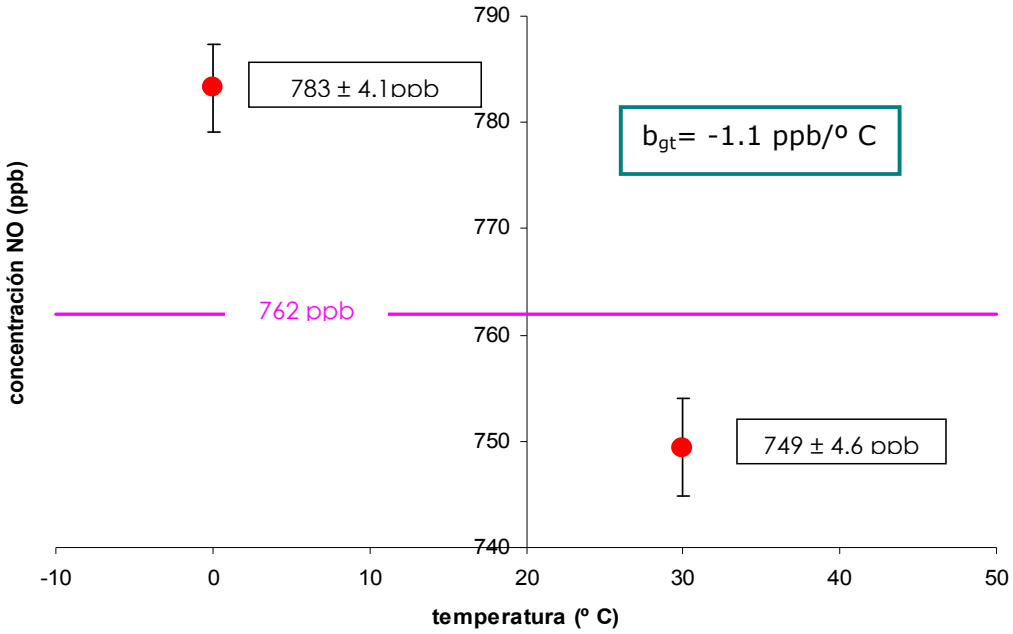


Figura IV.27.- Resultados del ensayo "Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra". La línea roja representa la concentración patrón introducida. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales obtenidas con el Analizador II, indicándose también el intervalo de confianza del 95%.

Con ambos analizadores se observa que al disminuir/aumentar la temperatura las lecturas aumentan/disminuyen respecto a las obtenidas en las condiciones de calibración (llevada a cabo a unos 20º C). La explicación de este hecho es la misma que se comentó en el ensayo que evalúa la influencia de la presión de las muestras sobre las lecturas de los analizadores (apartado IV.2.5.4.2), esto es, un aumento en la temperatura de la muestra con respecto a la de calibración conlleva una disminución en el caudal másico de contaminante lo que se traduce en lecturas inferiores a las reales, y viceversa.

En ambos casos los analizadores verifican el criterio especificado en la norma.

IV.2.6.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Es importante conocer la influencia de la temperatura de las muestras sobre las lecturas de los analizadores puesto que se trata de un parámetro ambiental que puede variar entre amplios límites.

Como se ha comentado anteriormente, se sugiere la realización del presente ensayo para concentraciones de NO inferiores a las propuestas por la norma y próximas al valor límite horario del dióxido de nitrógeno. Asimismo, el ensayo se debería realizar también para esta última especie.

Es importante señalar que el **criterio de aceptabilidad establecido en la norma es demasiado elevado** (3º C/ppb) puesto que son habituales variaciones de temperatura estacionales e incluso en la misma jornada superiores a 20º C, que podrían traducirse en variaciones de hasta 60 ppb, según el criterio de la norma, lo que en valor relativo supone variaciones del 7.8 al 8.9%. Por ello se considera que el criterio debería disminuirse, al menos, a la mitad, lo que supondría admitir desviaciones de hasta el 4.5%. Igualmente, se recomienda que, si se trabaja con un analizador de tipo aprobado que cumple con esta característica de funcionamiento cercano al límite, se realicen correcciones de las lecturas por efecto de la temperatura de la muestra.

IV.2.6.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.6.4.1 Influencia de la temperatura de las muestras en las lecturas de concentraciones próximas al valor límite horario para los canales de NO y NO_2.

En las Figuras IV.28 y IV.29 se recogen los resultados obtenidos con el Analizador I para este ensayo pero utilizando NO y NO_2 a concentraciones próximas al valor límite horario de NO_2 en aire ambiente.

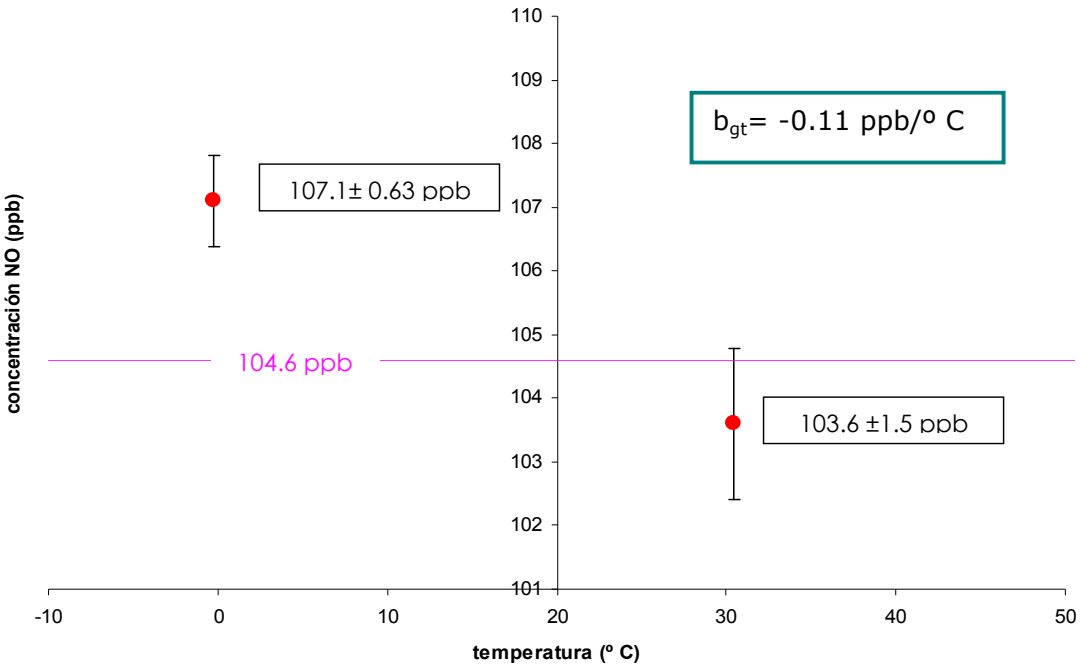


Figura IV.28.- Resultados de los ensayos propuestos para evaluar el comportamiento del canal de NO del Analizador I frente a las variaciones de la temperatura del gas de entrada. La línea roja es la concentración patrón de NO introducida, próxima al valor límite horario de NO_2. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales de NO, indicándose el intervalo de confianza del 95%.

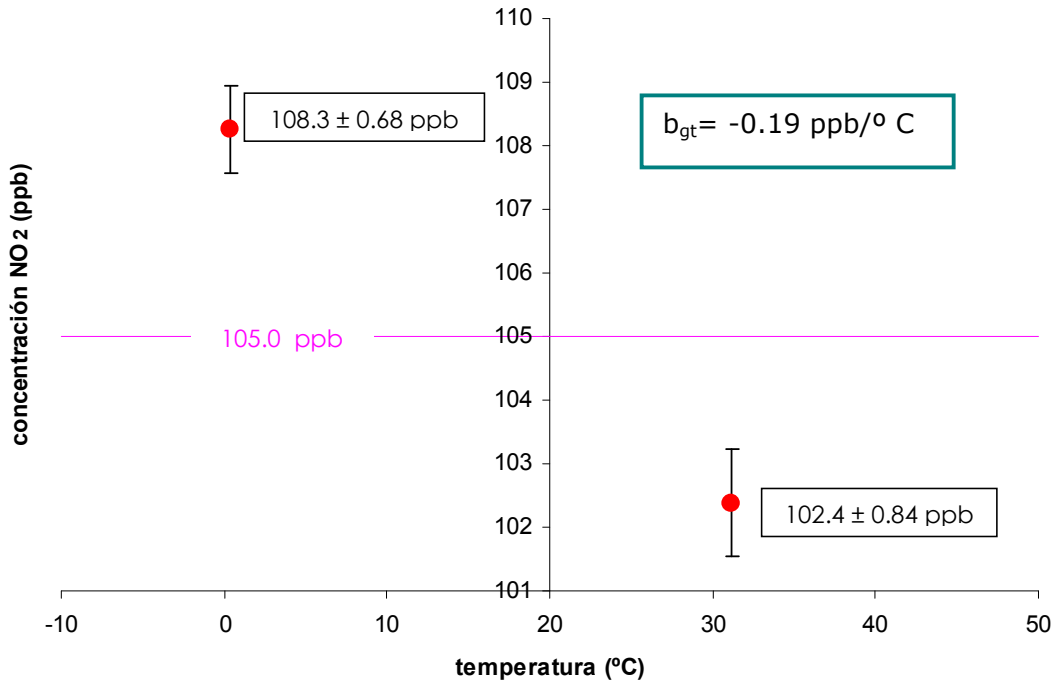


Figura IV.29.- Resultados de los ensayos propuestos para evaluar el comportamiento del canal de NO_2 del Analizador I frente a las variaciones de la temperatura del gas de entrada. La línea rosa es la concentración patrón de NO_2 introducida, próxima a su valor límite horario. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales de NO_2, indicándose también el intervalo de confianza del 95%.

La comparación de los valores de b_{gt} de los ensayos propuestos con los anteriores puede realizarse mediante la conversión de los mismos a valores relativos tal y como se indica en la Tabla IV.22, observándose que la variación porcentual de las lecturas debida al efecto de la temperatura es prácticamente independiente del nivel de concentración medido de NO para el Analizador I, lo que permite afirmar que, para la realización de esta prueba se podría utilizar el nivel de concentración propuesto por la norma (770 ppb).

Con respecto al comportamiento del canal de NO_2 se ha observado una mayor desviación que en el de NO, aunque dentro del mismo orden. Este hecho hace pensar que se debería evaluar esta característica de funcionamiento sobre ambas especies puesto que, al producirse la reacción química reductora en el convertidor ésta podría verse afectada por la temperatura de la muestra y el rendimiento de la misma podría influir en la desviación observada.

Tabla IV.22.- Comparación de los coeficientes de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra para el Analizador I

ANALIZADOR I					
770 ppb de NO		**104.6 ppb of NO**		**105 ppb of NO_2**	
b_{gt} (ppb/° C)	b_{gt} (% variación/° C)	**b_{gt} (ppb/° C)**	b_{gt} (% variación/° C)	**b_{gt} (ppb/° C)**	b_{gt} (% variación/° C)
-0.9	0.12	**-0.11**	**0.11**	-0.19	**0.18**

IV.2.6.4.2 Procedimiento de corrección de las lecturas debido al efecto de la temperatura de las muestras

Al igual que con la presión, se ha estudiado la posibilidad de corregir las lecturas de los analizadores por efecto de la temperatura de la muestra.

La ecuación IV.15 que relaciona la concentración patrón con las lecturas de los analizadores se puede simplificar hasta la ecuación IV.22 si se mantienen constantes la presión y el caudal de la muestra.

$$C_{pNO} = \delta T C_a \qquad \text{(ec. IV.22)}$$

donde δ es una variable que en teoría no depende de la temperatura del gas de muestra.

Algunos analizadores disponen de un ajuste interno que trata de compensar la influencia de las variaciones de temperatura en las lecturas de las concentraciones. Si esto es así, el factor ($\delta \cdot T$) debería aproximarse a la unidad.

La ecuación IV.22 se ha aplicado al Analizador I con las siguientes condiciones:

1. El analizador se ha calibrado con 250 ppb de NO a 20.2º C de temperatura.

2. Las temperaturas ensayadas han estado comprendidas entre 4.9 y 29.9º C.

3. Para cada temperatura se han utilizado varias concentraciones patrón de NO en el rango de 0 a 250 ppb.

4. En todos los casos se ha operado con el compensador de temperatura del analizador activado.

5. La presión del gas se ha mantenido prácticamente constante, próxima a la presión atmosférica normal.

6. La temperatura del aire circundante al analizador se ha mantenido constante a 20º C ± 1ºC.

Los resultados se indican en la Figura IV.30. Las respectivas rectas de regresión se han hecho pasar por el origen de coordenadas. Como se observa en dicha figura y en la Tabla IV.23, el factor ($\delta \cdot T$) no permanece constante para el conjunto de las temperaturas ensayadas, por lo que el compensador de temperatura del equipo no permite ajustar con exactitud las lecturas a las concentraciones patrón introducidas.

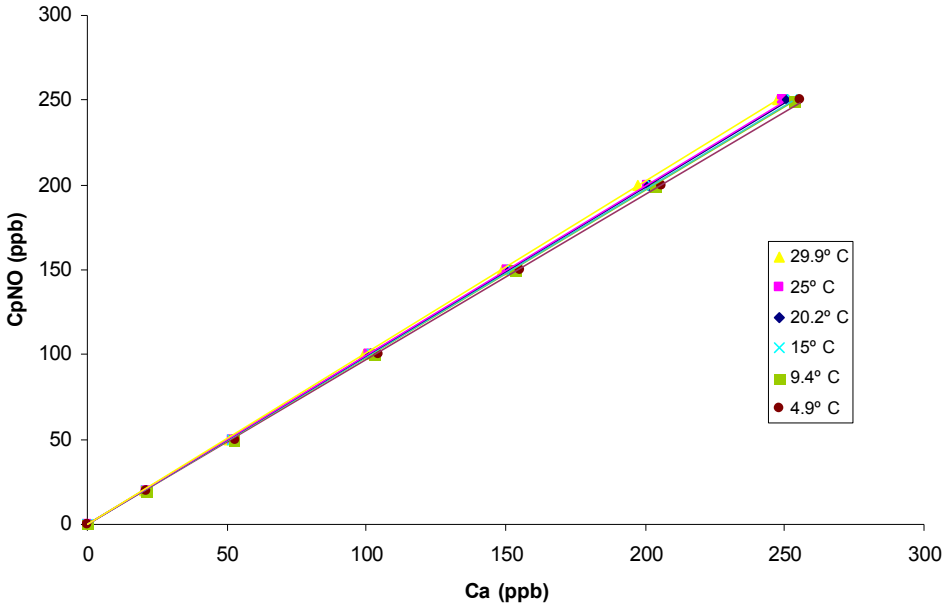


Figura IV.30.- Relaciones de C_{PNO} frente a C_a para el Analizador I en función de diferentes temperaturas de muestra.

Tabla IV.23.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_a a las temperaturas ensayadas.

Temperatura de la muestra (° C)	Pendiente de la ecuación IV.21 ($\delta \cdot T$)	δ (° C^{-1})
29.9	1.0106 (0.9999)	0.0338
25.0	0.9975 (0.9999)	0.0399
20.2	0.9959 (0.9999)	0.0493
15.0	0.9870 (0.9998)	0.0658
9.4	0.9842 (0.9999)	0.1047
4.9	0.9722 (0.9998)	0.1984

Los valores entre paréntesis corresponden a los coeficientes de regresión

Para el Analizador I utilizado en este ensayo se ha observado que el factor δ depende de la temperatura, tal como se indica en la Figura IV.31.

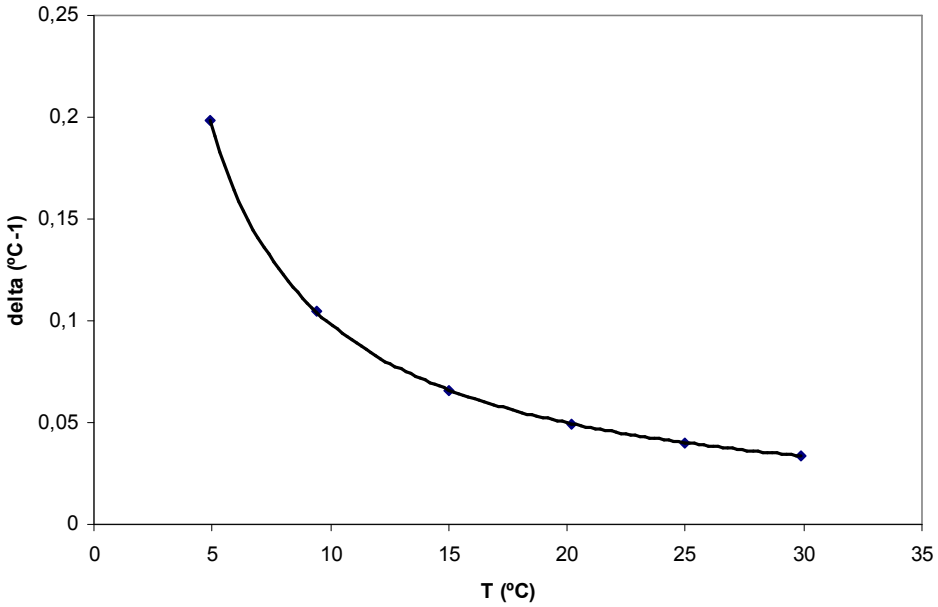


Figura IV.31.- Relación del factor δ de la ecuación IV.21 con la temperatura

La relación anterior se ajusta a la siguiente función:

$$\delta = 0.9423T^{-09812} \qquad (r^2 = 1) \qquad \text{(ec. IV. 23)}$$

de modo que sustituyendo IV.23 en IV.22, se obtiene:

$$C^{*}_{PNO} = 0.9423T^{0.0188}C_a \qquad \text{(ec. IV.24)}$$

Dado que la ecuación IV.24 se ha obtenido a partir de varios ajustes experimentales, conviene conocer las desviaciones de las lecturas del Analizador I respecto a los patrones introducidos. En este sentido, la Tabla IV.24 informa sobre:

1. Las desviaciones obtenidas al utilizar las lecturas directas del analizador, con el compensador de temperatura interno activado, D (%).

2. Las desviaciones obtenidas si las lecturas del analizador del punto 1 anterior se corrigen con la ecuación IV.24.

Tabla IV.24.- Desviaciones de las concentraciones de NO leídas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{PNO}, debidas a la temperatura de la muestra. D (%) son las desviaciones de las lecturas directas, C_a. D^* (%) son las desviaciones de las lecturas corregidas, C^*_{pNO}.

T (ºC)	C_{pNO} (ppb)	C_a (ppb)	C^*pNO (ppb)	D (%)	D* (%)
29.9	250.2	247.5	248.6	-1.09	-0.65
	200.0	197.4	198.3	-1.30	-0.86
	150.2	148.7	149.3	-1.01	-0.56
	100.0	99.4	99.8	-0.63	-0.18
	50.0	50.9	51.1	**1.69**	**2.15**
	20.0	20.5	20.5	**2.28**	**2.74**
	0.0	0.1	0.05		
25.0	250.2	249.0	249.3	-0.47	-0.36
	199.5	201.0	201.2	0.73	0.84
	150.0	150.3	150.5	0.21	0.32
	100.1	100.8	100.9	0.70	0.81
	50.0	51.8	51.8	**3.54**	**3.65**
	20.0	21.0	21.0	**4.87**	**4.98**
	0.0	0.1	0.05		
20.2	250.2	251.0	250.3		
	200.0	201.5	200.9		
	150.2	151.8	151.4		
	100.0	101.7	101.4		
	50.0	51.7	51.6		
	20.0	20.8	20.8		
	0.0	0.1	0.05		
15.0	250.3	252.6	250.4	0.91	0.06
	200.0	202.3	200.6	1.15	0.29
	150.1	152.2	150.9	1.39	0.53
	100.0	102.1	101.2	2.08	1.22
	50.0	52.1	51.8	4.22	3.34
	20.0	21.2	21.0	5.91	5.01
	0.0	0.1	0.05		
9.4	249.7	253.5	249.1	1.51	-0.24
	200.1	203.5	200.0	1.72	-0.02
	150.1	153.2	150.4	2.05	0.30
	100.0	102.4	100.7	2.40	0.64
	50.0	52.4	51.5	4.76	2.96
	20.0	21.2	20.8	5.93	4.11
	0.0	0.1	0.05		
4.9	250.3	255.7	248.2	2.16	-0.82
	200.1	206.0	200.0	2.96	-0.04
	150.2	155.2	150.7	3.36	0.35
	100.0	104.4	101.4	4.38	1.34
	50.0	53.2	51.7	6.46	3.36
	20.0	21.3	20.7	6.39	3.29
	0.0	0.1	0.05		

En primer lugar, cabe destacar que las desviaciones producidas por la temperatura en el rango ensayado son inferiores a las obtenidas en el ensayo de la presión de entrada de la muestra, lo que conlleva que la aplicación de correcciones por efecto de la temperatura comienza a ser interesante a partir de diferencias de temperatura del orden de 10-15º C respecto a la de calibración. Además, el sentido de la desviación es otro factor que condiciona el éxito de la corrección. Esto es debido nuevamente a que el *efecto de apagado* se "suma" al del cambio de temperatura. Así, si se trabaja a temperaturas superiores a las de calibración, las lecturas del analizador son inferiores a las

esperadas, sin embargo, cuando los niveles de concentración son bajos el menor efecto de apagado favorece las desviaciones positivas en las lecturas. Ambos efectos pueden compensarse total o parcialmente de modo que las desviaciones obtenidas sin aplicar corrección pueden ser inferiores en algunos casos (generalmente a bajas concentraciones) que las que se obtienen cuando se corrigen las lecturas, como ocurre en los datos sombreados en gris en la Tabla IV.24.

Por el contrario, cuando se trabaja a temperaturas inferiores a las de calibración, las lecturas obtenidas son superiores a los patrones introducidos. Este efecto, sumado al incremento en las lecturas que se produce al medir bajas concentraciones como consecuencia del efecto de apagado, propicia desviaciones mayores a las encontradas a temperaturas superiores. Al aplicar la corrección propuesta se minimiza la desviación global, sin embargo la producida como consecuencia del citado efecto de apagado no se elimina.

Como se apuntó en el ensayo correspondiente a la presión de muestra, se pueden minimizar las desviaciones al medir concentraciones pequeñas calibrando en un rango de concentraciones más bajo. El rango propuesto en este Trabajo es de 0 a 200 ppb, por los motivos señalados.

IV.2.7 Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante

IV.2.7.1 Definición

La norma EN 14211 define la temperatura circundante como aquélla "*a la que está el aire que rodea directamente al analizador*, esto es, *la temperatura en el interior de la estación de medida o del laboratorio*". El objetivo de este ensayo es determinar si este parámetro influye en las lecturas registradas por el analizador.

IV.2.7.1.1 Procedimiento operativo

La norma establece la secuencia siguiente:

1. Se ajusta el equipo con aire cero y con NO a una concentración dentro del intervalo del 70 y al 80% del valor máximo del rango de certificación de la norma, en las condiciones estándar del laboratorio (~20º C). Se registran 3 medidas individuales en cada caso.

2. Se opera a una temperatura circundante de 0º C o a la mínima temperatura especificada por el fabricante, si ésta fuese superior a 0º C. En este ensayo se operó a 15º C con ambos analizadores con el fin de evitar posibles condensaciones en el interior del equipo, dado que así se indica en el manual de usuario del Analizador I. Se registran 3 medidas individuales en cada nivel de concentración.

3. Se reestablece la temperatura circundante a 20º C y se toman de nuevo tres medidas individuales.

4. Se repite el punto 1.

5. Se opera igual que en el punto 2 pero manteniendo la temperatura circundante a 30º C.

6. Se repite el punto 3.

El objetivo de medir a 20º C después de operar a las temperaturas mínima y máxima es detectar cualquier posible desviación no reversible provocada por éste u otros factores.

Como se deduce del procedimiento operativo es necesario disponer de una cámara donde se sitúe el analizador y se mantenga a la temperatura circundante requerida.

IV.2.7.1.2 Ecuaciones y parámetros

Para cada serie de temperaturas ensayadas, esto es, T_s-T_{min}-T_s y T_s-T_{max}-T_s se calcula un coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante, b_{st}, de acuerdo con la ecuación IV.25.

$$b_{st} = \left| \frac{\overline{C}_{a,T_m} - \overline{C}_{a,Ts}}{T_m - T_s} \right| \qquad \text{(ec. IV.25)}$$

donde $\overline{C}_{a,T_m}$ es la concentración media medida por el analizador a la temperatura máxima o mínima del ensayo, T_m, (puntos 2 y 5) y $\overline{C}_{a,Ts}$ es la concentración media a la temperatura T_s de 20º C.

IV.2.7.1.3 Criterios de aceptabilidad

Al igual que para el ensayo del coeficiente de sensibilidad a la temperatura de la muestra, el coeficiente b_{st} no debe superar 3 ppb/º C. Dado que se obtienen dos valores de b_{st} (para 15 y 30º C, respectivamente) se utiliza el mayor de ellos para compararlo con el criterio establecido en la norma.

IV.2.7.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras IV.32 a IV.35 se muestran los resultados del ensayo. En cada figura se indican dos coeficientes b_{st}, cada uno de ellos correspondiente a un ciclo de ensayos T_s-T_m-T_s. La línea roja representa la concentración patrón generada, constante a lo largo de cada experiencia. En negrita se ha resaltado el mayor de los coeficientes para cada analizador.

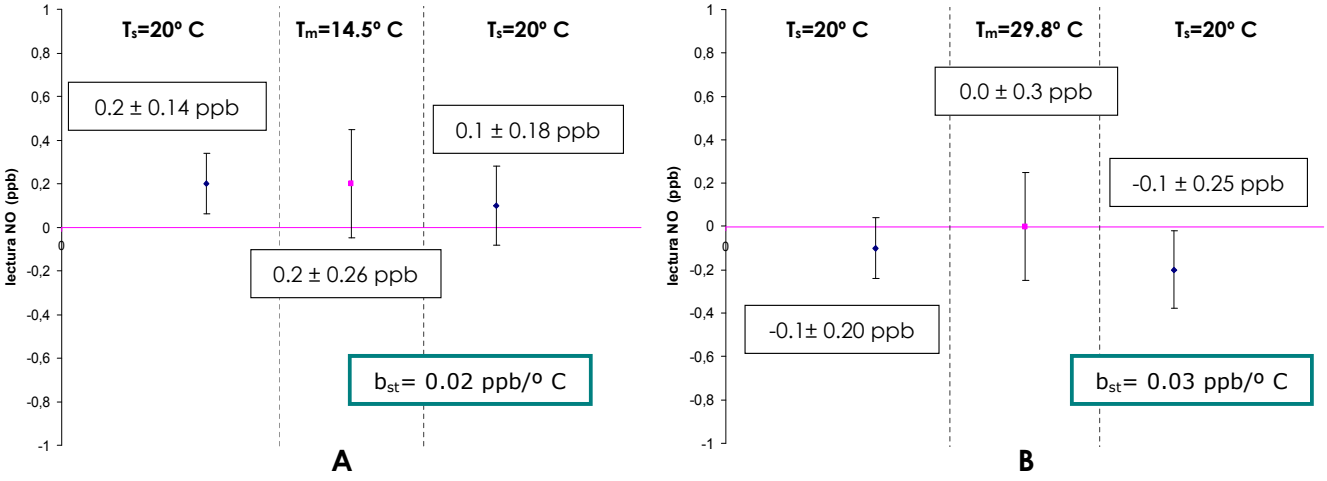


Figura IV.32.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de cero y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

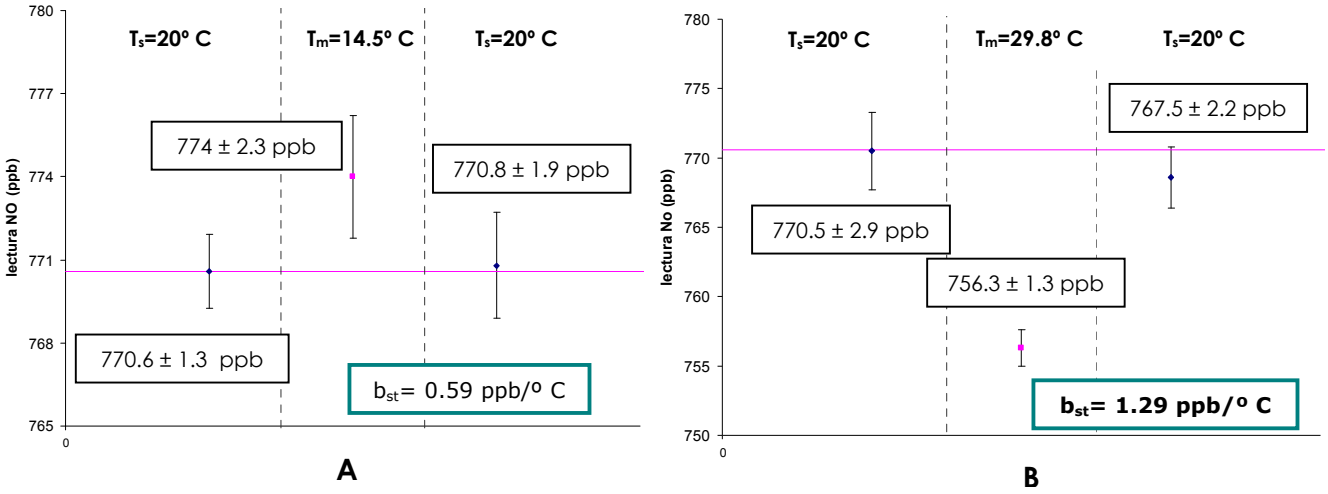


Figura IV.33.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de *span* (770 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

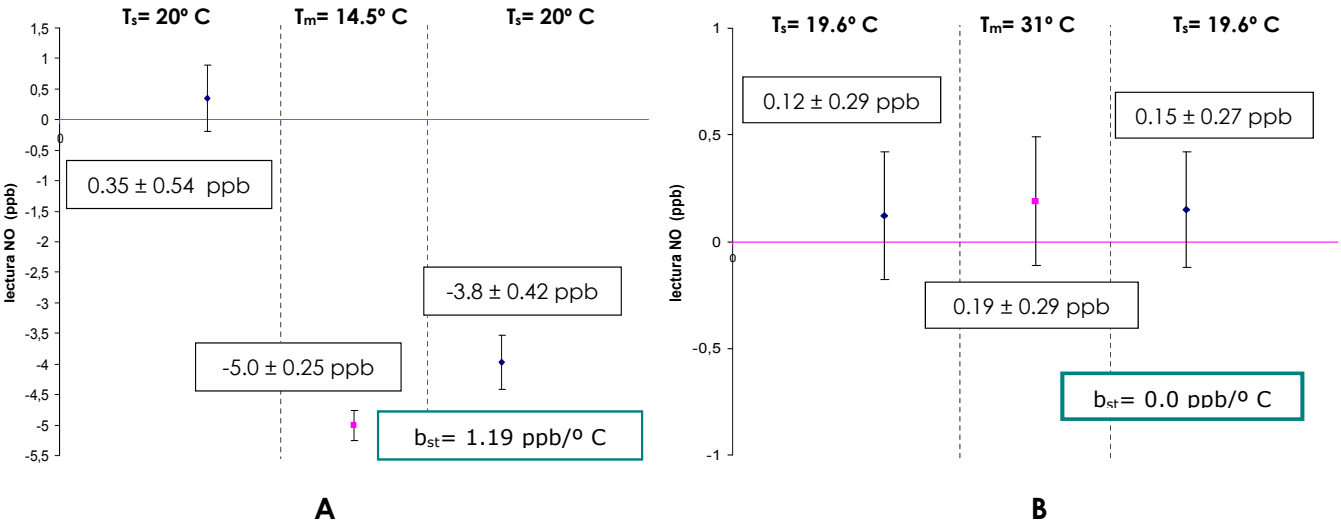


Figura IV.34.- Respuesta del Analizador II en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de cero y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

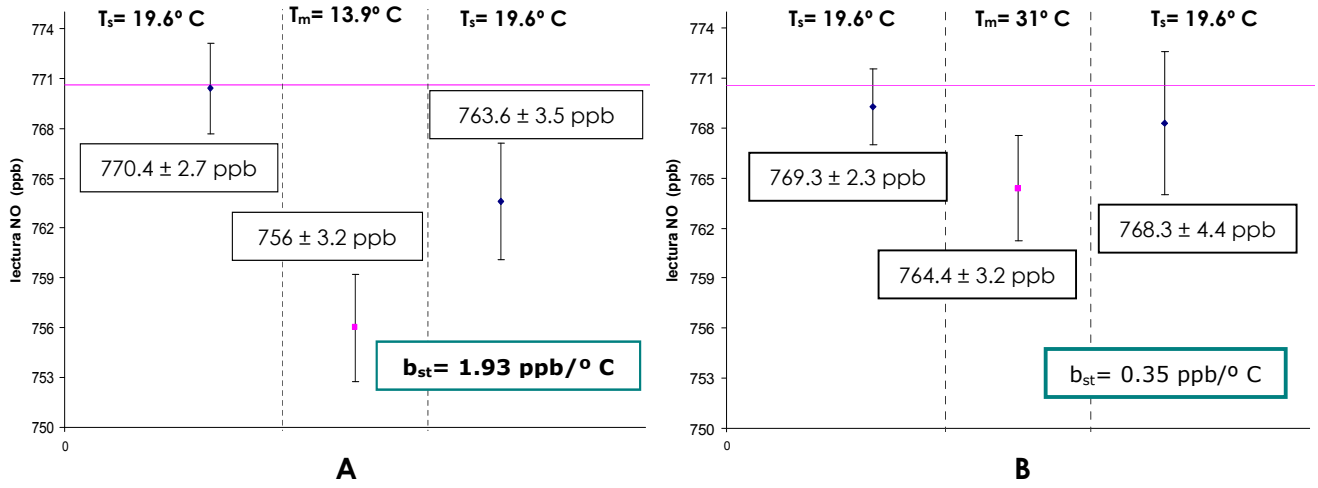


Figura IV.35.- Respuesta del Analizador II en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de *span* (768 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

Los datos de la Figura IV.33, correspondiente al Analizador I, denotan que a 770 ppb la disminución de la temperatura circundante produce un aumento en las lecturas de NO, ocurriendo lo contrario al aumentar la temperatura exterior. Con aire "cero", la influencia de la temperatura es prácticamente nula.

Con respecto al Analizador II, en el ciclo T_s-T_{max}-T_s, se obtienen respuestas similares a las del Analizador I, esto es, para la concentración de *span*, el aumento de la temperatura exterior provoca el descenso en las lecturas de NO, mientras que con aire "cero" el efecto es inapreciable. Sin embargo, los resultados observados para el ciclo T_s-T_{min}-T_s son distintos, observándose desviaciones debidas a una deriva anormal en el canal de NO. En efecto, en la Figura IV.34A, correspondiente al ensayo con aire "cero", se advierte una variación de 5 ppb al disminuir la temperatura, cuando lo esperable sería que la influencia fuera irrelevante ya que la temperatura varía sólo 6º C y, además, se opera sin contaminante, sin embargo, esta variación permanece incluso después de volver a la temperatura inicial, lo que demuestra una deriva significativa. Este comportamiento ocurre también al operar a 770 ppb.

Lo observado con los Analizadores I y II cuando varía la temperatura es justificable mediante la ley de los gases perfectos, al igual que sucede cuando se producen cambios en la temperatura de las muestras.

Como se observa, con ambos analizadores, los coeficientes de sensibilidad a la temperatura circundante son inferiores al criterio máximo establecido en la norma (3 ppb/º C).

IV.2.7.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

En este ensayo se observa un hecho diferente en cuanto al **procedimiento operativo** respecto al de los otros ensayos que determinan coeficientes de sensibilidad. La diferencia radica en que, por una parte, se evalúa el comportamiento del equipo en las condiciones habituales del laboratorio (20º C) y por otra, esta evaluación se repite antes y después de ensayar a las temperaturas mínima y máxima. Esta forma de proceder proporciona mayor información y es capaz de discernir cualquier posible deriva. Para que el procedimiento sea del todo eficaz, **el normalizador debería especificar un criterio de aceptación que establezca la diferencia máxima admisible de las medidas que se realizan antes y después en las condiciones habituales del laboratorio**. En caso de superación de dicho criterio el ensayo debería repetirse.

Se considera, por tanto, conveniente **estandarizar el procedimiento operativo de todos los ensayos y equipararse al propuesto en éste**.

Por último, cabe destacar que el **criterio de aceptación es demasiado elevado**, como ya se discutió en el apartado IV.2.6.3, sin embargo, en este caso, la temperatura del aire de la estación de medida está controlada, manteniéndose, generalmente, en el intervalo de 17 a 22º C. En los ensayos de campo de la norma EN 14211 se requiere un control de temperatura de ±4º C con una temperatura de consigna en 20º C. Variaciones de la temperatura circundante de este orden llevarían aparejadas desviaciones máximas del 3% lo que, en ausencia de otras desviaciones importantes es aceptable.

IV.2.7.4 Resultados de los ensayos propuestos

Se procede a repetir el ensayo de la temperatura circundante propuesto en la norma EN 14211 con el Analizador I, utilizando concentraciones inferiores de NO y ampliando la prueba con NO_2 (próximas a 100 ppb), con la finalidad de conocer si ambos canales están afectados de igual modo y si las variaciones observadas a 770 ppb se mantienen, proporcionalmente, al disminuir la concentración. En las Figuras IV.36 y IV.37 se recogen los resultados obtenidos.

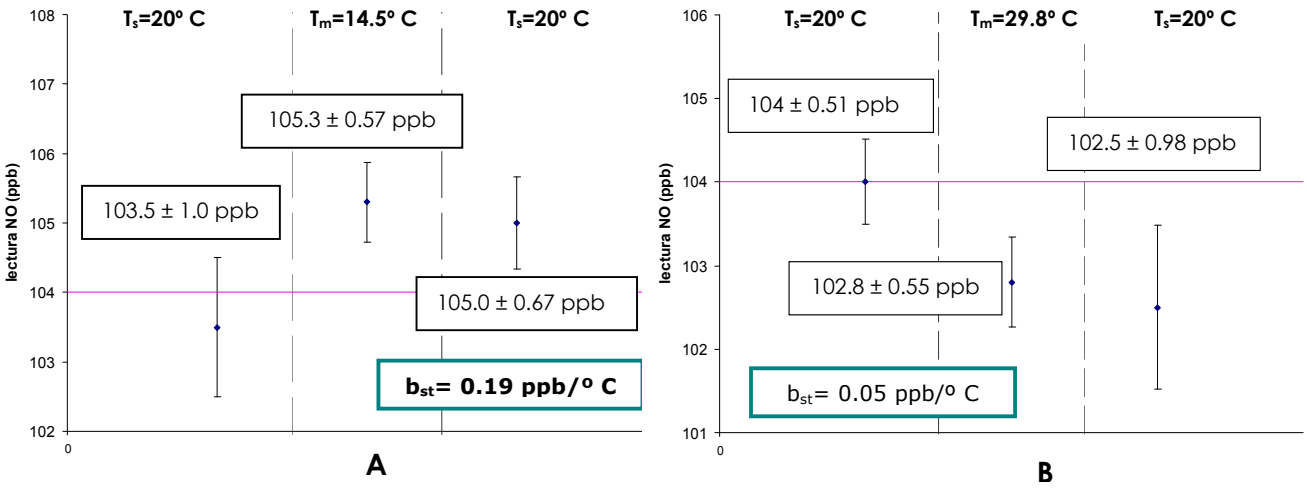


Figura IV.36.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante con una concentración de NO próxima al valor límite horario de NO_2 (104 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

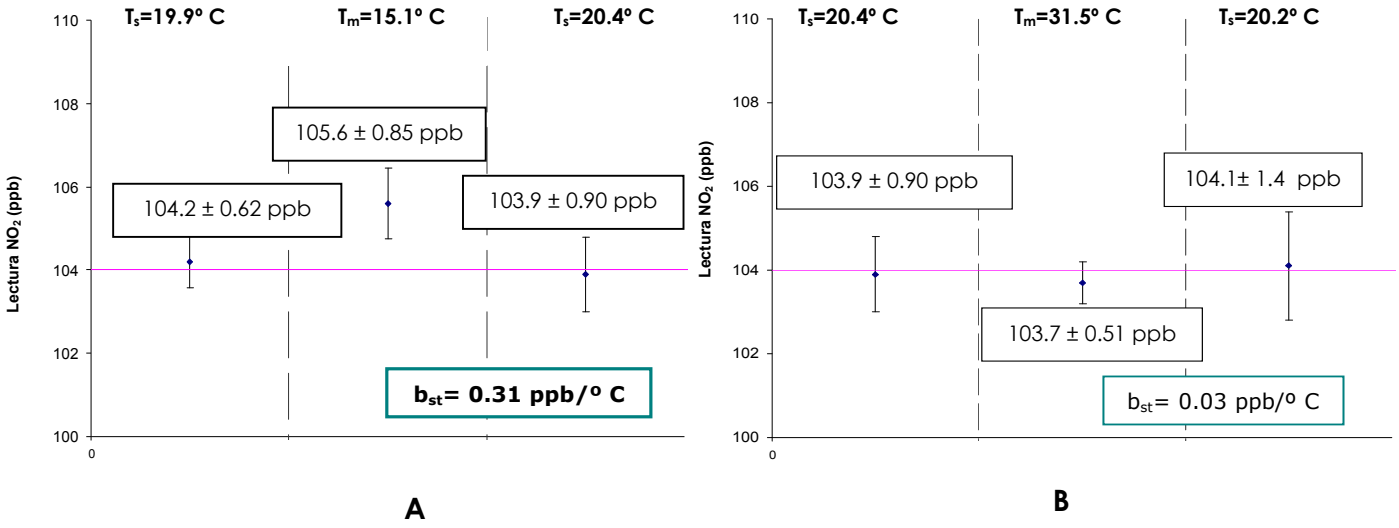


Figura IV.37.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante con una concentración de NO_2 próxima a su valor límite horario (104 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s.

Como se observa en las Figuras IV.36 y IV.37, los coeficientes calculados son pequeños de modo que suponiendo una variación máxima de temperatura circundante de 20º C, la mayor desviación obtenida se produciría en el canal de NO_2 y se traduciría en una variación máxima de 6.2 ppb que, porcentualmente, supondría una variación del 6%.

En la Tabla IV.25 se comparan los coeficientes b_{st} obtenidos con el Analizador I en valor relativo cuando se trabaja con 770 ppb de NO y los correspondientes a los ensayos con 104 ppb de NO y NO_2.

Tabla IV.25.- Coeficientes de sensibilidad a la temperatura circundante para el Analizador I en valores relativos.

b_{st} (%variación/º C) (ensayo 770 ppb de NO)	b_{st} (%variación/º C) (ensayo 104 ppb de NO)	b_{st} (%variación/º C) (ensayo 104 ppb de NO_2)
0.17	0.18	0.30

De la Tabla IV.25 se deduce **que la variación porcentual en la medida de NO es constante en los dos niveles de concentración ensayados** para el Analizador I por lo que la realización del ensayo a 770 ppb podría ser admisible.

La influencia de la temperatura circundante sobre las lecturas de NO_2 es algo mayor que sobre el canal de NO.

No obstante, y dado que las estaciones de vigilancia atmosférica se encuentran acondicionadas y controladas térmicamente, este parámetro no va a tener prácticamente influencia sobre las lecturas de los analizadores, salvo que se produzcan fallos en el sistema de acondicionamiento térmico.

IV.2.8 Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico

IV.2.8.1 Definición

La norma UNE EN 14211 no define esta característica de funcionamiento, sin embargo se entiende que el objetivo de este ensayo es determinar si las variaciones del voltaje de la red tienen influencia en las lecturas de los analizadores.

IV.2.8.1.1 Procedimiento operativo.

La secuencia operativa para el desarrollo de este ensayo es la siguiente:

1. Se calibra el equipo a cero y a una concentración de NO comprendida entre el 70 y el 80% del rango de certificación en el voltaje nominal de la red (230 V).
2. Se miden las concentraciones al voltaje mínimo recomendado por el fabricante (220 V). Una vez estabilizada la lectura, se registran tres medidas individuales y se calcula la concentración media, $\overline{C}_{a,V1}$.
3. Se repite el punto 2 para el valor máximo de voltaje de línea recomendado por el fabricante (240 V) y se calcula la concentración media obtenida, $\overline{C}_{a,V2}$.

IV.2.8.1.2 Ecuaciones y parámetros.

El coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico, b_v, se determina mediante la ecuación IV.26.

$$b_v = \frac{(\overline{C}_{a,V2} - \overline{C}_{a,V1})}{(V_2 - V_1)} \qquad \text{(ec. IV.26)}$$

donde V_2 y V_1 son los voltajes máximo y mínimo especificados por el fabricante.

IV.2.8.1.3 Criterio de aceptabilidad.

El mayor de los dos coeficientes de sensibilidad al voltaje eléctrico calculados (uno para la concentración de "cero" y otro para la de rango) no debe superar 0.3 ppb/V, en valor absoluto.

IV.2.8.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras IV.38 a IV.39 se representan las concentraciones medias y los intervalos de confianza del 95% para los voltajes extremos indicados por los fabricantes de los Analizadores I y II.

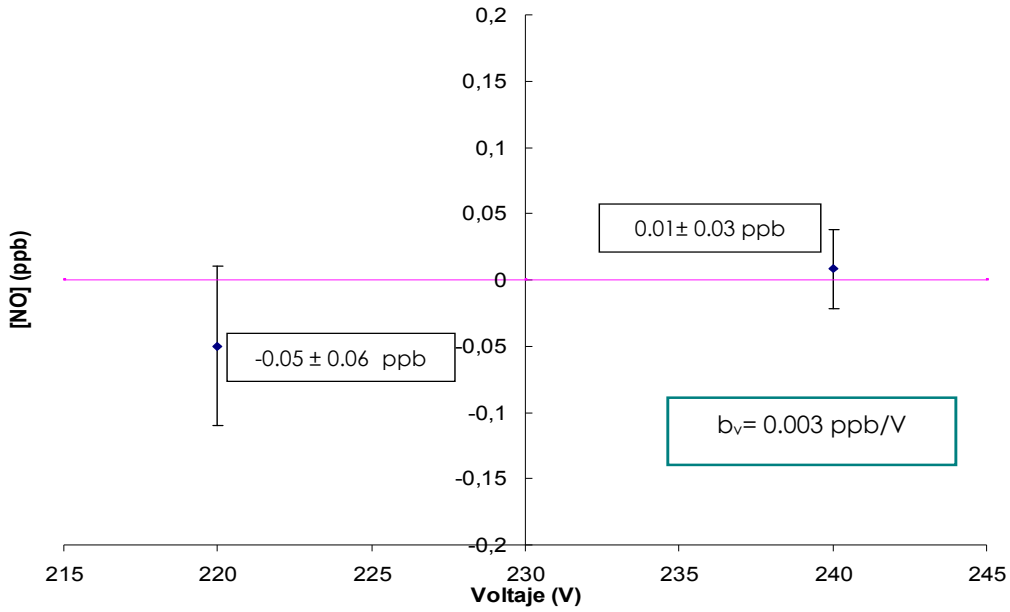


Figura IV.38.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a concentración "cero".

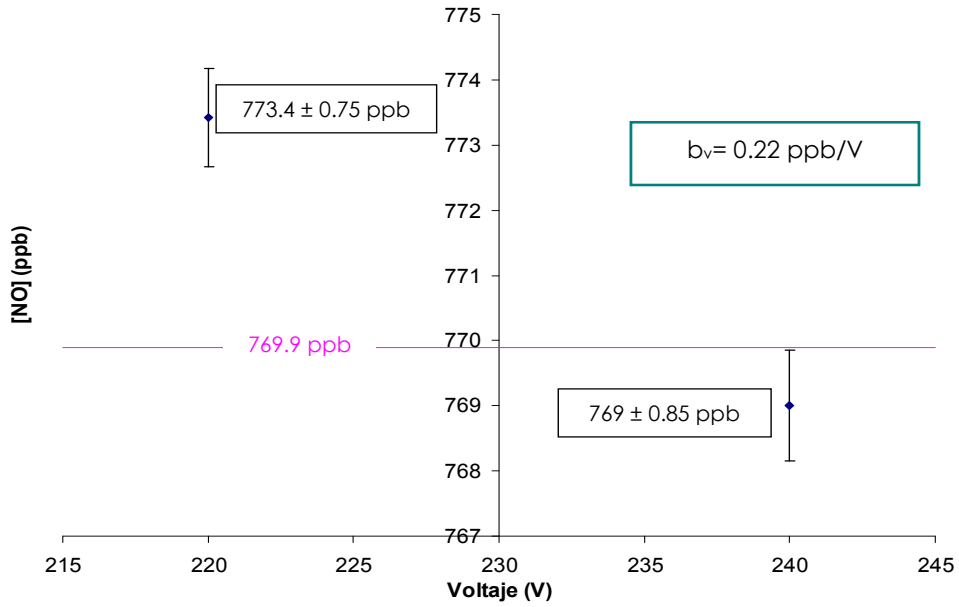


Figura IV.39.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I con 769.9 ppb de NO.

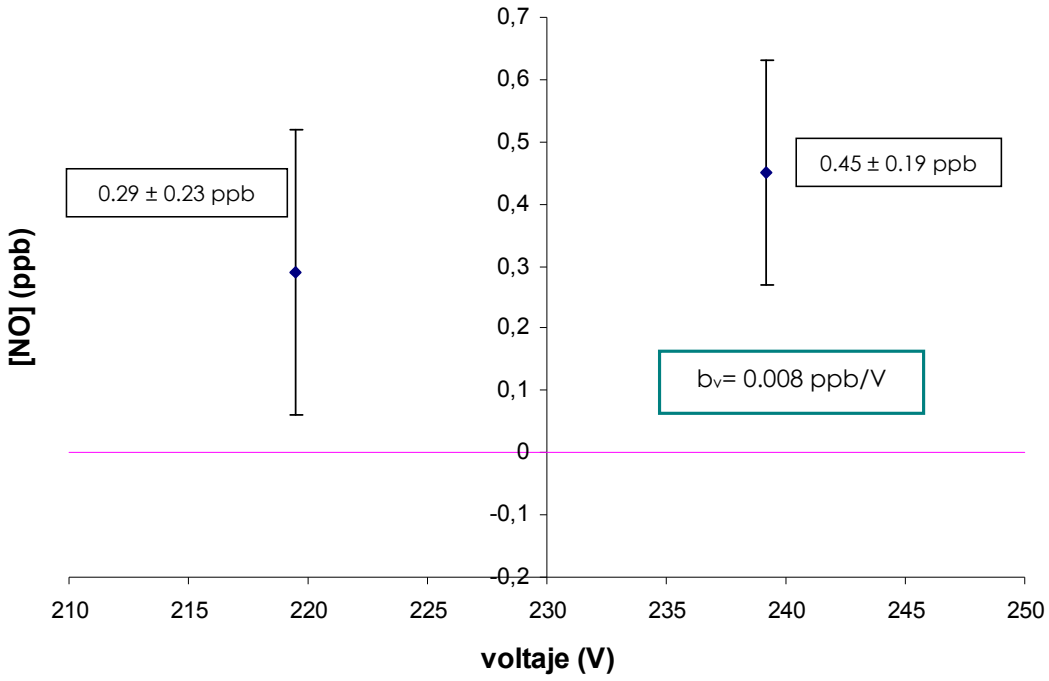


Figura IV.40.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador II a concentración "cero".

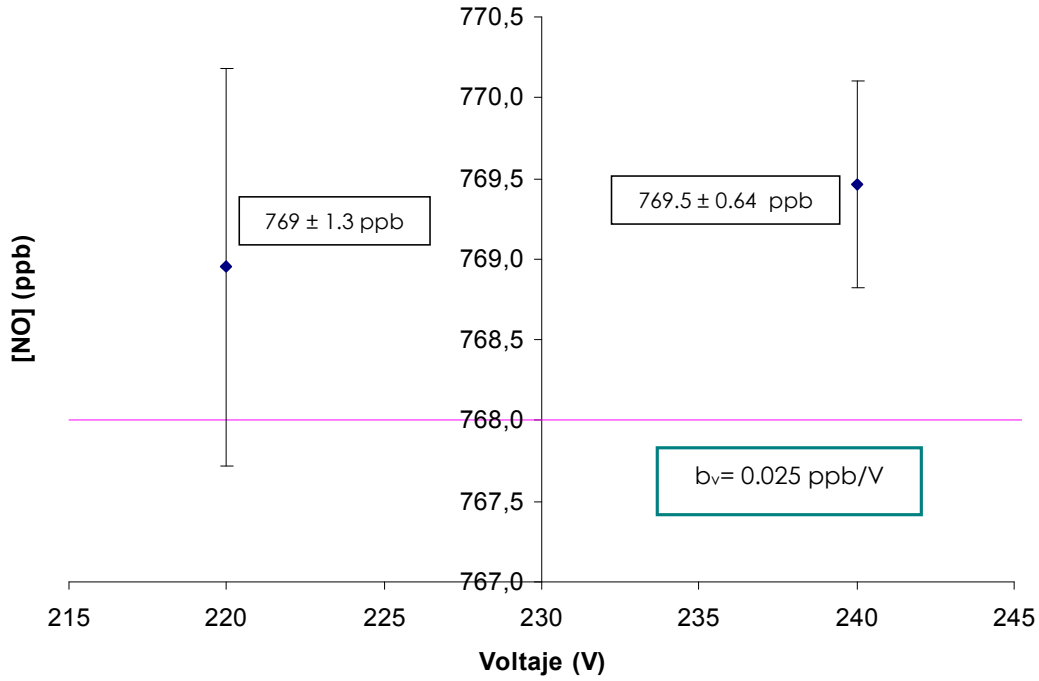


Figura IV.41.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador II a la concentración de 768 ppb de NO.

Como se observa en las Figuras IV.38 a IV.41, ambos analizadores verifican el criterio establecido en la norma. En el caso del Analizador II se puede afirmar que la variación del voltaje de alimentación, dentro del rango ensayado, no provoca ningún efecto sobre las lecturas del mismo, puesto que, tanto para el cero como para la concentración de rango, las variaciones de las lecturas medias obtenidas están dentro de las correspondientes al proceso de medida cuando no varía el voltaje. El Analizador I, por su parte, no presenta variación significativa en el "cero" sin embargo a 769.9 ppb se observa una ligera tendencia descendente al aumentar el voltaje.

El voltaje es una variable crítica de funcionamiento de los fotomultiplicadores. En general, al aumentar el voltaje de alimentación aumenta la ganancia del mismo [Hamamatsu], lo que repercute en que las lecturas sean superiores a las reales. Este hecho contradice lo encontrado en esta prueba. Esto se debe a que los fotomultiplicadores de los analizadores disponen de una alimentación de alto voltaje que generalmente varía entre 500 y 1500 V. El voltaje de alimentación puede ser fijado dentro del rango anterior y permanece constante mediante un sistema de control y estabilización, garantizando la repetibilidad de las medidas independientemente del voltaje de la línea, dentro del rango ensayado.

IV.2.8.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Como en ensayos anteriores, cabe resaltar la conveniencia de **comprobar la respuesta tanto para NO como para NO_2 a concentraciones próximas al valor límite horario**.

Así mismo conviene indicar que **el criterio de aceptabilidad de este ensayo es muy exigente** puesto que, suponiendo una variación en el voltaje de la red de 20 V, la variación total permitida es de 6 ppb lo que supone el 0.8% en la concentración de 770 ppb, que es inferior a las desviaciones máximas habituales indicadas por algunos de los fabricantes de estos equipos.

Por otra parte, se considera conveniente conocer **el comportamiento del equipo ante cortes de energía eléctrica**, puesto que la mayoría de los mismos necesita un periodo mínimo de estabilización antes de proporcionar lecturas fiables.

IV.2.8.4 Resultados de los ensayos propuestos

IV.2.8.4.1 Influencia del voltaje en las lecturas de concentración próximas al valor límite horario para los canales de NO y NO_2.

En las Figuras IV.42 y IV.43 se representan los resultados obtenidos al repetir el ensayo a 105 ppb de NO y NO_2, utilizando el Analizador I.

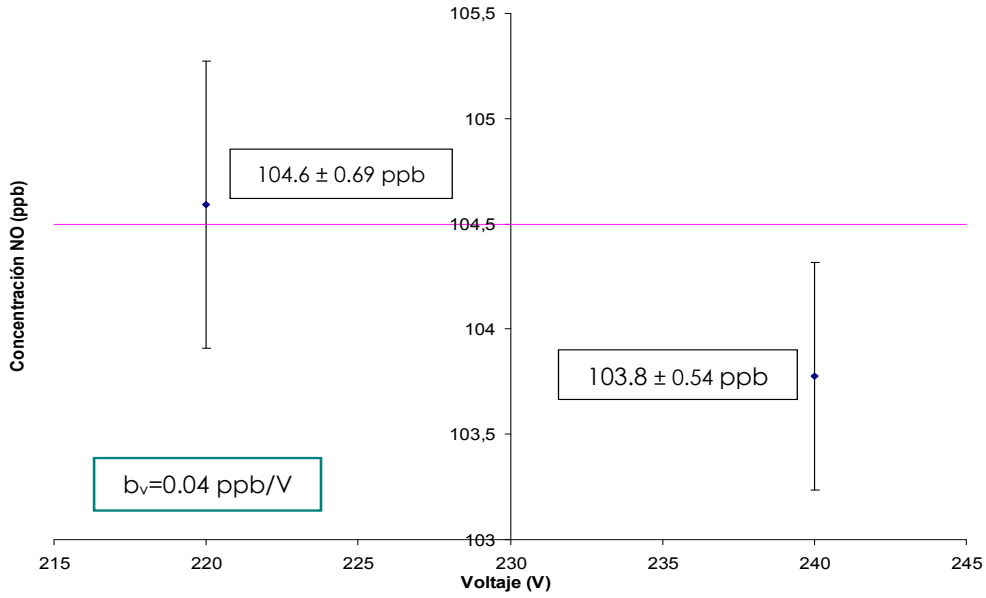


Figura IV.42.- Concentraciones medias de las medidas individuales obtenidas en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a 104.5 ppb de NO.

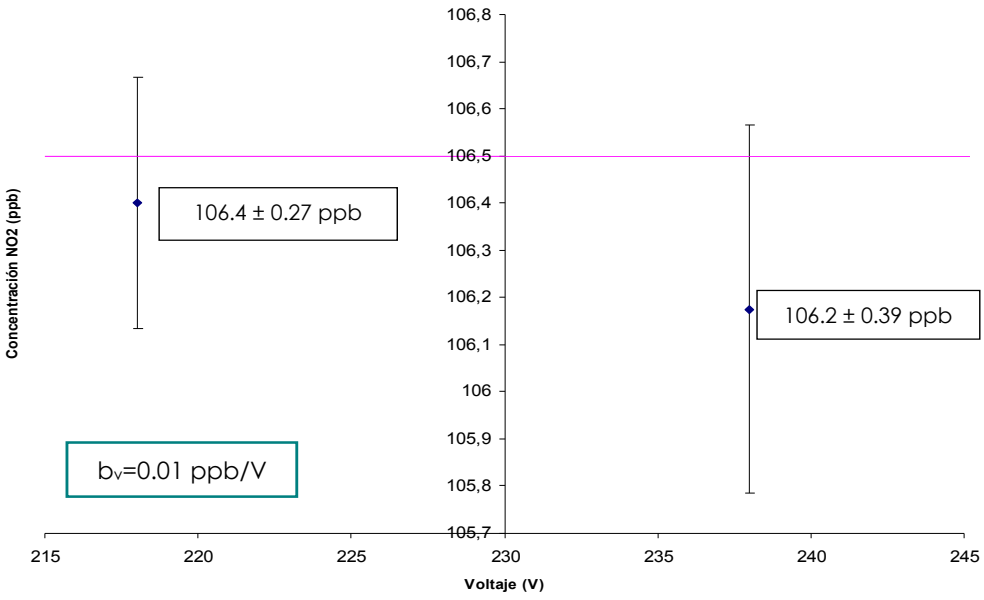


Figura IV.43.- Concentraciones medias de las medidas individuales obtenidas en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a 106.5 ppb de NO_2.

Para poder determinar si la variación producida en las lecturas como consecuencia de los cambios en el voltaje de la línea es o no proporcional a la concentración ensayada (próxima al valor límite horario) se transforman los coeficientes calculados a porcentajes de variación. En la Tabla IV.26 se puede observar, con respecto al canal de NO, que la variación porcentual encontrada a 770 ppb se mantiene constante a 104.5 ppb. En el canal de NO_2 la influencia es aún menor. Cabe señalar, no obstante, que las variaciones son muy pequeñas y que, en la mayoría de los casos, los intervalos de confianza de los datos experimentales obtenidos a diferentes voltajes no son significativamente diferentes a los obtenidos cuando el voltaje se mantiene invariable.

Tabla IV.26.- Coeficientes de sensibilidad al voltaje eléctrico en ppb/V y en %/V.

769.9 ppb de NO		**104.5 ppb de NO**		**106.5 ppb de NO_2**	
b_V (ppb/V)	**b_V (%/V)**	b_V (ppb/V)	**b_V (%/V)**	b_V (ppb/V)	**b_V (%/V)**
0.22	**0.03**	0.04	**0.04**	0.01	**0.01**

IV.2.8.4.2 Comportamiento del Analizador I ante cortes de corriente eléctrica de diversa duración

Se ha sometido al Analizador I a **cortes de energía eléctrica de diferente duración** con el objeto de conocer **el tiempo requerido para dar lecturas estables**, una vez reestablecida la alimentación eléctrica.

En la Figura IV.44 se han representado los perfiles de concentraciones de NO_2 y de NO_x para cortes de diferente duración. En abcisas se representa el tiempo transcurrido una vez que el suministro eléctrico se ha reestablecido. En ordenadas se ha representado la respuesta del equipo como porcentaje de la concentración patrón introducida (105 ppb de NO_2). Se ha señalado también la zona situada entre el ±5% de la concentración patrón aceptándose como lecturas fiables las comprendidas en dicha zona.

En la Figura IV.45 se ha representado, para cada tiempo de corte, en escala logarítmica, el tiempo necesario para que el analizador alcance de nuevo su régimen de trabajo normal. Como se observa, cuando los cortes tienen una duración superior a 62000 segundos (17 horas, aproximadamente) el tiempo necesario para obtener lecturas correctas se estabiliza en unos 25 minutos. Por tanto, es de interés conocer **la duración de los cortes de suministro eléctrico y determinar en laboratorio el comportamiento de los equipos frente a los mismos**,

lo que sirve para que los responsables de la interpretación y difusión de los datos de las estaciones de medida puedan efectuar las depuraciones pertinentes.

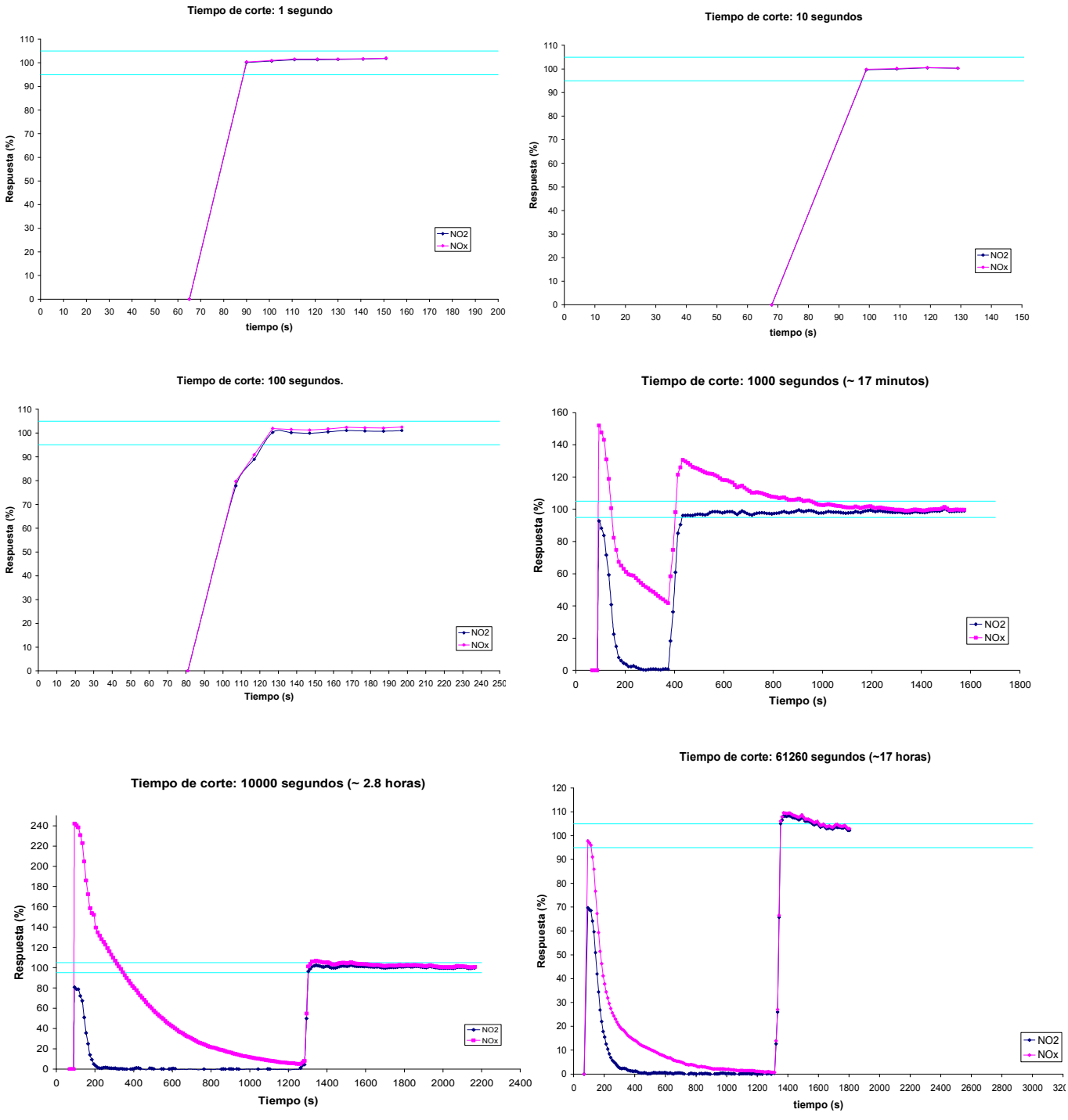


Figura IV.44.- Evolución de las lecturas de NO_2 y NO_x del Analizador I, alimentado con 105 ppb de NO_2, al sufrir cortes de electricidad de distinta duración. El eje de abcisas representa el tiempo transcurrido a partir de la reanudación del suministro eléctrico. Las dos líneas horizontales de color azul delimitan la región de ±5% con respecto a la concentración patrón introducida.

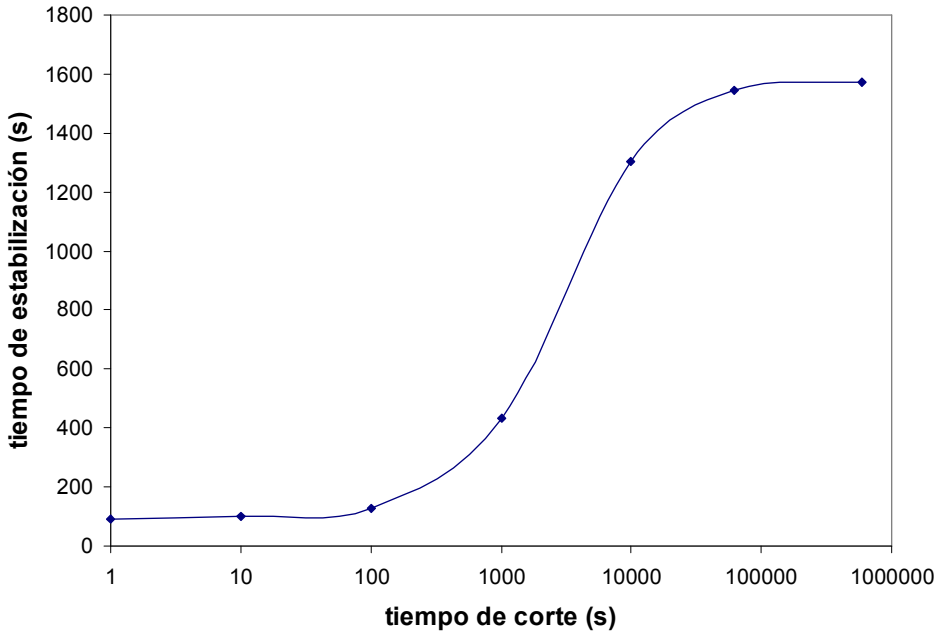


Figura IV.45.- Relación entre el tiempo de estabilización del canal de NO_2 del Analizador I (ordenadas) y el tiempo sin suministro eléctrico (abcisas).

IV.2.9 Interferentes

IV.2.9.1 Definición

La norma UNE EN 14211 define interferente como todo aquel "*componente de la muestra de aire, excluyendo el constituyente medido, que afecta a la señal de salida*" e interferencia como la "*respuesta del analizador a los interferentes*". Estos interferentes pueden provocar una respuesta positiva o negativa, en función del mecanismo que provoca la interferencia.

En la norma se indican los posibles interferentes en la medida de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia y se establece, así mismo, que las interferencias se prueben con aire "cero" y 505 ppb de NO. En la Tabla IV.27 se recogen los compuestos que según la norma pueden ser potencialmente interferentes para este método analítico, junto con las concentraciones de ensayo y los métodos de incorporación a la corriente de aire.

Tabla IV.27.- Gases y vapores establecidos en la norma UNE EN 14211 como potenciales interferentes en la medida de NO por quimiluminiscencia.

INTERFERENTE	CONCENTRACIÓN (ppb)	MÉTODO DE INCORPORACIÓN
H_2O	$19 \cdot 10^6$(*)	Equipo de humidificación
CO_2	$5 \cdot 10^5$	Botella de gas puro a presión
O_3	200	Generador de ozono
NH_3	200	Tubo de permeación

IV.2.9.1.1 Procedimiento operativo

Cada interferente debe ensayarse por separado de acuerdo con la siguiente secuencia:

1. Se calibra el equipo a "cero" y a 505 ppb de NO.
2. Se suministra al equipo una mezcla de aire "cero" y el interferente a evaluar, a la correspondiente concentración indicada en la Tabla IV.27. Se registran tres medidas individuales y se calcula la media aritmética de las mismas, $\overline{C}_{a,z}$.
3. Se suministra al analizador una mezcla de 505 ppb de NO con el contaminante de ensayo a la concentración correspondiente. Se anotan

(*) Esta concentración equivale a una humedad relativa del 80% a 20º C y 101.3 kPa.

tres medidas individuales y se calcula la media aritmética de las mismas, $\overline{C}_{a,cp}$.

IV.2.9.1.2 Ecuaciones y parámetros

Las interferencias provocadas por cada gas o vapor ensayado en las lecturas de cero y del valor límite horario se calculan, con las ecuaciones IV.27 y IV.28, respectivamente.

$$X_{int,z} = \overline{C}_{a,z} \qquad \text{(ec. IV.27)}$$

$$X_{int,ct} = \overline{C}_{a,cp} - C_p \qquad \text{(ec. IV.28)}$$

donde $X_{int,z}$ y $X_{int,ct}$ miden las influencias del interferente en el cero y en la concentración C_p, respectivamente.

IV.2.9.1.3 Criterios de aceptabilidad

En la Tabla IV.28 se indican los criterios de aceptabilidad para cada interferente ensayado, válidos para el ensayo en "cero" y en el valor límite horario.

Tabla IV.28.- Criterios de aceptabilidad para los interferentes señalados en la norma.

GAS o VAPOR	CRITERIO DE ACEPTABILIDAD
H_2O	≤ 5 ppb
CO_2	≤ 5 ppb
O_3	≤ 2 ppb
NH_3	≤ 5 ppb

IV.2.9.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

IV.2.9.2.1 Resultados con vapor de agua

En la Tabla IV.29 se recogen los resultados del ensayo de la interferencia del vapor de agua correspondientes a los Analizadores I y II. En ella se pueden observar las condiciones de temperatura y humedad utilizadas, así como la concentración patrón generada de NO y las lecturas medias obtenidas. A partir

de éstas y de las concentraciones patrón generadas se pueden calcular las correspondientes interferencias.

Tabla IV.29.- Concentraciones patrón generadas y lecturas de los Analizadores I y II en las condiciones de temperatura y presión especificadas.

	Analizador I		Analizador II	
Temperatura (º C)	19.4		21.5	
Humedad (%, mmol/mol)	77.6, 17.8		79.9, 20.2	
Concentración de NO patrón (ppb)	0.0	505	0.0	494.0
Lectura media de NO (ppb)	**0.0**	**480**	**0.21**	**471.6**
Desviación (ppb)	**0.0**	**25**	**0.21**	**22.4**
Desviación (%)	**-**	**5.0**	**-**	**4.5**

Como se observa en la Tabla IV.29, ninguno de los dos analizadores supera este ensayo cuando la concentración utilizada de NO es próxima a 505 ppb. Las lecturas de "cero" no están afectadas por la humedad.

IV.2.9.2.1.1 Comentarios adicionales

La mayor o menor influencia del vapor de agua en los Analizadores depende, además de la cantidad absoluta de humedad en cada ensayo, del tipo de fotomultiplicador que dispone cada analizador.

Los fotomultiplicadores empleados en los Analizadores I y II son de la misma marca comercial, Hamamatsu, sin embargo, los modelos son diferentes, lo que afecta al rango de longitudes de onda, de tal forma que para el Analizador I dicho rango es de 300 a 900 nm, y para el Analizador II de 185 a 850 nm, Figura IV.46. En la Figura IV.47 se han representado estos rangos, en color rojo y azul, respectivamente.

La reacción de quimiluminiscencia emite energía en el rango de 600 a 3000 nm (región sombreada de la Figura IV.47), por lo que las longitudes de onda que no se encuentren en dicho rango –ruido- deben evitarse.

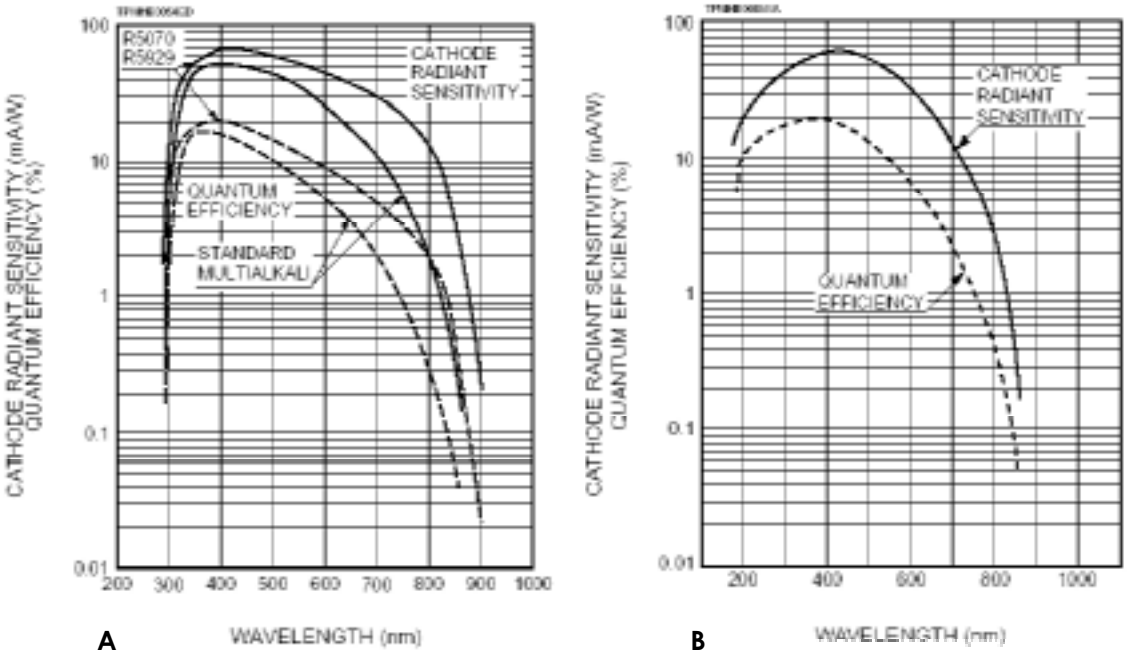


Figura IV.46.- Respuestas espectrales de los fotomultiplicadores de los Analizadores I (A) y II (B).

Como se observa en la Figura IV.47, la interferencia de la humedad en el análisis del óxido nítrico se debe a que la absorción energética del vapor de agua comienza a 750 nm.

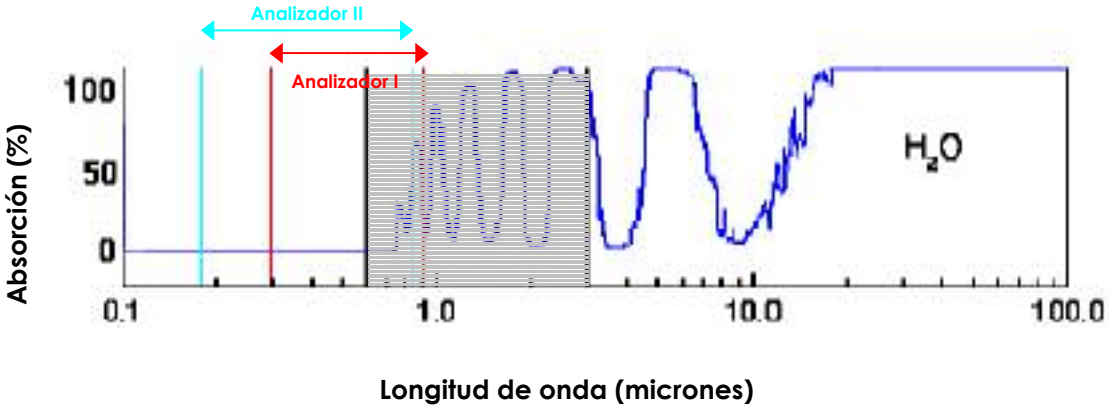


Figura IV.47.- Espectro de absorción del vapor de agua. [Howard, J.N., 1959].

Por consiguiente, el Analizador I resulta afectado en el intervalo desde 750 a 900 nm y el Analizador II desde 750 a 850 nm, lo que justifica que las desviaciones del primero provocadas por el vapor de agua sean algo más patentes.

Para evitar el efecto del vapor de agua sobre las lecturas sería necesario utilizar fotomultiplicadores cuyo rango de longitudes de onda fuese desde 600 a 750 nm. Este intervalo, sin embargo, es muy pequeño y la mayor parte de la radiación generada en la reacción quimiluminiscente no se mediría, por lo que hay que conjugar ambas variables (rango de detección y posibles interferencias) con el fin de llegar a un compromiso entre sensibilidad y exactitud de la medida.

IV.2.9.2.1.2 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Se propone **repetir el ensayo a concentraciones inferiores de NO y, así mismo, evaluar el efecto del vapor de agua sobre las lecturas de NO_2.**

Dado que el vapor de agua siempre está presente en el ambiente, y los analizadores se suelen calibrar, por lo general, en seco, se considera de interés efectuar la corrección de las lecturas, mediante un procedimiento experimental que permita mejorar la exactitud de las medidas.

IV.2.9.2.1.3 Resultados de los ensayos propuestos con vapor de agua

IV.2.9.2.1.3.1 Influencia de la humedad en las lecturas de concentraciones próximas al valor límite para los canales de NO y NO_2.

En la Tabla IV.30 se recogen los resultados obtenidos con el Analizador I al medir NO y NO_2 en concentraciones próximas al valor límite y 80% de humedad relativa.

Tabla IV.30.- Resultados del ensayo de la interferencia del vapor de agua con NO y NO_2 para el Analizador I.

	NO	NO_2
Temperatura (° C)	19.4	19.6
Humedad (%, mmol/mol)	77.6, 17.6	79, 18.1
Concentración patrón(ppb)	105.3	98.2
Lectura media (ppb)	**100.2**	**94.0**
Desviación absoluta (ppb)	**-5.1**	**-4.2**
Desviación (%)	**-4.8%**	**-4.3%**

Como se observa en la Tabla IV.30, las desviaciones obtenidas son similares en ambos canales, tal y como cabría esperar puesto que la interferencia del vapor de agua se produce en la cámara de reacción del NO con el ozono y no en la cámara de reducción.

Este fenómeno ha sido reseñado también por Gerboles et col. (2003), quienes comprobaron que la interferencia debida a la humedad no depende de la relación $[NO_2]/[NO]$ sino únicamente de la concentración total de óxidos de nitrógeno, es decir, afecta de igual modo a las lecturas de NO que a las de NO_2 y no interfiere en el proceso de reducción de este último.

Si se compara la desviación de las lecturas del canal de NO con la desviación obtenida para el Analizador I al realizar el ensayo con 505 ppb, Tabla IV.29, se puede observar que son del mismo orden, aproximadamente del 5%. Estos resultados indican que, para el Analizador I, **la influencia de una misma concentración másica de vapor de agua, en valores relativos, es independiente de la concentración de NO_x**. Conviene resaltar que para concentraciones de NO o NO_2 próximas a 100 ppb la desviación debida al vapor de agua, en valor absoluto, está en el límite del criterio, pero para la concentración de NO indicada en la norma (500 ppb) se sobrepasa del orden de 4 a 5 veces.

IV.2.9.2.1.3.2 Procedimiento de corrección de las lecturas debido al efecto de la humedad de las muestras

Para conocer la influencia de la humedad se ha seguido la secuencia operativa siguiente con el Analizador I:

1. El analizador se ha calibrado a presión atmosférica normal y a 20° C de temperatura con 250 ppb de NO seco.

2. Las humedades absolutas ensayadas han estado comprendidas entre 0 y 11.54 g/kg de aire seco.

3. Para cada humedad se han utilizado varias concentraciones patrón de NO en el rango de 0 a 250 ppb.

Los resultados se recogen en la Figura IV.48. Las respectivas rectas de regresión se han hecho pasar por el origen de coordenadas.

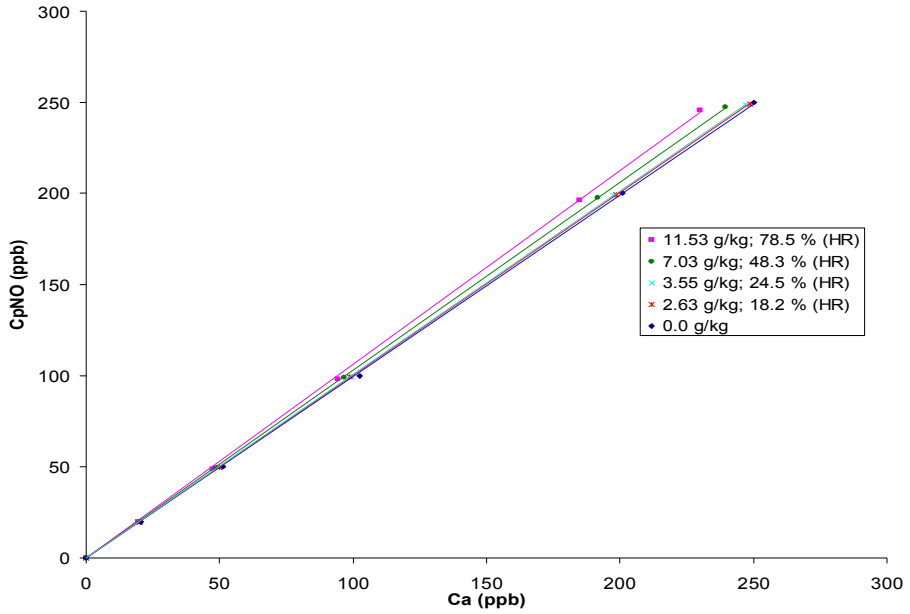


Figura IV.48.- Relaciones C_{PNO} frente a C_a para el Analizador I en función de diferentes humedades absolutas.

Tabla IV.31.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_a a las humedades absolutas ensayadas.

Humedad absoluta (g/kg)	Humedad relativa (%)	Pendiente
0.0	0.0	0.9959 (0.9999)
2.63	18.2	1.0027 (1.000)
3.55	24.5	1.0062 (1.000)
7.03	48.3	1.0303 (1.000)
11.53	78.5	1.0635 (0.9998)

Los valores entre paréntesis corresponden a los coeficientes de regresión

Las variaciones observadas en las pendientes de las rectas que relacionan C_{PNO} frente a C_a indican que conforme aumenta el contenido de humedad absoluta también aumentan las desviaciones producidas en las lecturas. En la Figura IV.49 se relaciona el valor de la pendiente de cada recta con el contenido de humedad absoluta.

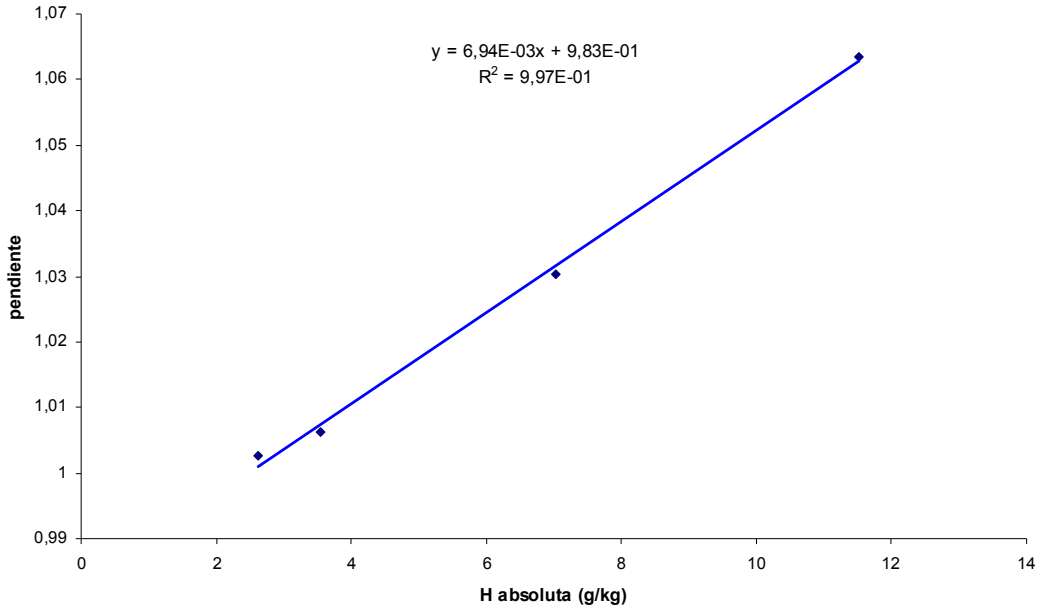


Figura IV.49.- Relación entre la pendiente de la recta que relaciona C_{PNO} frente a C_a y la humedad absoluta de la muestra.

Observando la Figura IV.49 se puede afirmar, para el Analizador I, que a partir de humedades absolutas superiores a 2.63 g/kg (lo que equivale a una humedad relativa del 18% a 20º C, aproximadamente) la relación de las pendientes de las rectas que relacionan C_{PNO} frente a C_a con el contenido de humedad es lineal.

Este comportamiento permite estimar C_{pNO} a partir de C_a y la humedad de la muestra, W, en g/kg, mediante la ecuación IV.29.

$$C^{*}_{P_{NO}} = \left(6.94{\cdot}10^{-3} W + 0.983\right) C_a \qquad \text{(ec. IV.29)}$$

Dado que la ecuación IV.29 se ha obtenido a partir de varios ajustes experimentales, conviene conocer las desviaciones de las lecturas del Analizador I respecto a los patrones introducidos. En este sentido, la Tabla IV.32 informa sobre:

1. Las desviaciones obtenidas al utilizar las lecturas directas del analizador, D (%).

2. Las desviaciones obtenidas si las lecturas del analizador del punto 1 anterior se corrigen con la ecuación IV.29.

Tabla IV.32.- Desviaciones de las concentraciones de NO leídas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{PNO}, debidas a la humedad. D (%) son las desviaciones de las lecturas directas, C_a. D^* (%) son las desviaciones de las lecturas corregidas, C^*_{pNO}.

Humedad absoluta (g/kg)	C_{pNO} (ppb)	C_a (ppb)	C^*_{pNO} (ppb)	D (%)	D^*(%)
0.0	250.0	250.0			
	200.0	200.8			
	100.0	102.4			
	50.0	51.1			
	20.0	20.6			
	0.0	-0.1			
2.63	249.2	248.8	249.0	-0.2	-0.1
	199.1	198.4	198.7	-0.4	-0.2
	99.6	98.9	99.0	-0.7	-0.6
	49.8	49.9	50.0	0.3	0.5
	19.9	20.2	20.2	1.3	1.4
	0.0	-0.1	-0.1		
3.55	248.7	246.9	248.7	-0.7	0.0
	199.0	197.5	198.9	-0.7	0.0
	99.5	99.5	100.2	0.1	0.8
	49.7	49.9	50.3	0.4	1.2
	19.9	20.2	20.4	1.8	2.6
	0.0	-0.1	-0.1		
7.03	247.2	239.6	247.2	-3.1	0.0
	197.8	191.8	197.9	-3.0	0.0
	98.9	96.8	100.0	-2.1	1.1
	49.5	48.5	50.0	-2.0	1.1
	19.9	19.8	20.5	-0.4	2.7
	0.0	-0.1	-0.1		
11.53	245.8	230.0	244.5	-6.4	-0.5
	196.5	184.7	196.3	-6.0	-0.1
	98.2	94.3	100.3	-4.0	2.1
	49.1	47.5	50.4	-3.2	2.8
	19.6	19.5	20.8	-0.6	5.7
	0.0	-0.1	-0.1		

Como se observa en la Tabla IV.32, la influencia de la humedad sobre las lecturas de los analizadores no es tan patente como la de otros parámetros estudiados, por ejemplo, la presión, produciéndose desviaciones de hasta el 6% como máximo (en las condiciones del ensayo).

La aplicación de la corrección propuesta no resulta ventajosa en varias situaciones, especialmente cuando la humedad es elevada y la concentración medida es pequeña. Esto se explica mediante el *efecto de apagado*, íntimamente relacionado con el rango de calibración.

Al calibrar a una concentración elevada se cometen desviaciones de signo positivo a concentraciones pequeñas. El efecto del vapor de agua es precisamente apantallar parte de la radiación de modo que las lecturas de los analizadores son inferiores a las esperadas. Ambos efectos de signo opuesto se

compensan cuando no se aplican correcciones lo que implica que las lecturas no lleven aparejadas importantes desviaciones. Al aplicar la corrección propuesta se corrige el efecto de la humedad pero no el de apagado, del orden del 5% a bajas concentraciones.

Por todo lo anterior **se recomienda aplicar correcciones en las lecturas por efecto del vapor de agua para concentraciones del orden de 100 ppb y superiores** puesto que en concentraciones inferiores el procedimiento podría ser contraproducente mientras no se apliquen las correspondientes correcciones por *efecto de apagado*. No obstante conviene realizar otras pruebas en un rango mayor de temperatura (de 0 a 40º C) y, para cada una de ellas, a varias humedades.

IV.2.9.2.2 Resultados con dióxido de carbono

En la Tabla IV.33 se recogen los resultados obtenidos al medir aire "cero" y aire conteniendo 505 ppb de NO y 500 ppm de CO_2, así como la desviación producida. Como se observa, ambos analizadores verifican este criterio de funcionamiento.

Tabla IV.33.- Resultados del ensayo de la interferencia de CO_2 en las lecturas de "cero" y rango de NO.

	Analizador I		Analizador II	
Concentración de NO patrón (ppb)	0.0	500	0.0	514.2
Concentración de CO_2 (ppm)	500	500	500	500
Lectura media de NO (ppb)	**0.0**	**502**	**0.16**	**514.0**
Desviación absoluta (ppb)	$X_{CO_2,z}$	$X_{CO_2,ct}$	$X_{CO_2,z}$	$X_{CO_2,ct}$
	0.0	**2**	**0.16**	**-0.2**

IV.2.9.2.2.1 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

El ensayo propuesto con dióxido de carbono está planteado adecuadamente puesto que se trata de una especie que, a priori, podría presentar interferencias pero que, mediante la elección de un fotomultiplicador adecuado pueden ser fácilmente eliminadas.

El dióxido de carbono es un gas que absorbe radiación en el infrarrojo a partir de 2000 nm, coincidiendo en parte con el espectro de emisión de la

radiación de desactivación del NO_2^* -zona sombreada de la Figura IV.50- pero, como se comentó anteriormente, los fotomultiplicadores utilizados operan en rangos cuyos límites superiores no alcanzan más de 900 nm.

De acuerdo con lo anterior, es previsible que el proceso de medida de NO_2 no esté afectado tampoco por la presencia de dióxido de carbono, aunque es conveniente confirmarlo, dado que el proceso de reducción del NO_2 podría verse afectado por la presencia de aquél.

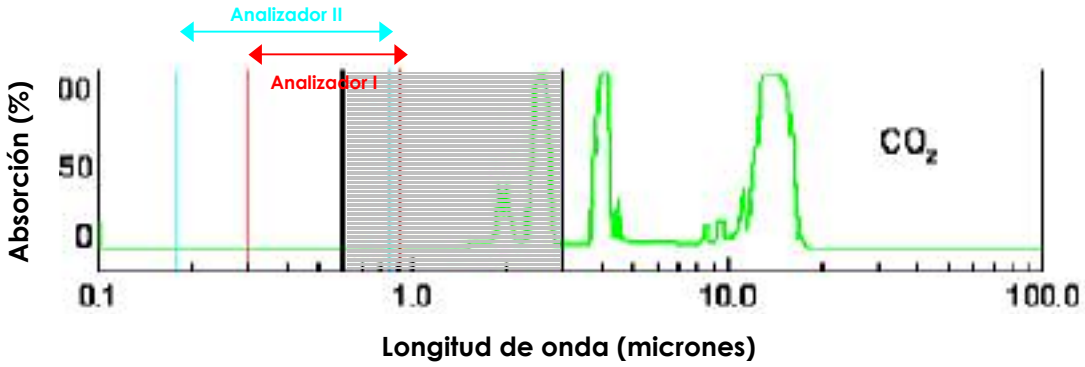


Figura IV.50.- Espectro de absorción del dióxido de carbono. [Howard, J.N., 1959].

IV.2.9.2.2.2 Resultados de los ensayos propuestos

En la Tabla IV.34 se incluyen los resultados obtenidos para una mezcla de 177 ppb de NO_2 y 530 ppm de CO_2 en aire, no observándose interferencias significativas del CO_2 sobre las medidas de dióxido de nitrógeno.

Tabla IV.34.- Resultados del ensayo de la interferencia del CO_2 sobre el canal de NO_2.

Concentración de NO_2 patrón (ppb)	**177**
Concentración de CO_2 (ppm)	**530**
Lectura media de NO_2 (ppb)	**179**
$X_{CO_2,ct}$ (ppb)	**2**

IV.2.9.2.3 Resultados con ozono

En las Tablas IV.35 y IV.36 se indican los resultados obtenidos al realizar el ensayo de la interferencia del ozono, tal y como se especifica en la norma UNE EN 14211. Para ello se registran las lecturas de los equipos cuando se les introduce aire "cero" con 200 ppb de ozono y aire "cero" con, aproximadamente, 505 ppb de NO y 200 ppb de ozono.

Tabla IV.35.- Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO y NO_2 con el Analizador I.

	Analizador I			
Concentración de NO patrón (ppb)	0		505	
Concentración de O_3 (ppb)	214		214	
Especie	[NO]	[NO_2]	[NO]	[NO_2]
Lectura media (ppb)	**0.0**	**0.0**	**283**	**220**

Tabla IV.36.- Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO y NO_2 con el Analizador II.

	Analizador II			
Concentración de NO patrón (ppb)	0		505	
Concentración de O_3 (ppb)	214		214	
Especie	[NO]	[NO_2]	[NO]	[NO_2]
Lectura media (ppb)	**-1.48**	**0.0**	**284.5**	**219.5**

Utilizando los datos de las Tablas anteriores y las ecuaciones IV.27 y IV.28 se calcula la interferencia del ozono en cada ensayo, indicada en la Tabla IV.37.

Tabla IV.37.- Parámetros de interferencia del ozono para los Analizadores I y II.

	$X_{O3,z}$	$X_{O3,ct}$
Analizador I	0.0 ppb	**-222 ppb**
Analizador II	-1.48 ppb	**-220.5 ppb**

Teniendo en cuenta estrictamente el criterio de aceptabilidad de la norma ningún analizador lo verifica.

IV.2.9.2.3.1 Estudio crítico del ensayo con ozono y propuestas de modificaciones

Conviene comentar en detalle el ensayo propuesto por la norma UNE EN 14211 para determinar la interferencia del ozono sobre las lecturas de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia.

En primer lugar, se advierte que el ensayo se ha realizado, al igual que en ocasiones anteriores, con NO, con la dificultad añadida en este caso de que **el ozono y el óxido nítrico reaccionan entre sí, en condiciones habituales, para dar**

dióxido de nitrógeno, que como es sabido, es el principio de funcionamiento de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia. Este hecho justifica el descenso tan importante en las lecturas de NO al introducir ozono**. Es decir, no se trata de una interferencia del proceso de medida sino que es el resultado de la reacción:**

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

consumiéndose, aproximadamente, los mismos moles de NO que de ozono, generando los equivalentes de NO_2. Por lo tanto, se puede afirmar que **el ozono no es un interferente** en la medida de NO y no tiene sentido que la norma lo considere como tal.

Si acaso, el estudio debería orientarse, a determinar si existe **interferencia del ozono en las lecturas de NO_2,** puesto que es la especie regulada en la legislación y, a priori, no reacciona con el ozono.

IV.2.9.2.3.2 Resultados de los ensayos propuestos

Se han realizado ensayos de interferencia de ozono (a 51 y 104 ppb) sobre la especie NO_2 a 140 ppb. Los resultados se recogen en la Tabla IV.38.

Tabla IV.38.-Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO_2 con el Analizador I

	Analizador I			
Concentración de NO_2 patrón (ppb)	0.0	0.0	139.8	139.8
Concentración de O_3 (ppb)	51.2	104	51.2	104
Lectura media de NO_2 (ppb)	0.2	0.2	141.0	140.8
Desviación absoluta (ppb)	**0.2**	**0.2**	**1.2**	**1.0**

Como se observa en la Tabla IV.38, el ozono no interfiere significativamente en las lecturas de NO_2. La justificación más probable es que el ozono se reduce a oxígeno en la cámara de reducción y deja de ser una especie activa sobre el NO formado.

IV.2.9.2.4 Resultados con amoniaco

La concentración utilizada de esta especie es, aproximadamente, 200 ppb y se estudia su influencia en la medida de aire "cero" y de 505 ppb de NO. En las Tablas IV.39 y IV.40 se recogen las lecturas medias proporcionadas por los Analizadores I y II, respectivamente, así como el resto de concentraciones de las especies que intervienen en el ensayo. En la Tabla IV.41 se indican las interferencias calculadas, de acuerdo con las ecuaciones IV.27 y IV.28.

Tabla IV.39.- Resultados obtenidos en el ensayo de la interferencia del amoniaco con el Analizador I.

	Analizador I			
Concentración de NO patrón (ppb)	0		494	
Concentración de amoniaco (ppb)	200		200	
Especie	**[NO]**	**[NO_2]**	**[NO]**	**[NO_2]**
Lecturas medias (ppb)	0.2	22.6	495	15.6

Tabla IV.40.- Resultados obtenidos en el ensayo de la interferencia del amoniaco con el Analizador II.

	Analizador II			
Concentración de NO patrón (ppb)	0		508.4	
Concentración de amoniaco (ppb)	200		200	
Especie	**[NO]**	**[NO_2]**	**[NO]**	**[NO_2]**
Lecturas medias (ppb)	-1.48	0.0	508.7	0.0

Tabla IV.41.- Magnitud de las interferencias calculadas con amoniaco para los analizadores I y II.

	$X_{NH3,z}$	$X_{NH3,ct}$
Analizador I	0.2 ppb	1 ppb
Analizador II	-1.48 ppb	0.3 ppb

Como se puede observar en la Tabla IV.41, ambos analizadores cumplen con el criterio especificado en la norma para la interferencia del amoniaco, dado que no afecta a la concentración de NO.

IV.2.9.2.4.1 Estudio crítico del ensayo con amoniaco

En primer lugar, hay que destacar que el ensayo no se plantea para NO_2 y, aún realizándose para NO, no se tiene en cuenta qué ocurre con las lecturas

del canal de NO_2, aspecto relevante en el estudio de la interferencia del amoniaco.

Como se observa en la Tabla IV.39, el amoniaco, tanto para el nivel de cero como para 494 ppb, produce en el Analizador I una señal positiva en el canal de NO_2, cuando lo esperable sería no detectar esta última especie. Esto se debe a que parte del amoniaco se oxida a NO en el convertidor, tal y como lo preconizan otros estudios (USEPA, 1975; Mathews, 1977). Se trata, pues, de otra debilidad de la norma ya que el Analizador I cumpliría con esta característica de funcionamiento para el NO, pero no detecta la interferencia significativa respecto a la medida de NO_2.

Por el contrario el analizador II no presenta interferencias con el amoniaco, al utilizar un catalizador de reducción del NO_2 diferente al del Analizador I.

El amoniaco no se encuentra habitualmente en ambientes generales sino en ámbitos industriales específicos por lo que su interferencia, si la hay, no es crítica. La formación esporádica de esta especie daría origen a una persistencia (vida media) temporal en aire muy pequeña, dada su elevada capacidad reactiva con otros componentes (de carácter ácido) del aire y el suelo, o su absorción en agua. No obstante se debe mantener esta prueba, ampliándola con la evaluación del canal de NO_2.

IV.2.10 Ensayo del promedio

IV.2.10.1 Definición

Según la norma UNE-EN 14211, "*el ensayo del promedio da una medida de la incertidumbre en los valores promediados causada por las variaciones de la concentración a corto plazo en el aire muestreado* ***inferior a la escala de tiempo del proceso de medida del analizador***". La definición resulta confusa, tal y como se comenta posteriormente.

IV.2.10.1.1 Procedimiento operativo

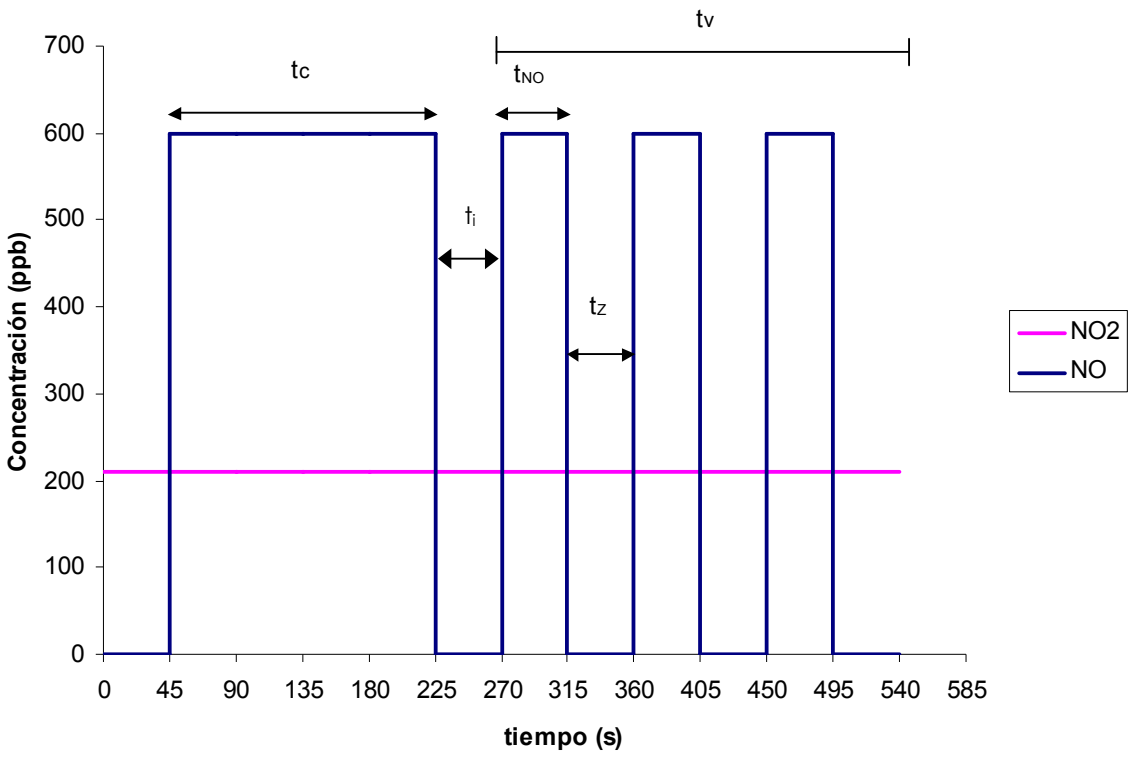


Figura IV.51.- Esquema de los perfiles de concentraciones de NO (azul) y NO_2 (rojo) a suministrar a los analizadores en el ensayo de promedio

Los perfiles de concentraciones a los que se somete al analizador están representados en la Figura IV.51.

La secuencia operativa para el desarrollo de este ensayo es la siguiente:

1. El equipo se calibra a cero, a 210 ppb de NO_2 y a 600 ppb de NO.

2. Se suministra al analizador una concentración de NO_2 próxima a 210 ppb que permanece constante durante el ensayo (perfil rojo de la Figura IV.51).

3. Simultáneamente a lo anterior, se introduce al analizador 600 ppb de NO durante, al menos, dieciséis veces el tiempo de respuesta del equipo, t_c.

4. Una vez transcurrido el tiempo anterior, se proporciona al analizador una concentración cíclica de NO de cero a 600 ppb, ver Figura IV.51. El primer cambio de 0 a 600 ppb, *debe tener una duración inferior al tiempo de respuesta del analizador sometido a ensayo*. La duración de los "semiciclos" posteriores, t_z y $t_{NO,}$ debe ser 45 segundos. El tiempo total de las concentraciones cíclicas (t_v) debe ser, al menos, dieciséis veces el tiempo de respuesta del analizador y contener un mínimo de tres pares completos t_z y t_{NO}.

IV.2.10.1.2 Ecuaciones y parámetros

El *efecto del promedio*, X_{av}, se calcula a partir de la ecuación IV.30:

$$X_{av} = \frac{\overline{C}_{a,cte} - 2\overline{C}_{a,var}}{\overline{C}_{a,cte}} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.30)}$$

donde $\overline{C}_{a,cte}$ es la media de, al menos, cuatro *medidas independientes* durante el tiempo t_c, de concentración constante, y $\overline{C}_{a,var}$ **es la media de, al menos, cuatro *medidas independientes* durante el tiempo t_v, de concentración variable**. Cabe recordar que ***medida independiente*** es "*aquella medida individual que no está influenciada por otra medida individual previa,* ***obtenida mediante la separación de ésta por, al menos, cuatro veces el tiempo de respuesta***" y que *medida individual es* la "*medida promediada en un periodo de tiempo igual al tiempo de respuesta del analizador*".

IV.2.10.1.3 Criterio de aceptabilidad

El efecto del promedio, X_{av}, no debe ser superior al 7%.

IV.2.10.2 Resultados del ensayo

En las Figuras IV.52 y IV.53 se muestran los perfiles de NO obtenidos con los Analizadores I y II al someterlos a la secuencia de concentraciones representada en la Figura IV.51. Se han omitido las lecturas de NO_2 para facilitar la visualización de los perfiles cíclicos de NO. Cabe destacar que los perfiles representados se han efectuado con las **lecturas directas** proporcionadas por los analizadores, sin embargo, para aplicar la ecuación IV.30 es necesario obtener *medidas independientes*. Las medidas independientes utilizadas para obtener el parámetro X_{av} se recogen en la Tabla IV.42, para ambos Analizadores.

Tabla IV.42.- Medidas independientes utilizadas para el cálculo de X_{av}.

ANALIZADOR I		**ANALIZADOR II**	
MEDIDAS INDEPENDIENTES (ppb)		**MEDIDAS INDEPENDIENTES (ppb)**	
Periodo de concentración constante de NO	Periodo de concentración variable de NO	Periodo de concentración constante de NO	Periodo de concentración variable de NO
602	80	614.1	281.9
601	600	613.5	311.6
597	80	613.7	315.1
604	352	612.8	290.1
$\overline{C}_{a,cte}$ = 601	$\overline{C}_{a,var}$ = 278	$\overline{C}_{a,cte}$ = 613.5	$\overline{C}_{a,var}$ = 299.7
X_{av}= 7.48 %		X_{av}= 2.30 %	

Los resultados obtenidos son paradójicos dado que, según los datos de la Tabla IV.42, el Analizador I no supera este ensayo y, por el contrario, sí lo hace el Analizador II. Sin embargo, comparando las Figuras IV.52 y IV.53 se comprueba que el primer Analizador reproduce más fielmente que el segundo los cambios de concentración reales, puesto que su tiempo de respuesta es más pequeño e inferior a 45 segundos, lo que le permite alcanzar las concentraciones máxima y mínima suministradas; por el contrario, el tiempo de respuesta del Analizador II es superior a 45 segundos y nunca alcanza los extremos del intervalo de variación de concentración. En el apartado IV.2.10.3 se comenta con más detalle este hecho.

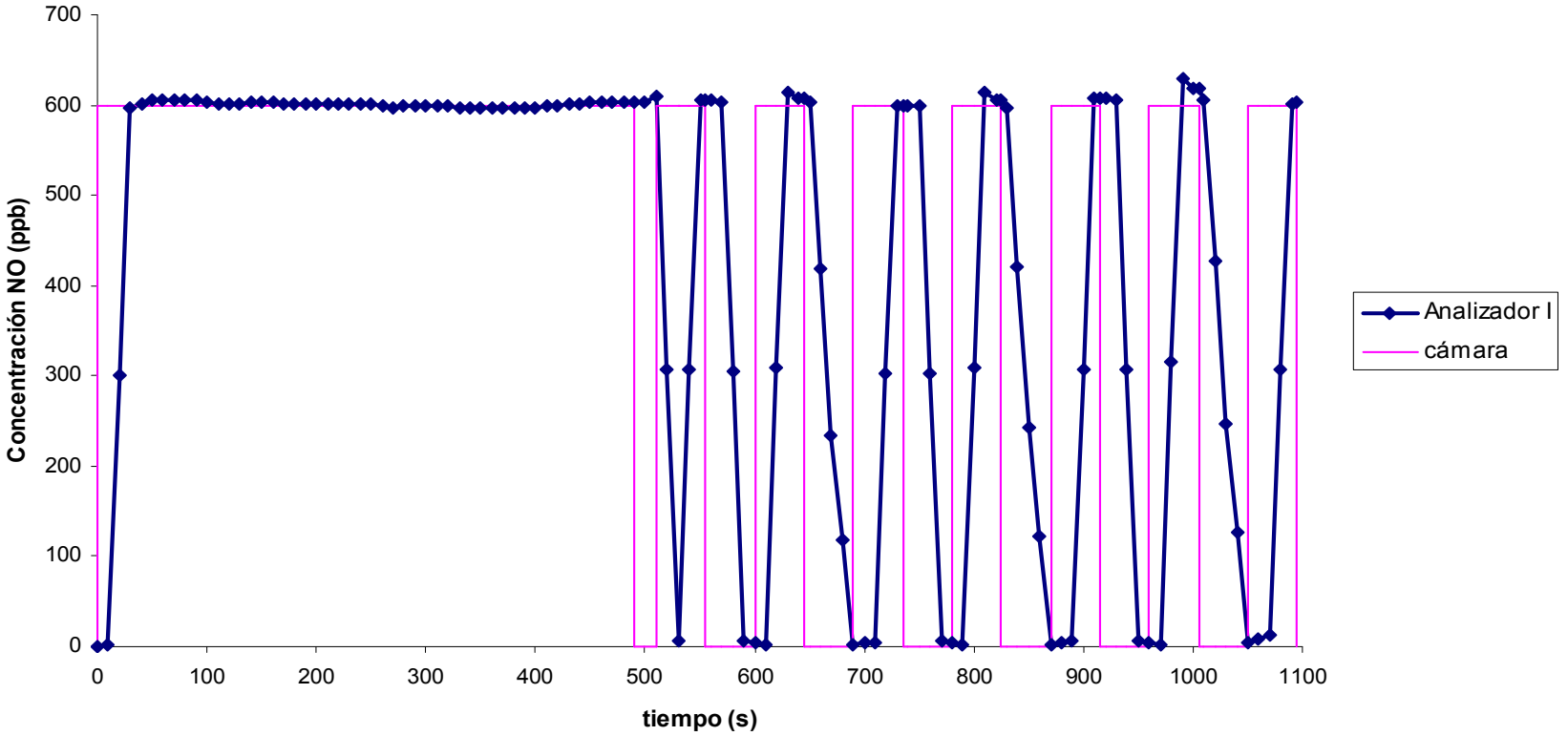


Figura IV.52.- Ensayo de promedio para el Analizador I. En rojo: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: Lecturas de NO y perfil del analizador.

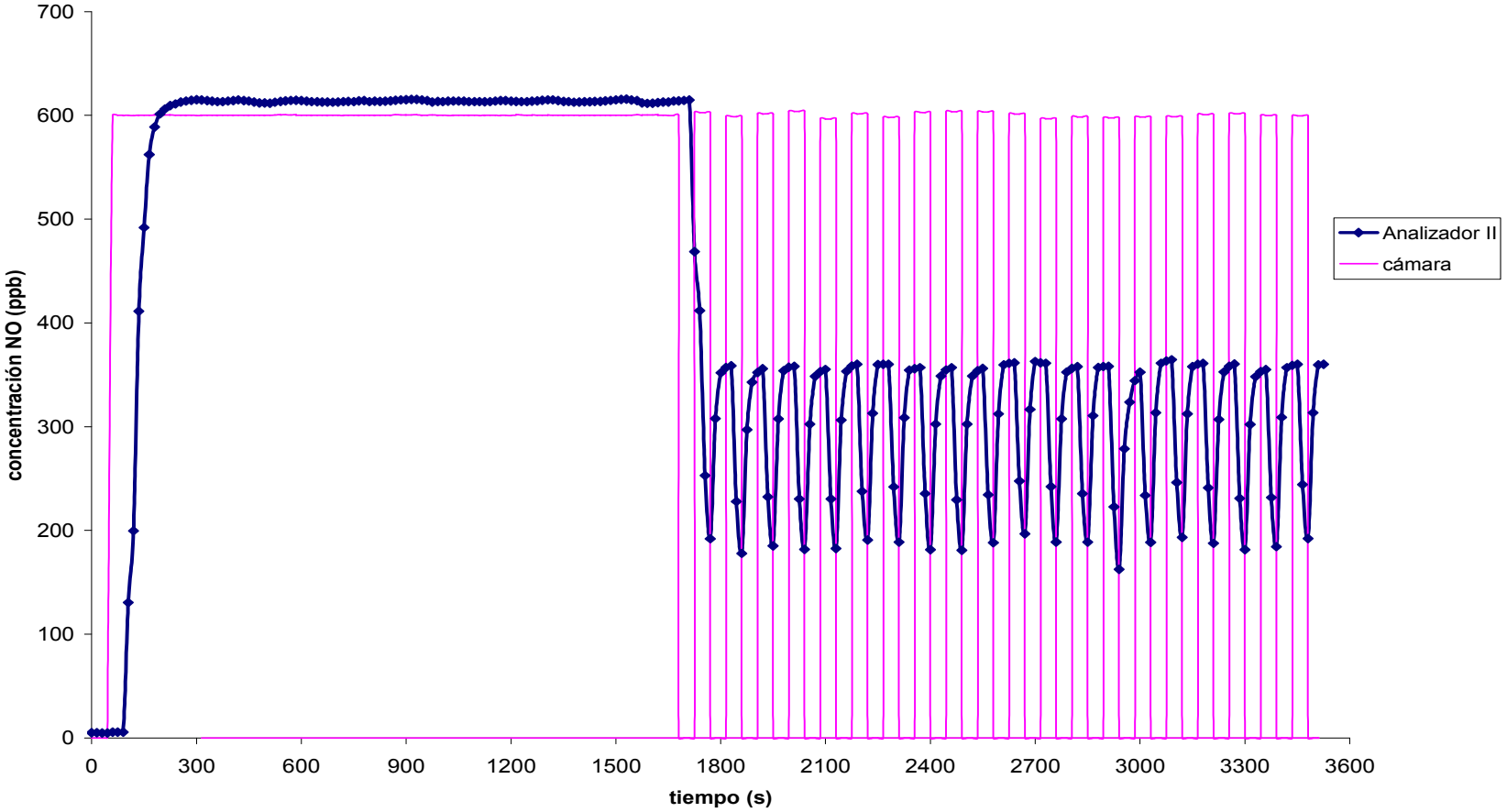


Figura IV.53.- Ensayo de promedio para el Analizador II. En rojo: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: Lecturas de NO y perfil del analizador

IV.2.10.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

IV.2.10.3.1 Sobre la definición

La definición de la prueba es confusa, en particular la última parte, señalada en negrita en el apartado IV.2.10.1, en la que se indica que *las variaciones de concentración en el aire muestreado se producen en una escala de tiempo inferior a la del proceso de medida del analizador*, puesto que la norma no define el concepto de "*escala de tiempo del proceso de medida*".

La lectura de la norma puede hacer pensar que la "*escala de tiempo del proceso de medida*" es la duración de cada ciclo de medida, esto es, el tiempo necesario para proporcionar una lectura de NO o NO_x que, por lo general, suelen coincidir. Para el caso del Analizador I, el periodo mínimo entre dos lecturas consecutivas es de 10 segundos mientras que para el Analizador II la duración es 15 segundos, por lo cual las variaciones de concentración provocadas cada 45 segundos (especificadas en la norma) no tienen una duración inferior a la del proceso de medida, así concebido, de los dos analizadores y, presumiblemente, de ninguno de los actualmente utilizados para la medición de NO_x en el aire ambiente.

Este hecho hace pensar que tal vez la norma no se refiere a la duración del proceso de medida sino a lo que denomina "tiempo de respuesta", en cuyo caso, dado que el Analizador I tiene un tiempo de respuesta inferior a 45 segundos (como se ha constatado en el apartado IV.2.12) tampoco tiene sentido establecer el límite de 45 segundos.

Estas ambigüedades hacen necesaria una **revisión formal de la redacción de este ensayo** para su mejor compresión.

IV.2.10.3.2 Sobre el procedimiento operativo

El procedimiento operativo es ambiguo y poco preciso en los siguientes aspectos:

- El procedimiento para seleccionar las concentraciones con las que se determina $\overline{C}_{a,var}$ puede dar lugar a resultados diferentes para el mismo analizador en un mismo ensayo. Reiterando las definiciones establecidas en la norma UNE EN 14211 de *medida independiente* como "*aquella*

medida individual que no está influenciada por otra medida individual previa, obtenida mediante la separación de ésta por, al menos, cuatro veces el tiempo de respuesta" y de *medida individual* como la "*medida promediada en un periodo de tiempo igual al tiempo de respuesta del analizador*", queda sin determinar en qué instantes se toman las medidas independientes para calcular $\overline{C}_{a,var}$. Dichos instantes influyen decisivamente en el resultado final del parámetro a calcular.

Además, puede ocurrir que no se obtengan cuatro medidas independientes en los máximos y mínimos de concentración dado que éstas dependen del momento en el que se comience la toma de datos para obtener medidas individuales. Además, si el analizador tiene un tiempo de respuesta superior a 45 segundos no llegará, en ningún momento, a alcanzar los valores de consigna de cero y alta concentración. En estos casos, realizar una media de las lecturas de concentración (para obtener medidas individuales) amortiguará los valores máximos y mínimos alcanzados por el analizador en cada ciclo, lo que puede afectar significativamente al resultado final de la prueba.

Debido a todo lo anterior, el Analizador I, cuya respuesta es bastante buena en este ensayo, no cumple con el criterio de aceptación. Sin embargo, si se realiza la media aritmética de las lecturas obtenidas sí lo cumple. Se propone, por tanto, **calcular $\overline{C}_{a,var}$ con la media de todas las lecturas de los analizadores** durante t_v y **utilizar** los términos ***medida individual* y *medida independiente*** para aquéllos ensayos en los que la **concentración permanezca constante**. Asimismo se recomienda realizar los ensayos **durante una hora,** tiempo en el cual se han de promediar las lecturas en campo para ser comparadas con los valores límite de la legislación.

- Por otra parte, se establece que "*el cambio de t_c a t_v*", esto es, el inicio del primer ciclo, -ver Figura IV.51- "*debe estar dentro del tiempo de respuesta del analizador objeto de ensayo*". La expresión "*estar dentro*" es ambigua y puede tener consecuencias en el desarrollo y resultado del ensayo para aquéllos analizadores con tiempos de respuesta superiores a 45 segundos, como se comenta en el apartado siguiente.

- Así mismo, debe señalarse que, una vez más, se analizan únicamente los resultados del canal de NO obviándose las desviaciones que ocurren en el de NO_2 al producirse cambios bruscos en el canal de NO.

- Por último, cabe indicar que el ensayo consiste en cambios regulares de concentración a los que los analizadores pueden "adaptarse". Por ello, podría ser interesante estudiar el **comportamiento de los equipos ante cambios crecientes, decrecientes o alternados** y realizar un análisis del error cometido a lo largo de los diferentes perfiles.

IV.2.10.4 Resultados de los ensayos propuestos

Esta sección se divide en cuatro apartados:

1. Cálculo del efecto del promedio para los Analizadores I y II, calculando $\overline{C}_{a,var}$ a partir de la media aritmética de todas las lecturas durante t_v (ver Figura IV.45).

2. Evaluación de las respuestas del canal de NO_2 en el ensayo propuesto por la norma.

3. Influencia del intervalo de tiempo transcurrido entre t_c y t_v –ver Figura IV.45- para el Analizador II, cuyo tiempo de respuesta es superior a 45 segundos.

4. Evaluación de las respuestas de los dos analizadores ante cambios bruscos de concentración crecientes, decrecientes y alternados (consistentes estos últimos en cambios sucesivos crecientes y decrecientes).

IV.2.10.4.1 Cálculo del efecto del promedio para los Analizadores I y II, calculando $\overline{C}_{a,var}$ a partir de la media aritmética de todas las lecturas durante t_v.

Se ha recalculado X_{av} empleando los nuevos valores de $\overline{C}_{a,var}$ para los Analizadores I y II, obtenidos mediante la media aritmética de todas las lecturas de NO durante el periodo de tiempo t_v. Los resultados se indican en la Tabla

IV.43, observándose que de este modo ambos Analizadores cumplen este criterio. Cabe destacar que el error cometido por el Analizador I sigue siendo superior al del Analizador II aún cuando el perfil de respuesta del primero se ajusta más al patrón.

Tabla IV.43.- Resultados del ensayo del efecto del promedio para los Analizadores I y II obtenidos al aplicar la modificación propuesta en el cálculo de $\overline{C}_{a,var}$.

ANALIZADOR I		**ANALIZADOR II**	
Periodo de concentración constante de NO	Periodo de concentración variable de NO	Periodo de concentración constante de NO	Periodo de concentración variable de NO
$\overline{C}_{a,cte}$ = 601 ppb	$\overline{C}_{a,var}$ = 309.8 ppb	$\overline{C}_{a,cte}$ = 613.5 ppb	$\overline{C}_{a,var}$ = 299.4 ppb
X_{av}= 3.10%		X_{av}= 2.41%	

IV.2.10.4.2 Evaluación de las respuestas del canal de NO_2 en el ensayo propuesto por la norma

En las Figuras IV.54 y IV.55 se recogen los resultados obtenidos al reproducir el ensayo de la norma, referidos al canal de NO_2. Como se observa, aunque la concentración suministrada de NO_2 a los equipos permanece constante a lo largo de los ensayos (a excepción de la pequeña variación de concentración producida como consecuencia de la dilución al abrir la botella de NO) se constatan cambios bruscos en las lecturas registradas. Este comportamiento es debido a que ambos canales están relacionados, de modo que la lectura de NO_2 en un momento dado es consecuencia de la concentración de NO_x detectada en el último ciclo de medida menos la correspondiente a NO registrada en el anterior y así sucesivamente. En otros términos, se produce una falta de sincronicidad entre las medidas de NO y NO_x [Gerboles, 2003] en los analizadores que disponen de una única cámara de reacción. En el caso de analizadores duales –con dos cámaras y dos fotomultiplicadores-, el efecto es menos acusado, puesto que las medidas de NO y NO_x se realizan de forma simultánea e independiente. Cuando los cambios en las concentraciones de NO son uniformes, la concentración promedio de NO_2 puede ser correcta a pesar de las fluctuaciones en las lecturas de dicho canal, siempre que el sistema de adquisición de datos de la estación de vigilancia sea capaz de almacenar valores negativos para realizar la compensación de los

picos, como sucede con el Analizador I, Figura IV.54. En este caso, la concentración media de NO_2 registrada cuando no se producen variaciones en la concentración de NO de la muestra es de 205.6 ppb, y el valor medio durante el periodo de concentraciones cíclicas, 210.4 ppb, lo que significa un error en el promedio del 2.3 %. Sin embargo, el Analizador II no proporciona un valor medio de NO_2 próximo al real (257.3 ppb), obteniéndose una lectura media de 345.6 ppb de NO_2 durante el periodo de concentraciones cíclicas, lo que implica una desviación del 34%. Como se observa, si se analizan las lecturas de NO_2, el Analizador I es el que mejor responde a las concentraciones reales.

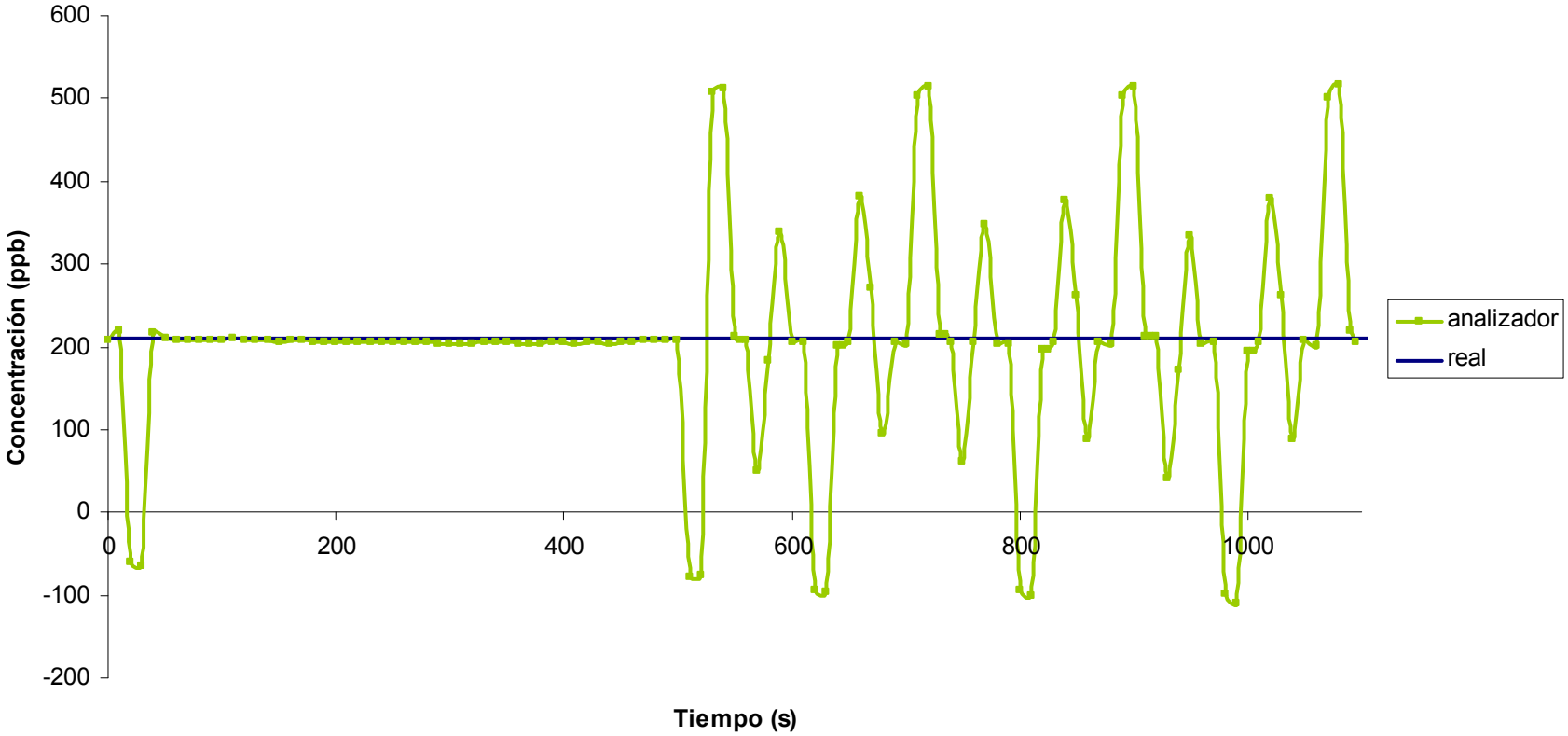


Figura IV.54.- Influencia del efecto del promedio en el canal de NO_2. En azul: perfil patrón de NO_2. En verde: Perfil de NO_2 del Analizador I.

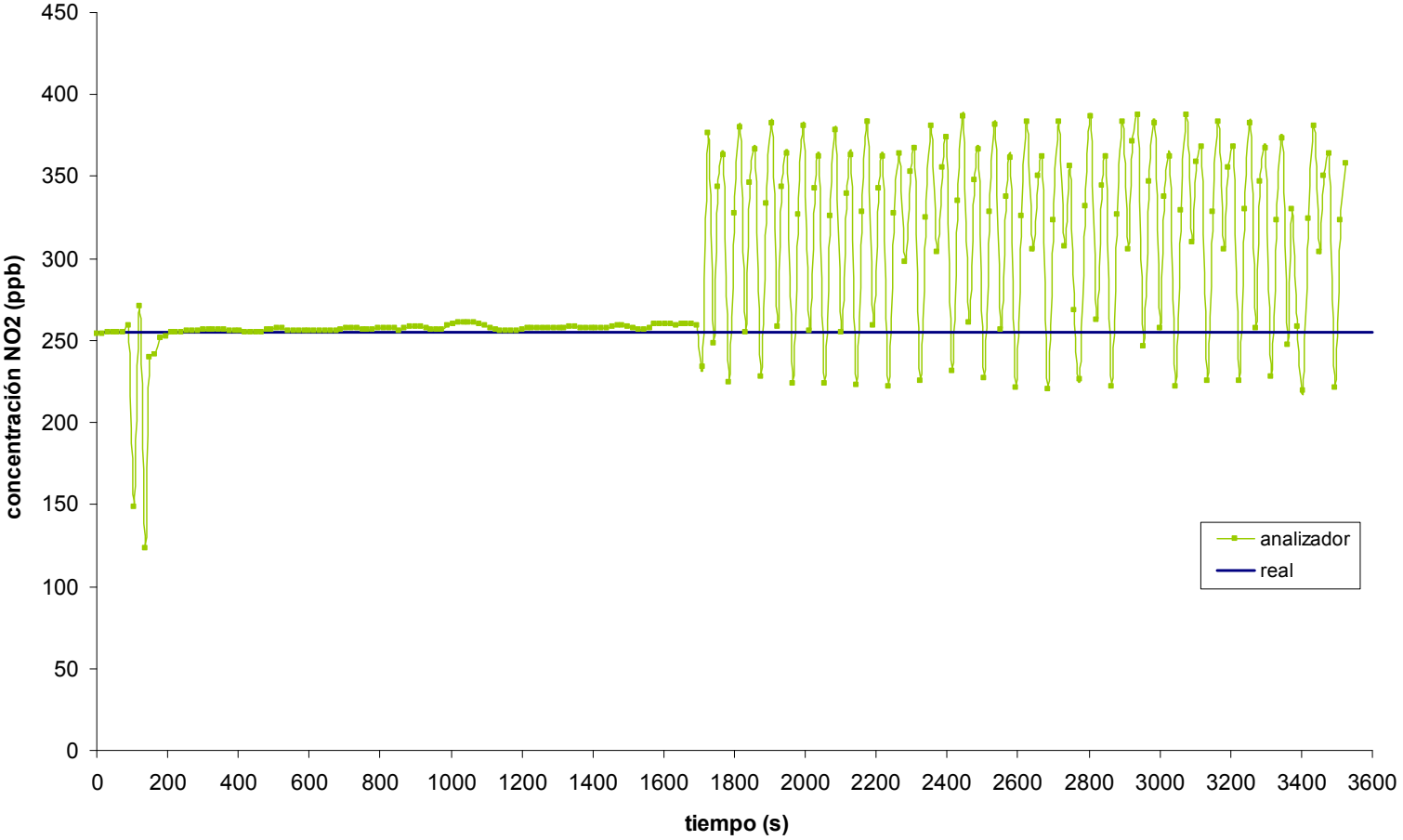


Figura IV.55.- Influencia del efecto del promedio en el canal de NO_2. En azul: perfil patrón de NO_2. En verde: Perfil de NO_2 del Analizador II.

IV.2.10.4.3 Influencia del intervalo de tiempo transcurrido entre t_c y t_v para el Analizador II.

Para el caso del Analizador II, cuyo tiempo de respuesta es superior a 45 segundos, se ha comprobado experimentalmente que el tiempo transcurrido entre los denominados por la norma *periodo de concentración constante* y *periodo de concentración variable* influye en el resultado (en la Figura IV.45 es el tiempo t_i). Se ha observado que el comportamiento del equipo depende de dicho tiempo, como se observa en la Figura IV.56. En esta experiencia se han reproducido 6 ciclos idénticos, a excepción del tiempo transcurrido antes de la secuencia de concentraciones escalonadas (indicado en la citada figura para cada ciclo). Cada uno de ellos comprende un periodo de 10 minutos en el que la concentración de NO permanece constante e igual a 600 ppb, seguido de otro con variaciones bruscas de concentración desde cero a 600 ppb, permaneciendo cada una de ellas constante durante 45 segundos. Cada ciclo de concentraciones se repite 10 veces. Como se observa en la Figura IV.56, para los ciclos 3º y 4º en los que la primera transición se produce a los 45 y 60 segundos, respectivamente, sus concentraciones medias son inferiores a las de los restantes. Así pues parece deducirse que estas diferencias no se deben a la duración total del periodo de transición sino, probablemente, al momento en el que se produce el cambio de concentración. En concreto, los valores medidos y las desviaciones encontradas son las siguientes:

- Ciclo 1: t_i=15 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 601.0 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 366.0 ppb, X_{av}=21.8 %
- Ciclo 2: t_i=30 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 601.3 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 356.0 ppb, X_{av}=18.4 %
- Ciclo 3: t_i=45 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 601.9 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 282.8 ppb, X_{av}=-6.0 %
- Ciclo 4: t_i=60 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 602.9 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 274.7 ppb, X_{av}= -8.9 %
- Ciclo 5: t_i=75 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 601.1 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 329.5 ppb, X_{av}= 9.6 %
- Ciclo 6: t_i=90 s; $\overline{C}_{a,cte}$ = 601.6 ppb, $\overline{C}_{a,var}$ = 321.2 ppb, X_{av}= 6.8 %

Por tanto, se puede concluir que, ante cambios de concentraciones rápidos y bruscos, las respuestas de los equipos **dependen**, no sólo de la **magnitud del cambio** y de los **tiempos de respuesta** de los mismos sino también

del **momento del ciclo de medida en el que se produce el cambio de concentraciones**.

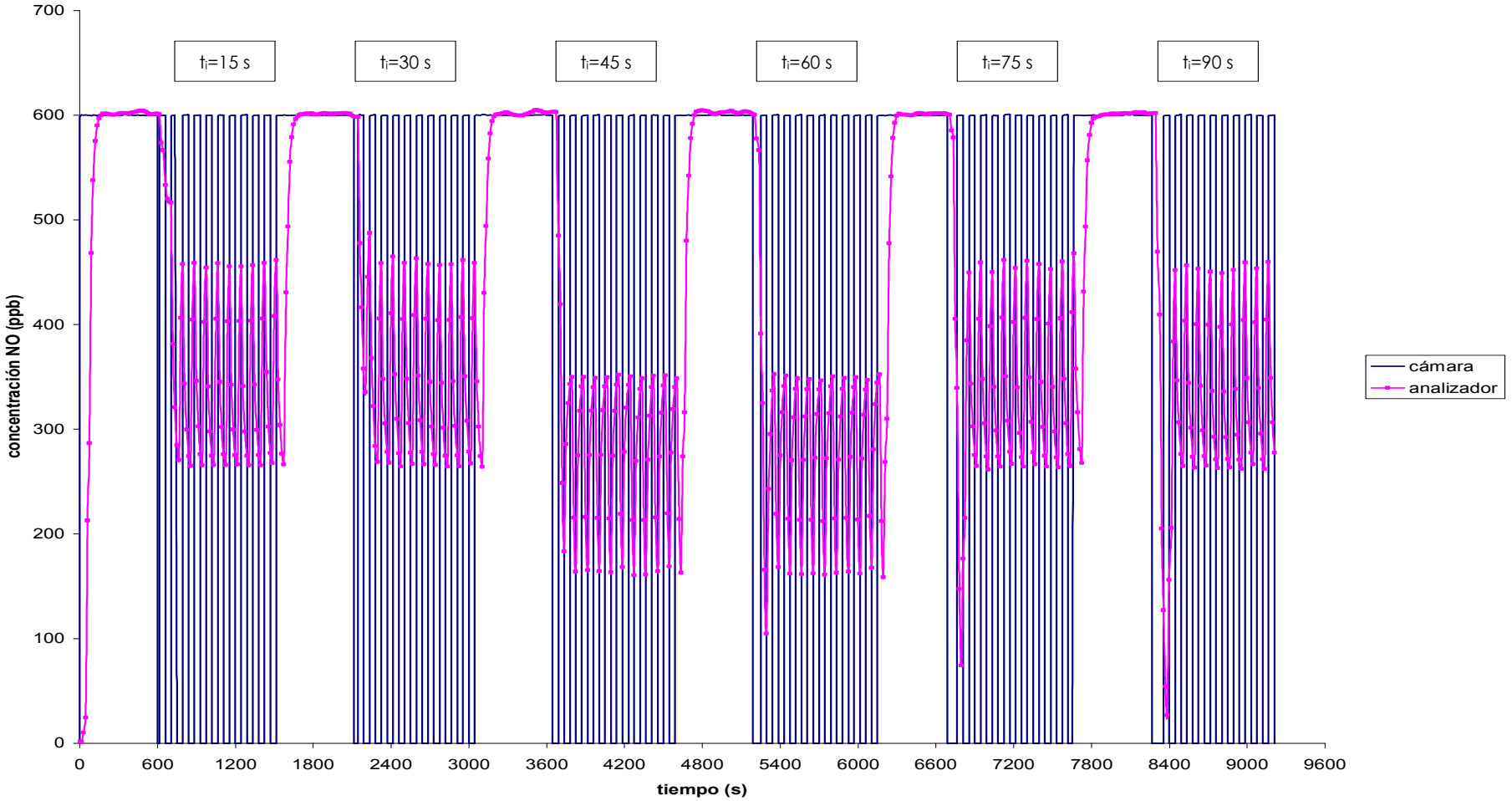


Figura IV.56.- Efecto del tiempo de transición entre concentraciones constantes y variables, t_r, con el Analizador II.

IV.2.10.4.4 Evaluación de las respuestas de los analizadores ante ciclos bruscos de concentraciones crecientes, decrecientes y alternadas.

Como se comentó anteriormente, se ha considerado conveniente examinar el comportamiento de los analizadores cuando están sometidos a variaciones bruscas de concentración con tendencia creciente, decreciente y alternada, debido a que el comportamiento de los mismos parece "adaptarse" a los ciclos uniformes. El estudio se ha realizado con los Analizadores I y II.

La evaluación realizada para cada analizador consta de 3 pruebas de 60 minutos de duración cada una pero de tal manera que la concentración ponderada de NO suministrada al equipo al final del periodo de cada ensayo coincide con el valor límite horario de NO_2 (105 ppb). Estas pruebas son:

- **Perfil cíclico de concentraciones crecientes de NO**. Se generan ciclos bruscos de concentración entre cero y concentraciones crecientes de NO, como se indica en la parte superior de las Figuras IV.57 y IV.59. La concentración de NO_2 se mantiene constante, próxima a 280 ppb, pero su perfil refleja los cambios de NO, tal y como se indica en las Figuras IV.51 y IV.53.

- **Perfil cíclico de concentraciones decrecientes de NO**. Se generan ciclos bruscos de concentración entre cero y concentraciones decrecientes de NO, como se indica en la parte superior de las Figuras IV.61 y IV.63. La concentración de NO_2 se mantiene constante, próxima a 280 ppb; también se representan los perfiles de NO_2 –Figuras IV.55 y IV.57-.

- **Perfil cíclico de concentraciones alternadas de NO**. Se generan ciclos bruscos de concentración entre cero y concentraciones aleatorias de NO, como se indica en las Figuras IV.65 y IV.67. La concentración de NO_2 se mantiene constante, próxima a 280 ppb. Para esta última, los perfiles están representados en las Figuras IV.59 y IV.61.

Cada uno de estos ensayos, para cada analizador, se ha representado en dos figuras:

- En la primera de ellas, en la parte superior, se compara el perfil generado (patrón) de NO con el determinado por el analizador. En la parte inferior, se compara la evolución de la media acumulada de las concentraciones

patrón de NO y las proporcionadas por el analizador, y el error relativo de las medias del analizador con respecto de las del patrón.

- En la parte superior de la segunda figura se representan la concentración patrón (constante) de NO_2 y la determinada por el analizador. En la parte inferior se muestra la evolución de la media de la concentración de NO_2 proporcionada por el analizador y el error relativo de la misma con respecto a la concentración media móvil de NO_2 patrón.

Comentarios sobre el ensayo de promedio con concentraciones de NO crecientes

Respecto a los ensayos con concentraciones bruscas y crecientes de NO, comparando las Figuras IV.57 y IV.59 se observa que el Analizador I, debido a su menor tiempo de respuesta, reproduce con suficiente aproximación el perfil teórico de concentraciones patrón generado en la cámara de atmósferas controladas, mientras que el Analizador II no alcanza los valores máximos y mínimo introducidos. Estos comportamientos se traducen en errores relativos de las medias al cabo de 60 minutos próximos a cero para el Analizador I y del 12 al 15 % para el Analizador II.

Con respecto a las respuestas para el NO_2, Figuras IV.58 y IV.60, con ambos analizadores se observa que al aumentar las variaciones de concentración de NO, mayor es la distorsión producida en las lecturas de NO_2, aunque la concentración de este último permanezca constante durante el ensayo. Sin embargo, la principal diferencia entre ambos analizadores radica en que las variaciones de las lecturas de NO_2 del Analizador I oscilan a ambos lados del valor real de concentración, compensándose las desviaciones positivas con las negativas y dando como resultado un error muy pequeño en las lecturas de NO_2 (próximo a cero) al cabo de 60 minutos,, mientras que en el caso del Analizador II, las desviaciones por debajo del valor de concentración de consigna son mucho más acusadas que las situadas por encima, dando como resultado un error medio negativo que aumenta, en valor absoluto, conforme transcurre el tiempo, alcanzando casi el -11% al finalizar el ensayo.

Comentarios sobre el ensayo de promedio con concentraciones de NO decrecientes

En este ensayo se observa un comportamiento similar al comentado en el anterior. El Analizador I responde de forma más realista que el Analizador II, Figuras IV.61 y IV.63, aunque cada dos ciclos de concentraciones escalonadas presenta máximos que provocan errores significativos, de manera que al finalizar el periodo de ensayo (60 minutos) el error medio de las lecturas de NO es de, aproximadamente, el 10%. Paradójicamente, el error cometido por el Analizador II al final del mismo periodo de ensayo es de aproximadamente el 3%, aunque con una ligera tendencia ascendente.

Con respecto a las lecturas de los canales de NO_2 de ambos analizadores - Figuras IV.62 y IV.64- se repite el comportamiento observado en el caso de los perfiles de concentraciones crecientes, esto es, se producen distorsiones considerables en las lecturas. Mientras que para el Analizador I estas distorsiones son prácticamente simétricas respecto al valor constante de concentración, lo que compensa el valor medio y provoca un error muy bajo próximo al 1%, la distorsión observada con el Analizador II se produce principalmente por encima de la concentración real, lo que origina un error positivo del 9%. Este hecho, junto al observado en el ensayo anterior para el Analizador II, indica que el sentido de la variación de las concentraciones de NO influye en la tendencia del error de las medias de NO_2.

Comentarios sobre el ensayo de promedio con concentraciones de NO alternadas

Al igual que en las dos experiencias anteriores, se comprueba que el Analizador I es el que mejor reproduce el perfil real de concentraciones de NO, Figura IV.65. Así mismo, el error medio de la lectura del valor límite es prácticamente nulo. En el caso del Analizador II, Figura IV.67, aunque el perfil no se corresponde con la situación real, el error del valor medio de las lecturas es aceptable -próximo al 2%-.

Con respecto a la medida de NO_2 se observa en las Figuras IV.66 y IV.68 que los perfiles de ambos analizadores presentan distorsiones como consecuencia de los cambios bruscos en la concentración de NO. En el caso del Analizador I, Figura IV.66, la compensación de los picos no es tan buena como

en los dos ensayos anteriores dando como consecuencia un error del 6% al final del periodo ensayado (60 minutos). El comportamiento del Analizador II es parecido, pero el error final de las lecturas de NO_2 es mayor del 9.5%, aproximadamente.

No obstante, conviene recordar que las condiciones de estos ensayos son muy extremas y no son representativas de las situaciones ambientales reales en las que se utiliza este tipo de analizadores, al estar situados en zonas donde se producen concentraciones "de fondo". Estas zonas están lo suficientemente alejadas de los focos de emisión NO_x (principalmente, vías de tráfico) de manera que no se producen cambios bruscos de concentración.

Como conclusiones finales de este ensayo cabe mencionar que **el comportamiento de los analizadores ensayados es heterogéneo** y se producen **diferencias importantes en la respuesta de un mismo analizador en función del perfil de concentraciones aplicado**.

Por lo anterior, se recomienda:

1. Llevar a cabo un estudio teórico y práctico de los perfiles típicos de NO y NO_2 en diferentes enclaves representativos de las posibles ubicaciones de las estaciones de vigilancia y en diferentes épocas del año (se puede realizar a partir de la información disponible en diferentes ciudades de la Unión Europea).

2. Seleccionar los perfiles horarios más bruscos y modelizarlos con escalones tales que las áreas que conforman los perfiles real y modelizado sean coincidentes. Estos perfiles pueden servir de base para reproducirlos en el laboratorio y llevar a cabo este ensayo.

3. Los resultados se pueden analizar de forma similar a la utilizada aquí, y obtener información para proponer nuevos procedimientos y criterios más acordes con la realidad.

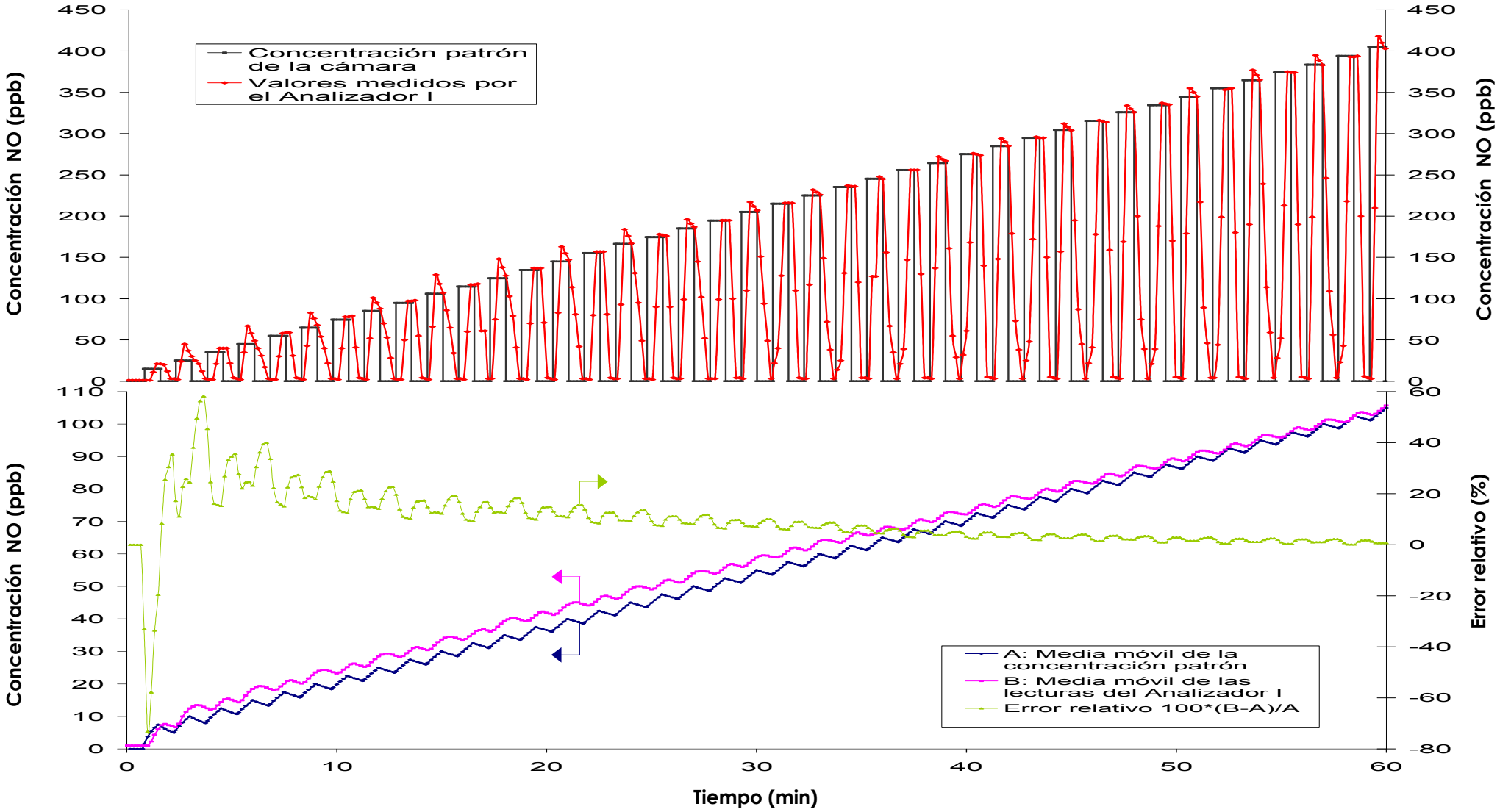


Figura IV.57.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones crecientes de NO utilizando el Analizador I. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

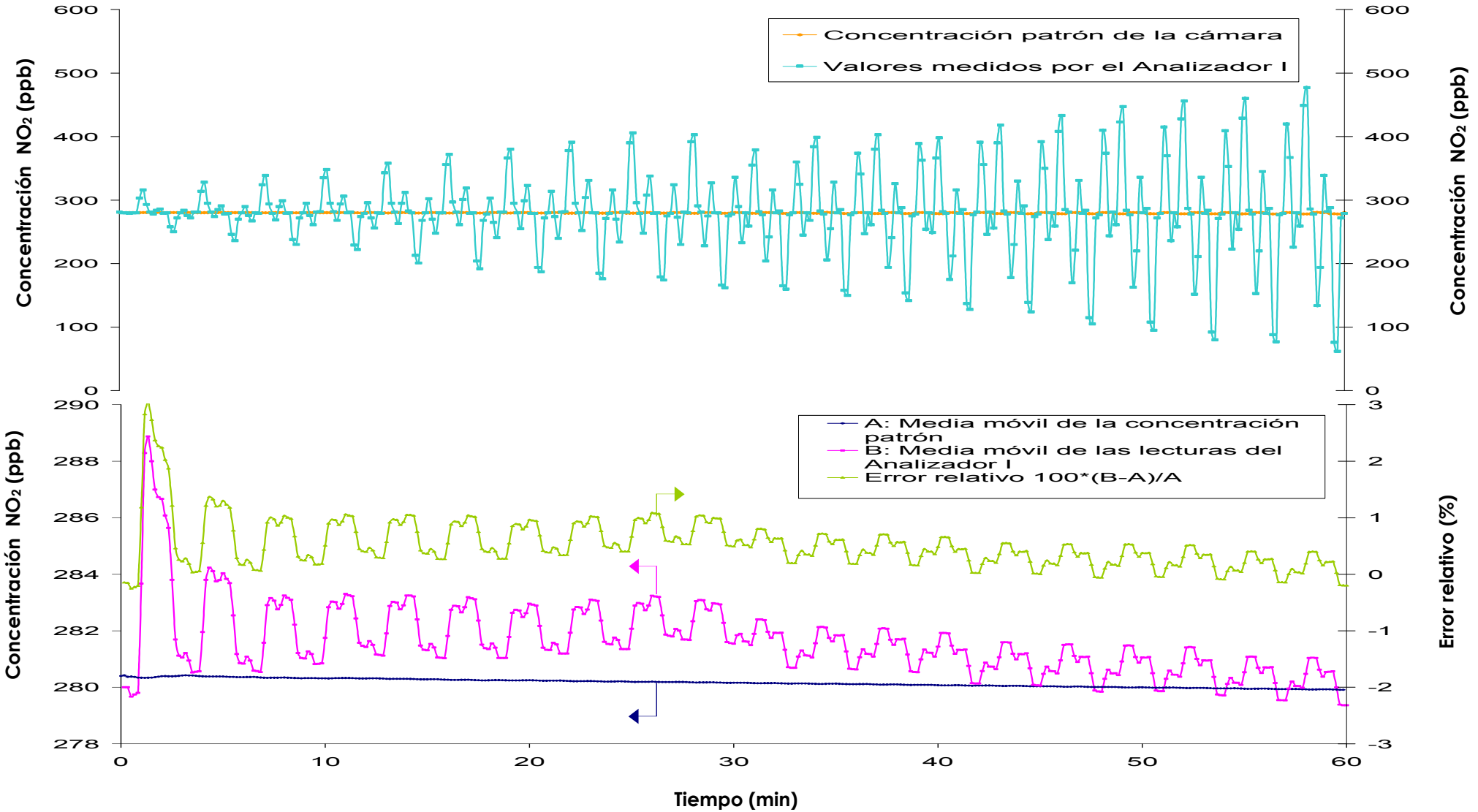


Figura IV.58.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y crecientes de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

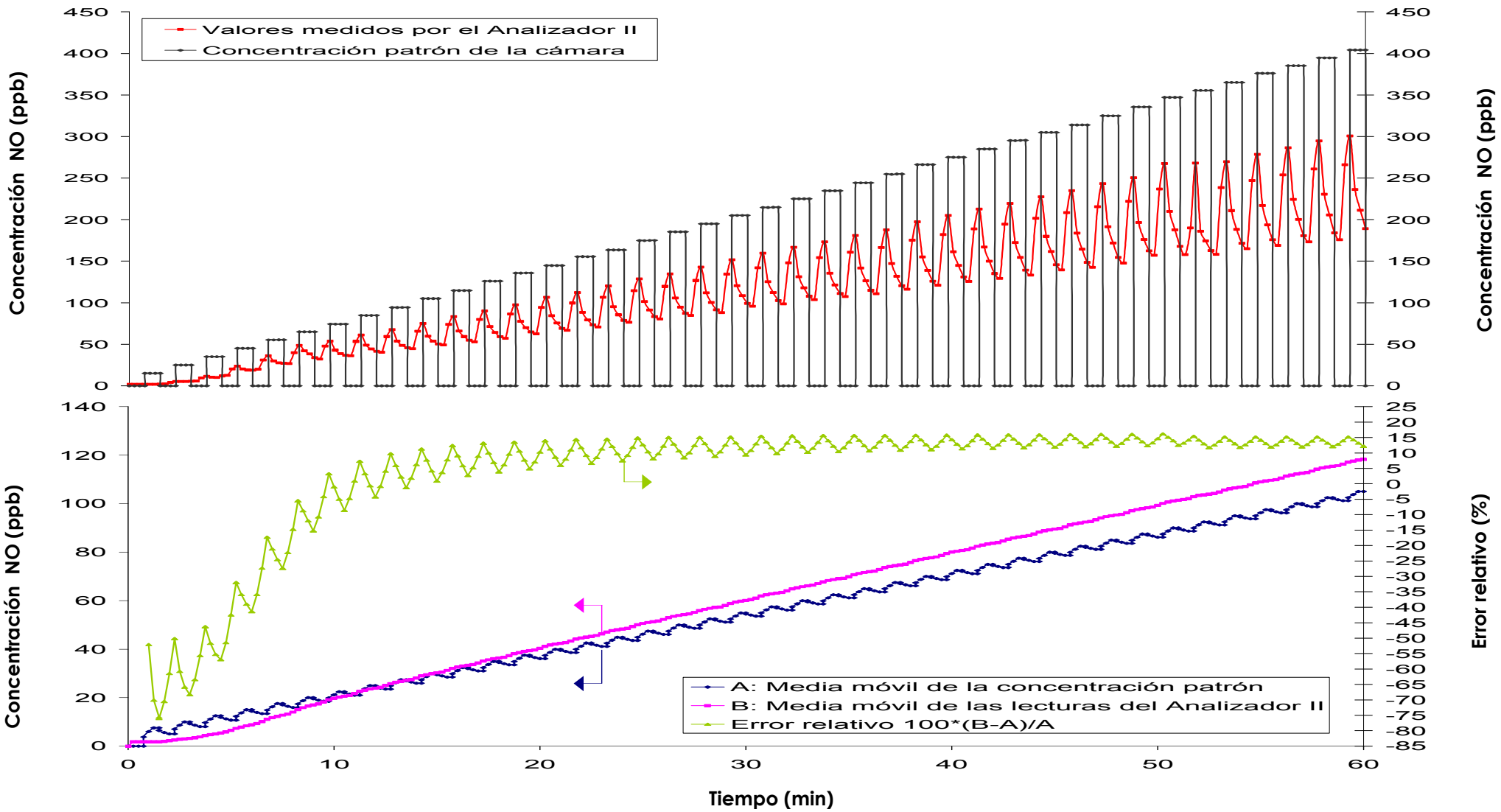


Figura IV.59.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones crecientes de NO utilizando el Analizador II. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

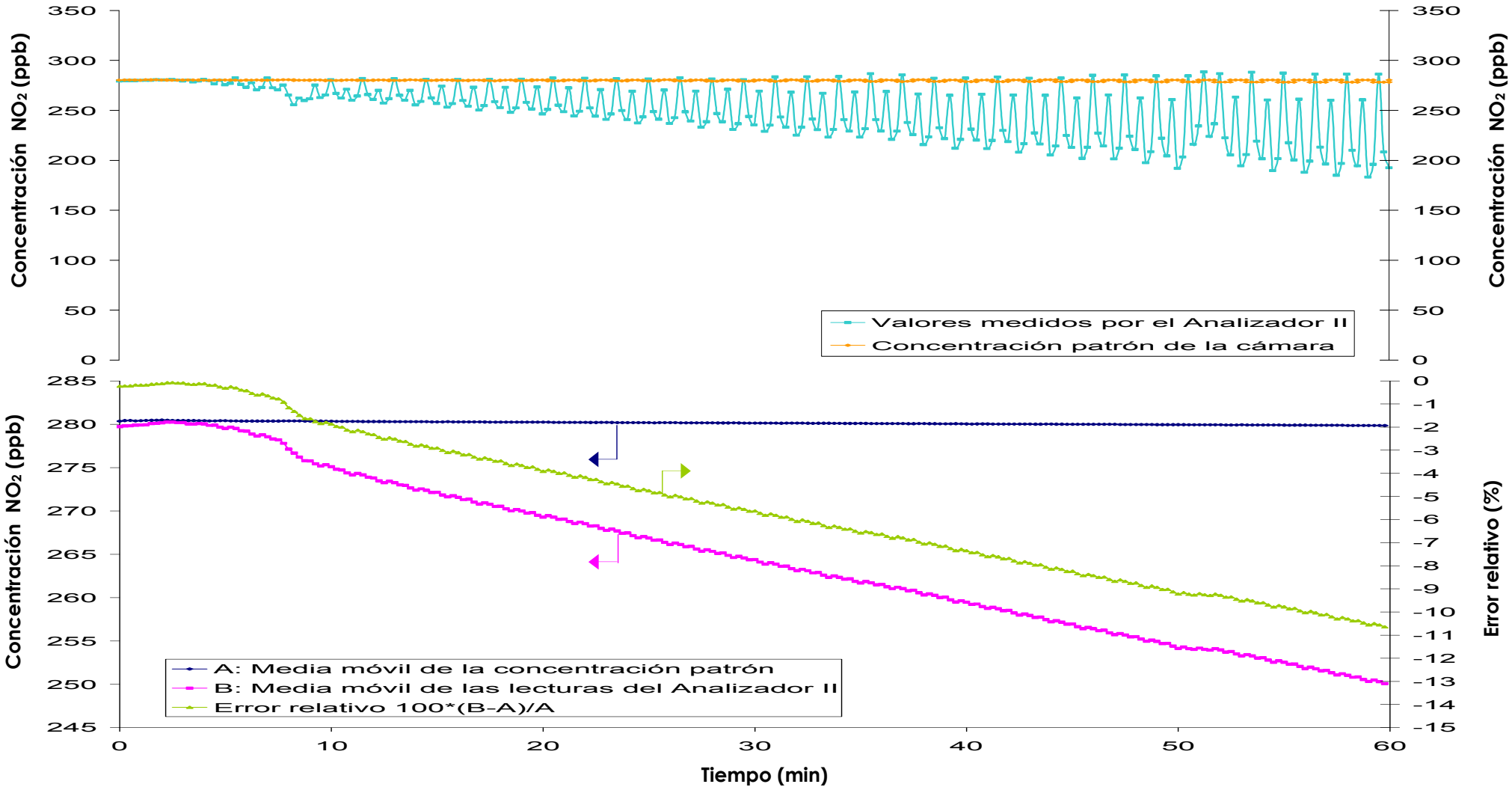


Figura IV.60.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y crecientes de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

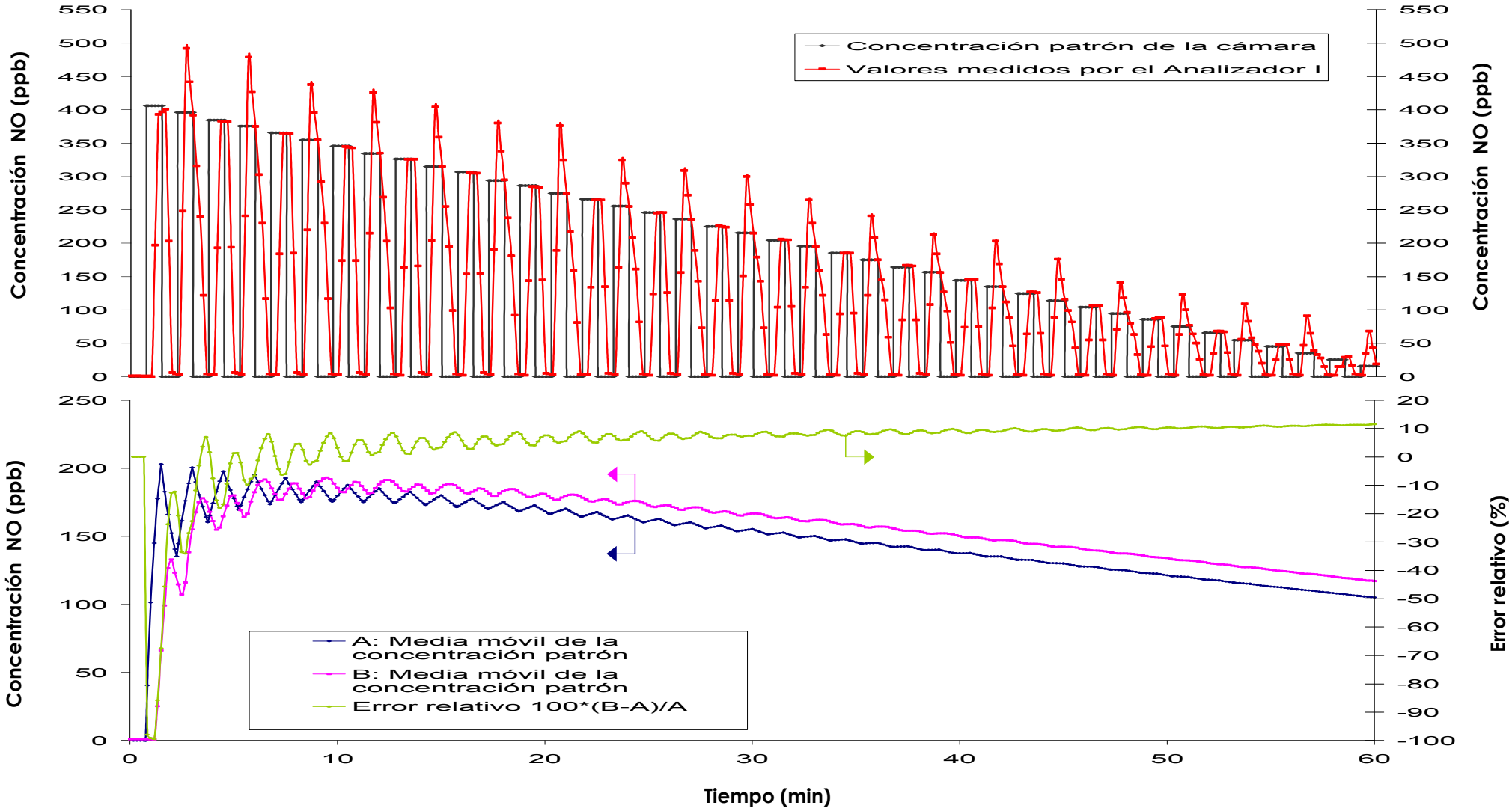


Figura IV.61.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador I. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

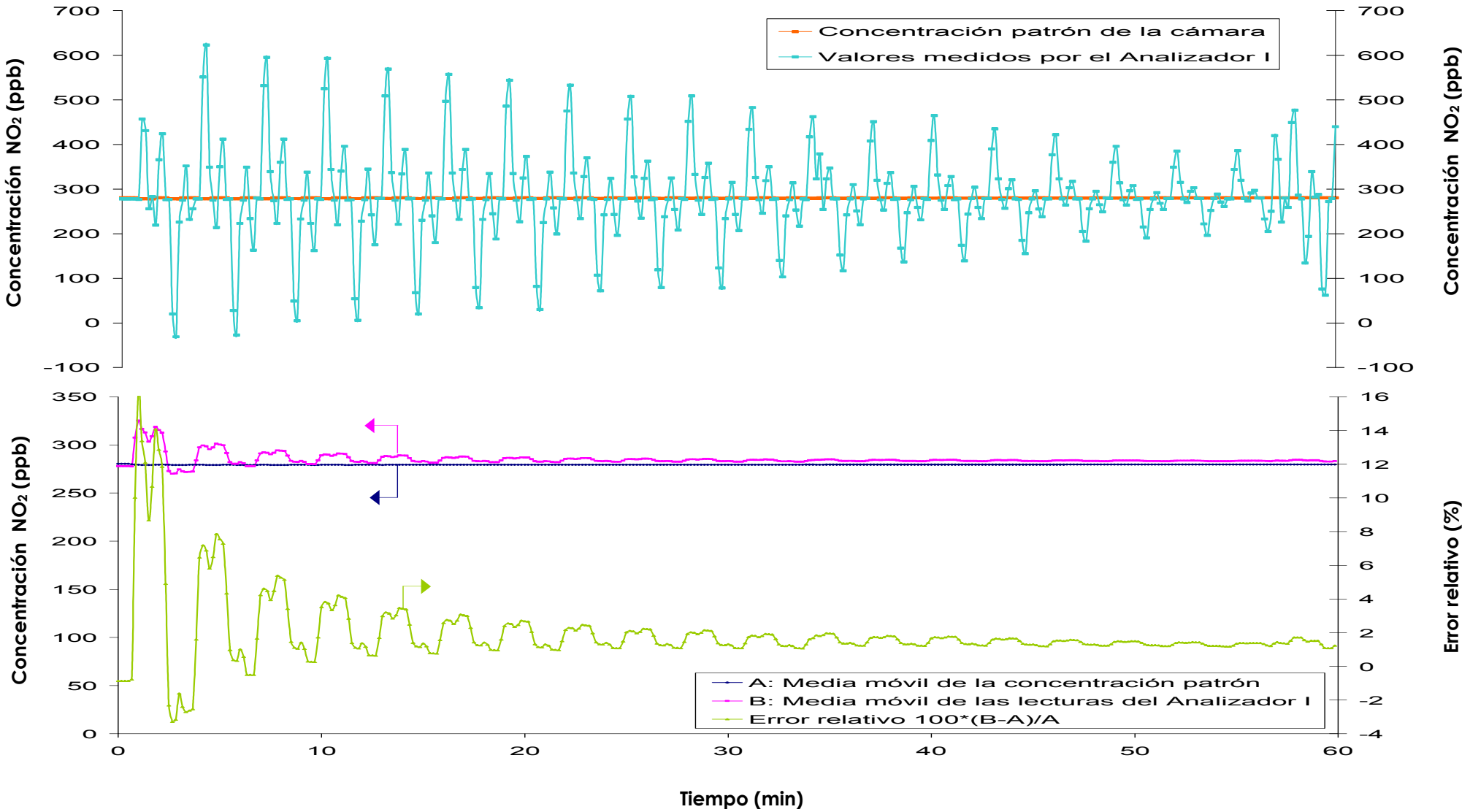


Figura IV.62.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y decrecientes de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

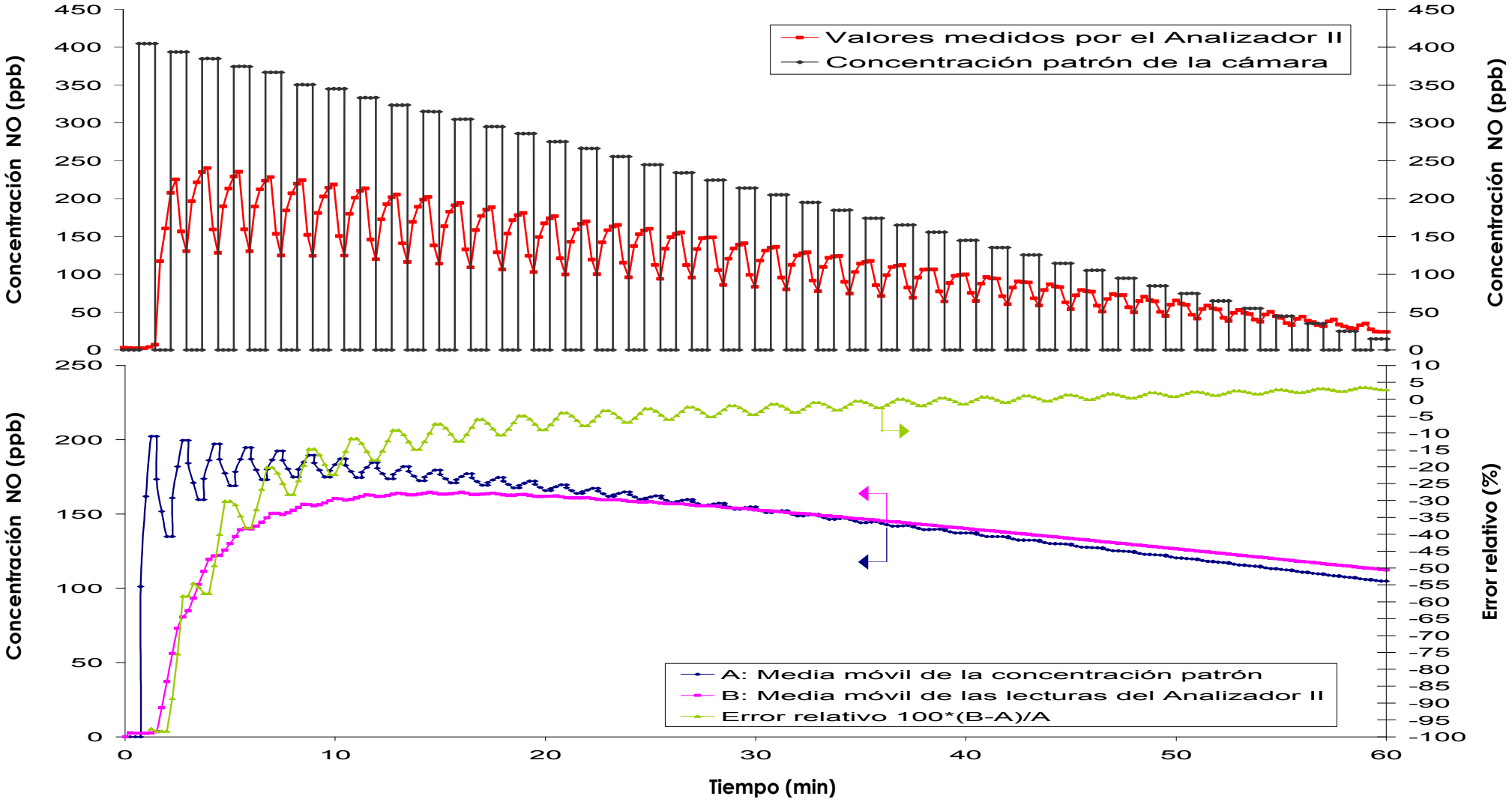


Figura IV.63.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador II. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

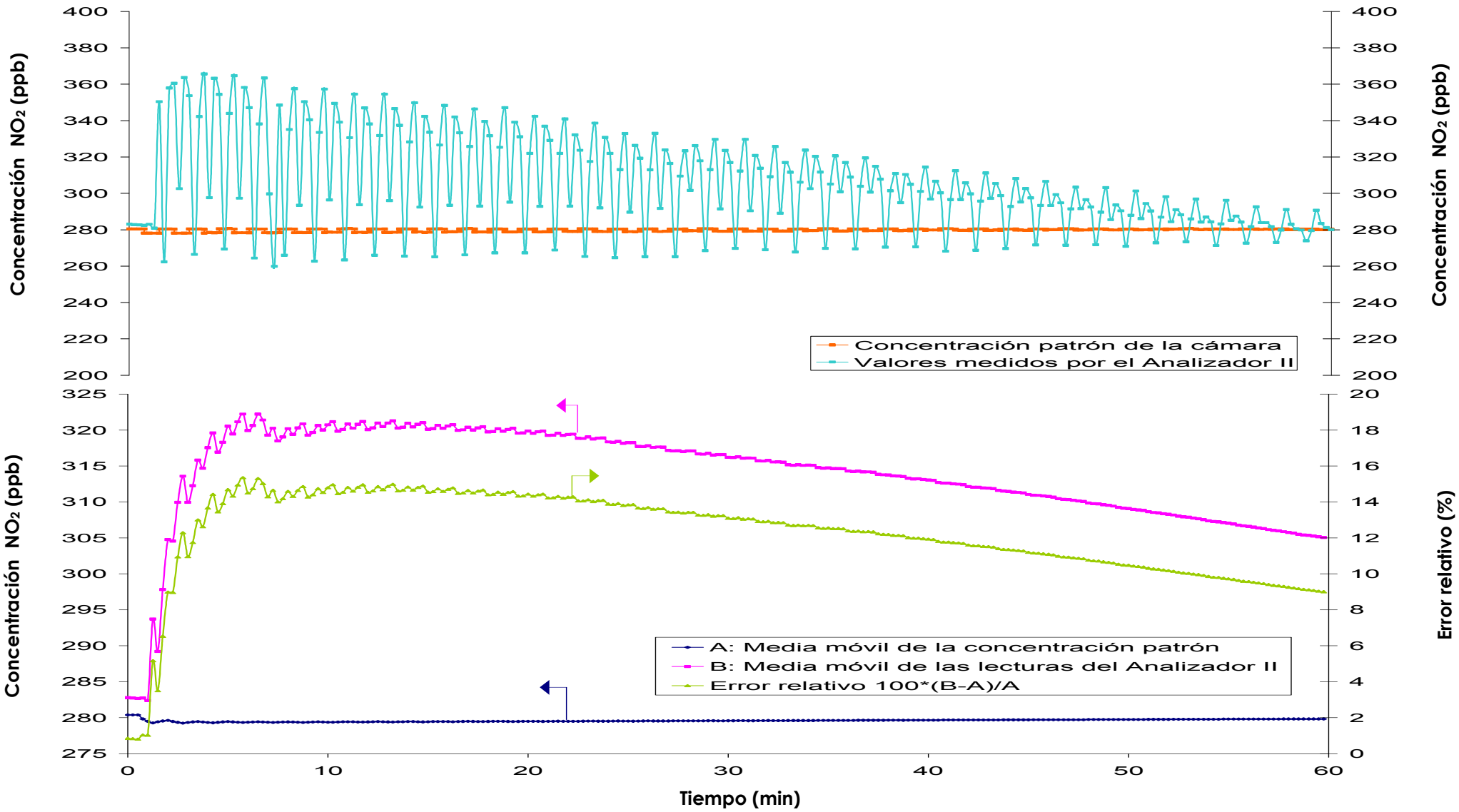


Figura IV.64.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y decrecientes de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

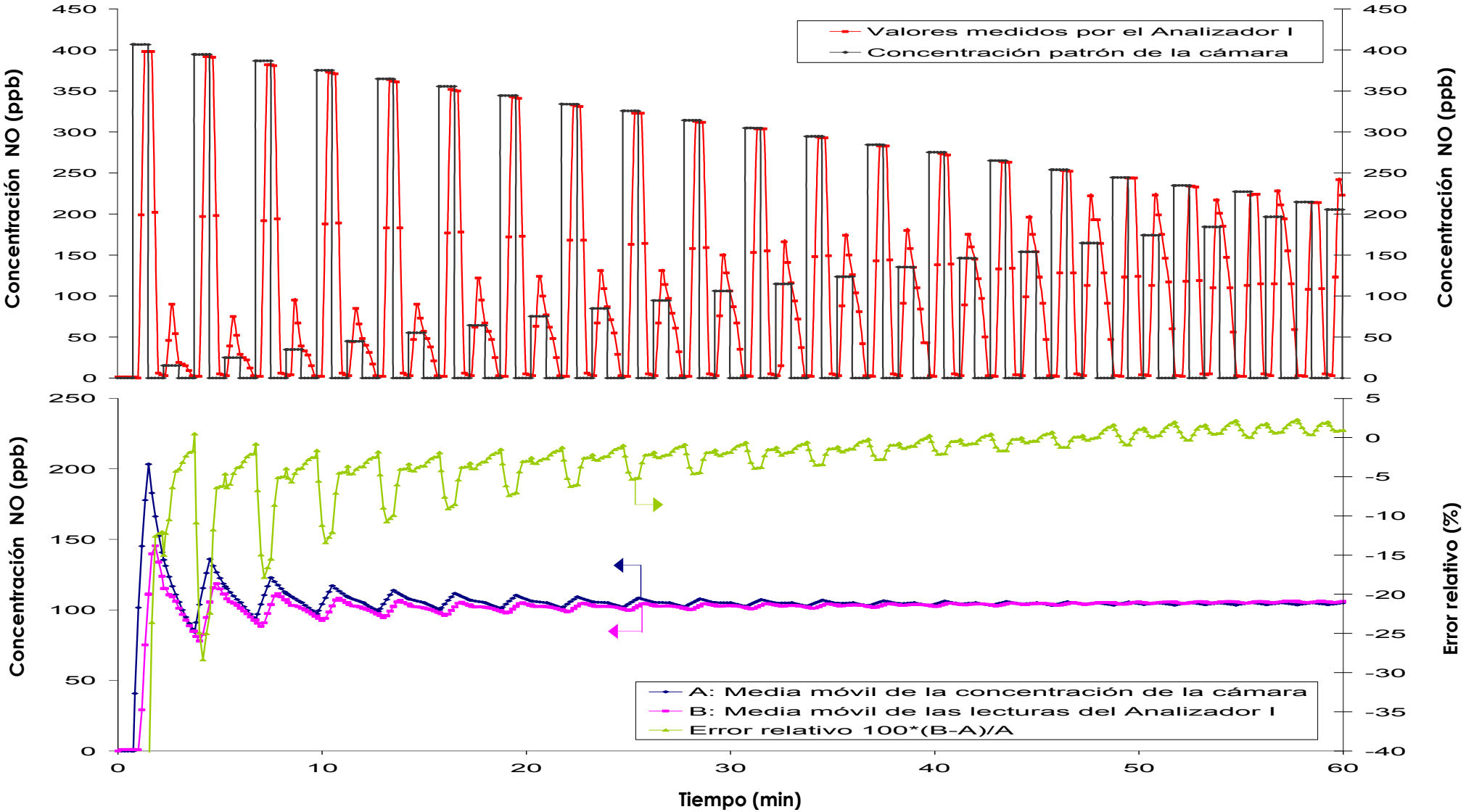


Figura IV.65.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones alternados de NO utilizando el Analizador I. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

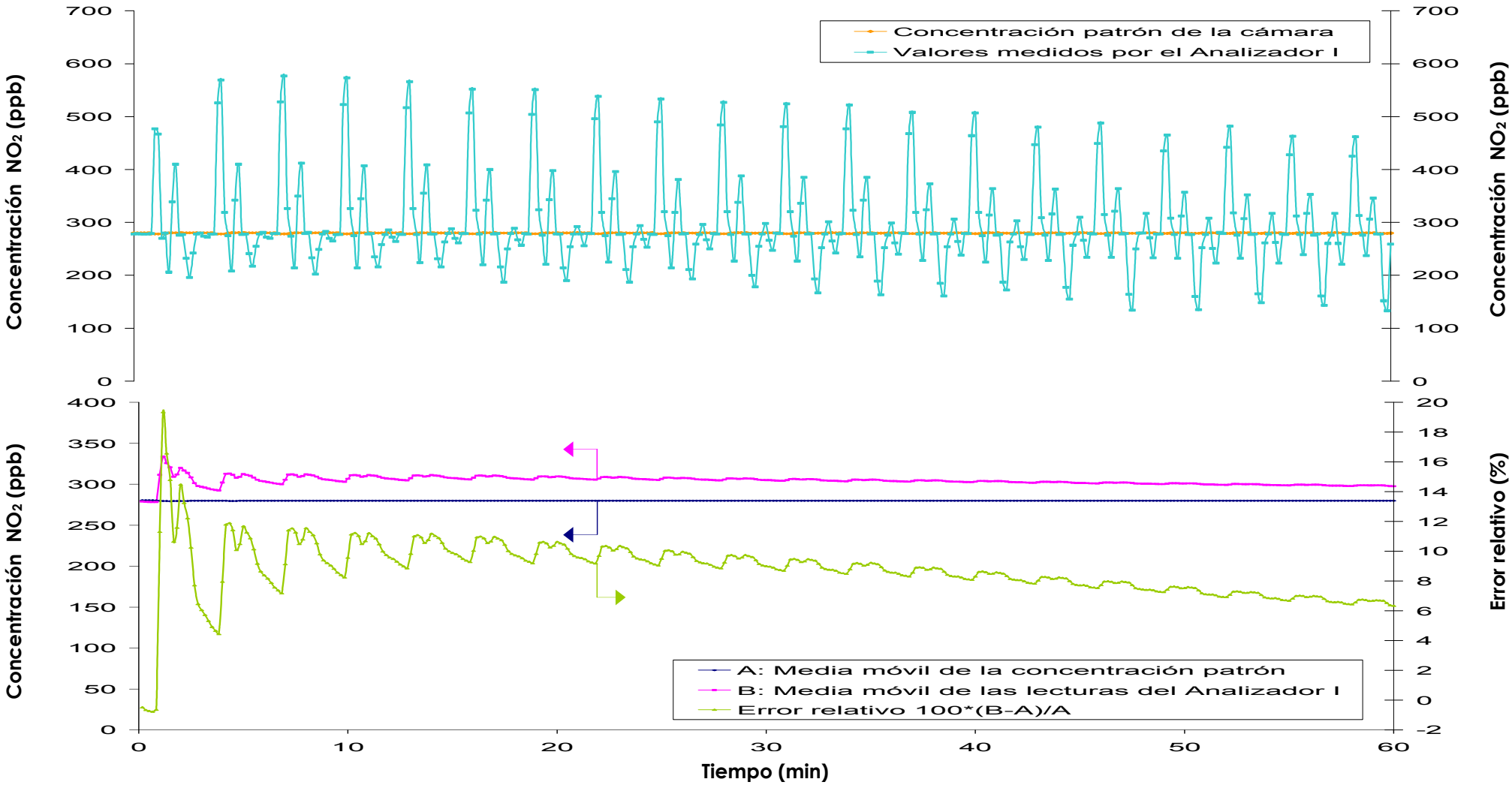


Figura IV.66.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y alternados de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador I. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador I. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador I con respecto a la de la concentración patrón.

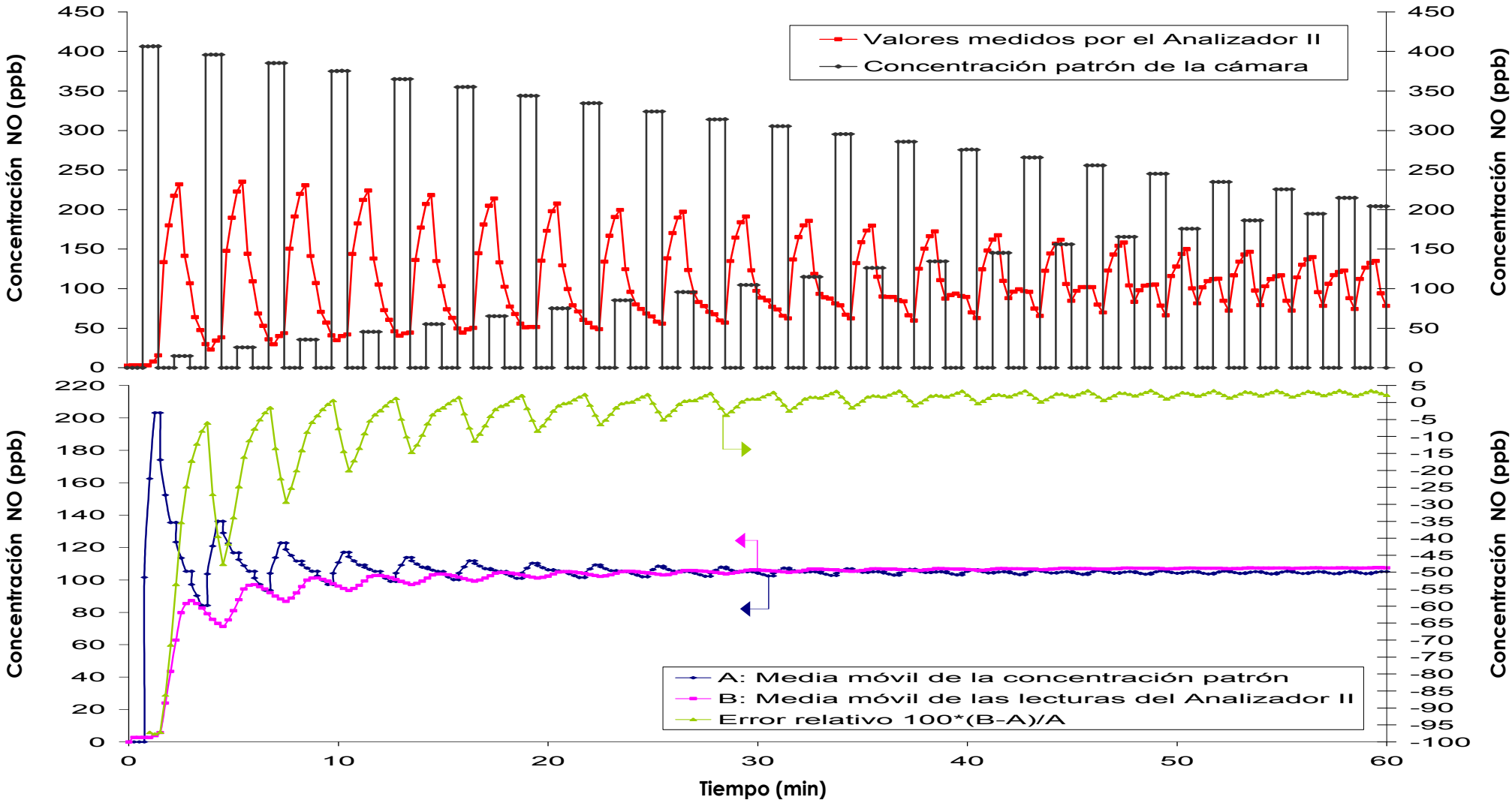


Figura IV.67.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador II. Arriba: Negro: Concentraciones patrón de NO. Rojo: Lecturas de NO del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

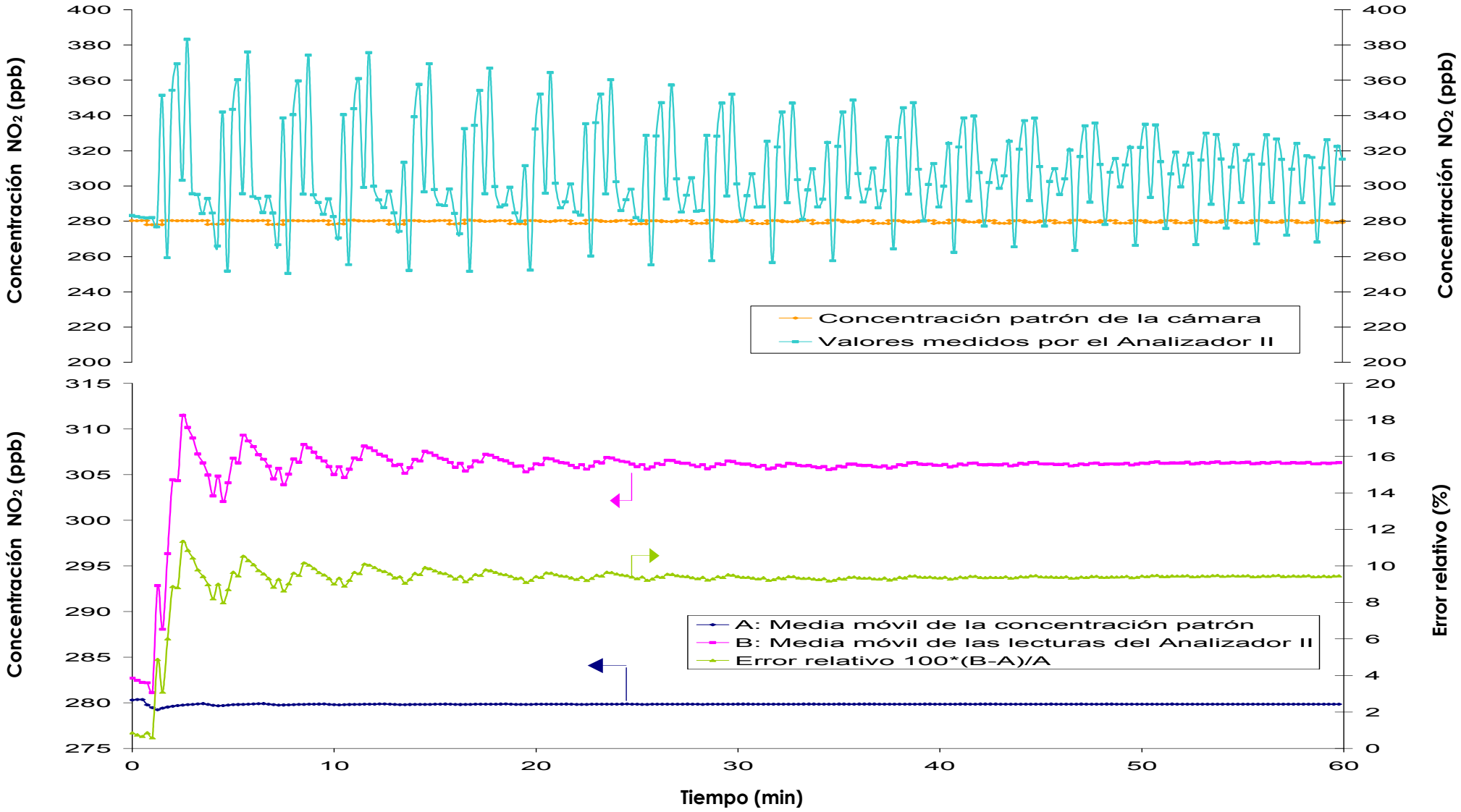


Figura IV.68.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y alternados de NO. Arriba: Naranja: Concentración patrón de NO_2. Azul: Lecturas de NO_2 del Analizador II. Abajo: Azul: Media móvil de las concentraciones patrón de NO_2 de la cámara. Rosa: Media móvil de las lecturas de NO_2 del Analizador II. Verde: Error relativo de la media móvil de NO_2 del Analizador II con respecto a la de la concentración patrón.

IV.2.11 Diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración

IV.2.11.1 Consideraciones generales

Resulta conveniente que los analizadores dispongan de varios puertos de entrada que permitan ejecutar calibraciones de manera remota. Es por ello que algunos equipos cuentan con una entrada para la calibración del cero, otra para el *span* (o puerto de calibración) y otra para la entrada de muestra. No obstante, a la hora de llevar a cabo la calibración manual se puede elegir el puerto de entrada (por ejemplo, la práctica habitual es introducir tanto el cero como el *span* por el puerto de muestra), de modo que no es estrictamente necesario que cada puerto tenga una función específica.

En este ensayo se pretende **comprobar que el puerto de entrada elegido es independiente de las lecturas** proporcionadas por el analizador, **para una misma concentración de entrada**.

IV.2.11.1.1 Procedimiento operativo

La secuencia operativa para la realización en el laboratorio de este ensayo es la siguiente:

1. Se calibra el equipo a cero y a una concentración entre el 70 y el 80% del rango de certificación de NO, introduciéndolas por el puerto de muestra. Una vez hecho esto, se anotan tres medidas individuales con esta última concentración y se calcula la media aritmética, $\overline{C}_{a,s}$.

2. Se repite la operación anterior, únicamente con la mezcla de concentración entre el 70 y el 80% del rango de certificación (con la misma concentración del caso anterior), pero introducida por el puerto de calibración o *span*. Se anotan tres medidas individuales y se calcula la media aritmética, $\overline{C}_{a,c}$.

IV.2.11.1.2 Ecuaciones y parámetros

La diferencia entre ambos puertos, D_{SC}, se calcula de acuerdo con la ecuación IV.31.

$$D_{SC} = \frac{\overline{C}_{a,s} - \overline{C}_{a,c}}{C_{PNO}} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.31)}$$

donde $\overline{C}_{a,s}$ y $\overline{C}_{a,c}$ son las medias de las medidas individuales registradas a través de los puertos de muestra y de calibración, respectivamente, y C_{pNO} es la concentración patrón de NO generada utilizada.

IV.2.11.1.3 Criterio de aceptabilidad

La diferencia encontrada en las lecturas al introducir la muestra por uno y otro puerto no debe ser superior al 1%.

IV.2.11.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Los resultados para los dos Analizadores se recogen en la Tabla IV.44, observándose que cumplen el criterio establecido.

Tabla IV.44.- Resultados del ensayo de la diferencia entre el puerto de muestro y de calibración para los Analizadores I y II.

	ANALIZADOR I		**ANALIZADOR II**	
Puerto	Muestra	Calibración	Muestra	Calibración
Concentración de NO patrón (ppb)	772		770.1	
Lectura media (ppb)	772	768	771.4	772.7
Desviación estándar (ppb)	1.14	0.94	1.49	1.59
D_{sc} (%)	0.52		0.17	

IV.2.11.3 Estudio crítico del ensayo

Se considera que el ensayo está bien planteado teniendo en cuenta el objetivo perseguido. Es indiferente utilizar una concentración mayor o menor, o NO en lugar de NO_2 puesto que lo normal es que en los analizadores ambos puertos compartan una misma cámara de reacción y un mismo reductor, diferenciándose únicamente en el tramo inicial de muestreo.

Por lo tanto, en este ensayo no se propone la realización de modificaciones o experiencias adicionales.

IV.2.12 Eficiencia del convertidor

IV.2.12.1 Definición

La norma UNE-EN 14211 define la eficiencia del convertidor como el "*grado de conversión del NO_2 presente en el gas de muestra a NO, expresado como porcentaje*". Este ensayo es fundamental para conocer si las lecturas de NO_2 proporcionadas por el analizador son correctas, puesto que, como se ha comentado anteriormente, la medida de este gas se realiza de forma indirecta, esto es, reduciendo esta especie a óxido nítrico. Esta reducción debe ser lo más completa posible para asegurar la correcta detección cuantitativa del dióxido de nitrógeno presente en el aire.

IV.2.12.1.1 Procedimiento operativo

El ensayo se realiza para dos concentraciones de NO_2, **130 y 248 ppb** aproximadamente, empleando el procedimiento de ***Valoración en Fase Gaseosa***.

Las indicaciones de la norma para el desarrollo del ensayo plantean una incongruencia que se comenta en el apartado IV.2.12.3, de modo que el procedimiento detallado a continuación no responde en su totalidad al establecido en la norma.

1. Se calibran los canales de NO y NO_x del equipo en cero y en un valor de concentración comprendido entre el 70 y el 80% del rango de certificación de NO.

2. Se suministra al analizador una concentración de NO mayor a la requerida de NO_2 (entre 1.1 y 1.2 veces). Por ejemplo, si se necesita generar, para el primero de los ensayos, 130 ppb de NO_2 se introducen al analizador del orden de 143 a 156 ppb de NO. Cuando las lecturas del analizador sean estables se anotan cuatro medidas individuales de NO y NO_x.

3. Utilizando un generador de ozono previo al analizador, se hace reaccionar la mezcla del punto 2 con el ozono necesario para producir la concentración deseada de NO_2. Como la reacción del NO con O_3 es equimolecular y se supone completa, se genera en el ozonizador la

misma concentración de ozono que la que se requiere de dióxido de nitrógeno. (Siguiendo con el ejemplo anterior, se añade 130 ppb de O_3, que producirán la misma concentración de NO_2 –en ppb-).

Así pues, la concentración de NO_x (en ppb) introducida en el analizador es la misma que la del punto 2 y la diferencia entre las mezclas radica en la proporción NO/NO_2. Cuando las lecturas son estables se anotan 4 medidas individuales.

4. Por último, se interrumpe la producción de ozono en el generador, pero continúa la alimentación al analizador con la mezcla del punto 2. La norma establece que las medidas de los canales de NO y NO_x deben diferenciarse como máximo un 1% de los valores obtenidos en el citado punto.
5. Se repiten las etapas 2 a 4 para la segunda concentración de ensayo, esto es, para 248 ppb de NO_2.

IV.2.12.1.2 Ecuaciones y parámetros

La eficiencia del convertidor, E_{conv}, se calcula mediante la ecuación IV.32.

$$E_{conv} = \left(1 - \frac{(NO_x)_i - (NO_x)_f}{(NO)_i - (NO)_f}\right) \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.32)}$$

donde $(NO_x)_i$ y $(NO_x)_f$ son las concentraciones medias de NO_x obtenidas cuando se mide con y sin producción de ozono, respectivamente, y $(NO)_i$ y $(NO)_f$ son las concentraciones de NO análogas a las descritas para NO_x.

En realidad, el numerador de la fracción de la ecuación IV.32 representa el número de moléculas de NO_2 que no se han reducido en el convertidor, mientras que el denominador equivale al número total de moléculas de NO_2 obtenidas a partir de la reacción de NO con O_3. Para la mejor comprensión de la ecuación IV.32, en el Anexo I, se adjuntan dos ejemplos prácticos de cálculo de E_{conv}.

IV.2.12.1.3 Criterio de aceptabilidad

La eficiencia de la conversión debe ser al menos del 98%. Como se obtienen dos valores de E_{conv}, uno para cada nivel de concentración de NO_2 ensayado, se compara el menor de ellos con el criterio anterior.

IV.2.12.2 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras IV.69 a IV.72 se representan por medio de diagramas de barras los resultados obtenidos para cada uno de los dos ensayos con cada analizador. Cada diagrama se divide en dos partes. En la izquierda se representan los resultados obtenidos cuando no se trabaja con ozono y, por tanto, no se obtiene NO_2. En la parte derecha se recogen los resultados obtenidos cuando se incorpora ozono a la mezcla de NO, produciendo NO_2 en concentración igual al ozono proporcionado.

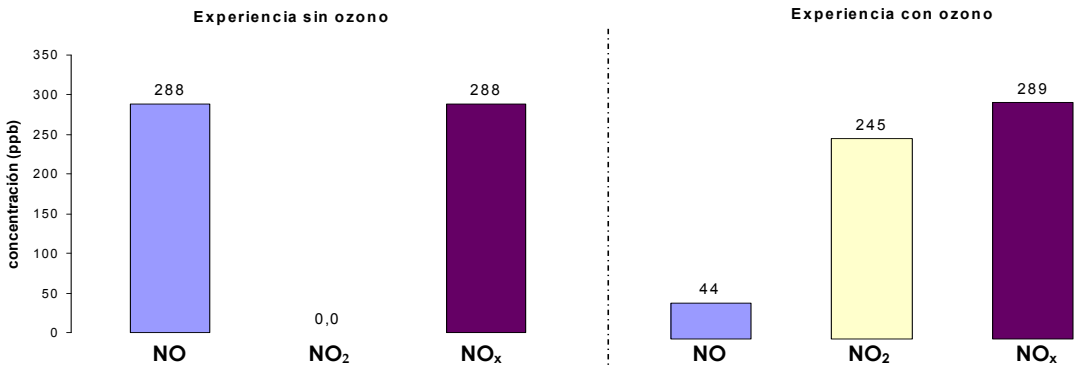


Figura IV.69.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador I en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 288 ppb.

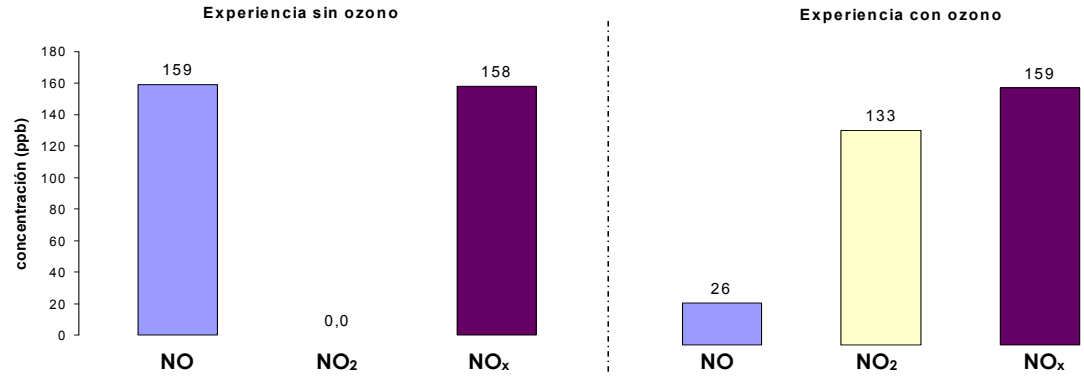


Figura IV.70.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador I en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 158 ppb.

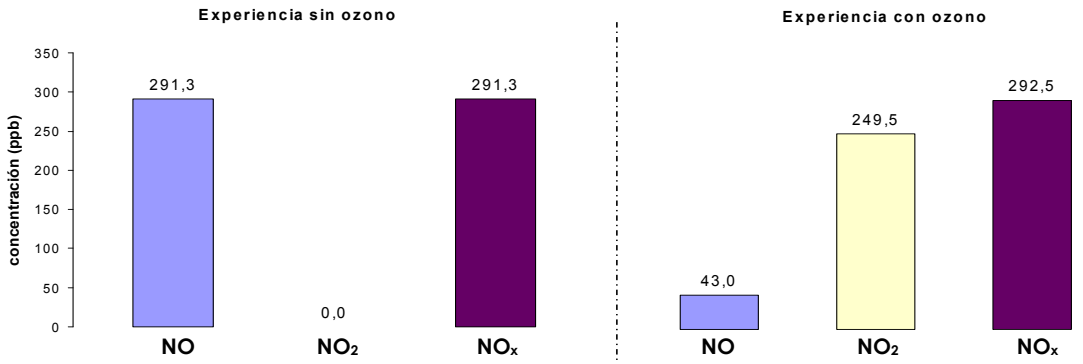


Figura IV.71.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador II en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 292 ppb.

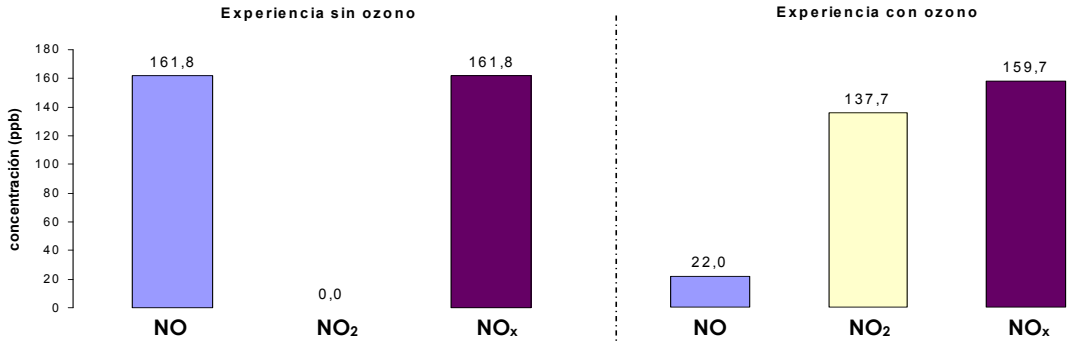


Figura IV.72.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador II en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 160 ppb.

En todos los ensayos se constata que la concentración de NO_2 generada a partir de la reacción entre el NO y el ozono es molarmente equivalente a la de esta última especie. Con las concentraciones indicadas en las figuras anteriores y la ecuación IV.32 se calcula, para cada caso, las eficiencias del convertidor, Tablas IV.45 y IV.46. Se ha resaltado en negrita el menor valor de la eficiencia encontrado con cada analizador. Los valores superiores al 100% son consecuencia, en parte, de las fluctuaciones de las lecturas de los analizadores y las del banco de dilución utilizado para la generación de las mezclas de los contaminantes empleados. En el apartado siguiente se justifica brevemente otra

causa que puede provocar eficiencias superiores al 100%. Como se observa, ambos equipos cumplen con el criterio especificado para esta característica de funcionamiento.

Tabla IV.45.- Eficiencia de la conversión de NO_2 a NO para los ensayos realizados con el Analizador I.

Ensayo a concentración de NO_2 del orden del 95 % del rango de certificación (248 ppb)			
Experiencia sin O_3		Experiencia con O_3 (~245 ppb)	
$[NO]_i$	$[NO_X]_i$	$[NO]_f$	$[NO_X]_f$
288	288	44	289
Econv = 100.4%			

Ensayo a concentración de NO_2 del orden del 50 % del rango de certificación (130 ppb)			
Experiencia sin O_3		Experiencia con O_3 (~133 ppb)	
$[NO]_i$	$[NO_X]_i$	$[NO]_f$	$[NO_X]_f$
159	159	26	159
Econv = 100%			

Tabla IV.46.- Eficiencia de la conversión de NO_2 a NO para los ensayos realizados con el Analizador II.

Ensayo a concentración de NO_2 del orden del 95 % del rango de certificación (248 ppb)			
Experiencia sin O_3		Experiencia con O_3 (~250 ppb)	
$[NO]_i$	$[NO_X]_i$	$[NO]_f$	$[NO_X]_f$
291.3	291.3	43	292.5
Econv = 100.5 %			

Ensayo a concentración de NO_2 del orden del 50 % del rango de certificación (130 ppb)			
Experiencia sin O_3		Experiencia con O_3 (~138 ppb)	
$[NO]_i$	$[NO_X]_i$	$[NO]_f$	$[NO_X]_f$
161.8	161.8	22	159.7
Econv = 98.5%			

IV.2.12.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Se considera que el enfoque de la norma para este ensayo es apropiado, puesto que se trabaja con concentraciones de NO_2 relativamente próximas a su valor límite horario. También lo son el criterio de aceptabilidad y el procedimiento de cálculo. Sin embargo, existe una **contradicción en la secuencia operativa descrita por la norma**, dado que no es posible cumplir con la totalidad de las premisas que establece, en concreto:

- Debe **suministrarse al analizador** una concentración conocida de alrededor del 50% del valor máximo del rango de certificación de **NO**, esto es, **481 ppb**, aproximadamente.

- El ensayo debe realizarse a dos niveles de concentración de **NO_2**: alrededor del 50% de su rango de certificación (**130 ppb**), en el primer caso, y del 90%, en el segundo (**248 ppb**). Por tanto, este punto establece la concentración de NO_2 que se debe generar.

- **El residuo de NO** después de la Valoración en Fase Gaseosa, esto es, **después de añadir ozono**, **debe ser del 10 al 20% del original**. Por tanto esta condición condiciona el exceso de NO. Puesto que el NO_2 se forma a partir de NO, mediante la reacción con ozono, y por cada mol de NO se obtiene uno de NO_2, **si se fija la concentración de NO_2 y el exceso de NO, queda determinada la cantidad de NO de partida**, por lo que la premisa del primer punto no puede cumplirse, si se respetan las dos últimas.

Puesto que únicamente existen dos "grados de libertad", por ejemplo, la concentración de NO_2 producida y el exceso de NO, la tercera variable está condicionada por las anteriores. **Para el desarrollo de este ensayo se ha desestimado la primera condición**.

Por otra parte, se recomienda que la calibración inicial del equipo no se realice con el valor especificado por la norma (de 673 a 770 ppb de NO) puesto que las concentraciones utilizadas en el ensayo son muy inferiores a dichos valores (de 20 a 300 ppb, aproximadamente) y por tanto, pueden llevar aparejados errores considerables derivados de la calibración, que podrían afectar al resultado de la eficacia de la conversión. Así pues, como se comenta en el apartado IV.1.2.2, se observan desviaciones positivas en las lecturas conforme disminuyen las concentraciones medidas como consecuencia del

efecto de apagado. Este hecho provoca que, al introducir ozono y evaluar el residuo de NO, se produzca una desviación positiva tanto mayor cuanto mayor es la concentración utilizada en la calibración, pudiendo originar que el término $(NO_x)_f$ sea superior al inicial, lo que propicia eficiencias de conversión superiores al 100%, lo que resulta incongruente.

IV.2.13 Incremento de la concentración de dióxido de nitrógeno debido al tiempo de residencia de la muestra en el analizador

IV.2.13.1 Planteamientos generales

La descripción de este ensayo en lo que se refiere a los objetivos, procedimiento operativo y criterio de aceptación es ambigua e inconcreta, lo que dificulta su realización y plantea incertidumbres que deben ser resueltas por los redactores de la norma. En este caso se ha considerado conveniente modificar la secuencia expositiva utilizada hasta ahora para los demás ensayos, describiendo el fenómeno y destacando las características y parámetros que influyen en el mismo, lo que permite justificar la propuesta de modificación que se incluye al final del apartado.

Como se ha comentado con anterioridad, el ozono y el óxido nítrico reaccionan entre sí para dar lugar a dióxido de nitrógeno. En la atmósfera, y en presencia de luz solar, las concentraciones de dichas especies se encuentran en equilibrio dinámico, determinado, fundamentalmente, por las siguientes reacciones [Butcher et col, 1971]:

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O \qquad \text{(ec. IV.33)}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad \text{(ec. IV.34)}$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(ec. IV.35)}$$

Si la intensidad de la luz solar decrece súbitamente, como ocurre cuando el aire se introduce en la línea de muestreo y en el propio analizador, la reacción IV.33 deja de producirse y las concentraciones de NO y O_3 disminuyen como consecuencia de la reacción IV.35, generando NO_2 en el sistema de muestreo, por lo que la concentración de este contaminante que detecta el analizador es superior a la realmente presente en el exterior. Por ello, la norma establece que se determine el incremento de la concentración de NO_2 debido a este efecto.

En la Figura IV.73 se representa un esquema de la disposición típica de los analizadores en las instalaciones reales, indicándose las especies que intervienen en el proceso, distinguiendo las concentraciones en el aire ambiente (con el subíndice "0") y las medidas por los analizadores (con el subíndice "t").

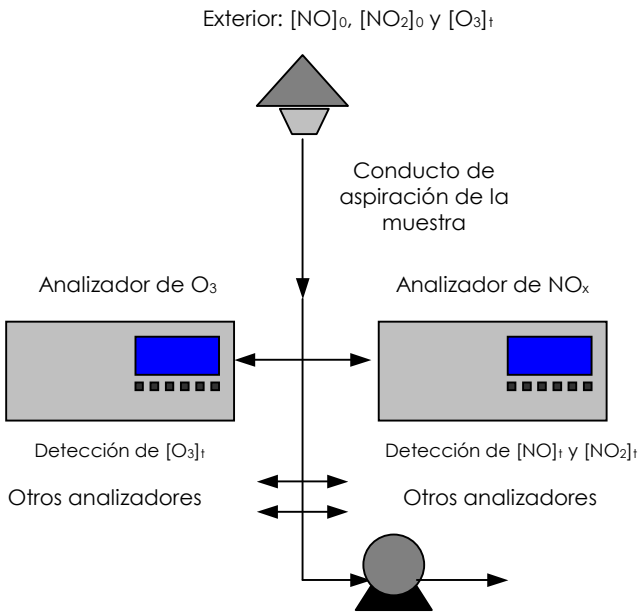


Figura IV.73.- Disposición esquemática típica de los analizadores de O_3 y NO_x en las instalaciones de vigilancia de la calidad del aire, y especies que intervienen en la reacción IV.35.

La concentración de NO_2 formada en el sistema de muestreo depende de los siguientes parámetros:

- Las concentraciones ambientales de O_3 y NO.
- El tiempo de residencia del aire en el conducto de aspiración y en el propio analizador.

De la ecuación IV.35 se deduce que el incremento de la concentración de NO_2, ($\Delta[NO_2]$), se puede calcular mediante:

$$\Delta[NO_2] = [NO_2]_t - [NO_2]_0 = [O_3]_0 - [O_3]_t \qquad \text{(ec. IV.36)}$$

dado que se parte del supuesto de que en el aire utilizado en el ensayo no hay otras especies que puedan ser oxidadas por el ozono.

En el Anexo A de la norma se indica la ecuación IV.37, que relaciona $[O_3]_0$ con $[O_3]_t$, $[NO]_t$ y el tiempo de residencia (t):

$$[O_3]_0 = \frac{([O_3]_t - [NO]_t)[O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \cdot e^{[([O_3]_t - [NO]_t)kt]}} \qquad \text{(ec. IV.37)}$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción IV.35, asignándole el valor de $4.43 \cdot 10^{-4}$ mol/(nmol·s) a 298 K.

Combinando las ecuaciones IV.38 y IV.39 se obtiene:

$$\Delta[NO_2] = [O_3]_t \left[\frac{[O_3]_t - [NO]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \cdot e^{[([O_3]_t - [NO]_t)kt]}} - 1 \right] \qquad \text{(ec. IV.38)}$$

La ecuación IV.38 permite estimar el incremento de la concentración de NO_2 en el sistema de muestreo a partir de las concentraciones de $[O_3]_t$ y $[NO]_t$ y del tiempo de residencia siempre que se opere a una temperatura de 298 K (o cualquier otra para la que se conozca la constante de velocidad).

En definitiva, y de acuerdo con la ecuación IV.38, para cada temperatura, **el incremento de la concentración de NO_2 depende de tres parámetros independientes ($[O_3]_t$, $[NO]_t$ y t), pero sólo el tiempo de residencia está relacionado con el diseño del analizador**, aunque debe tenerse en cuenta que en las instalaciones reales dicho tiempo también depende del conducto de aspiración –ver Figura IV.73-.

La norma establece como criterio de aceptación para este ensayo un incremento máximo en la concentración de NO_2 de 4 ppb.

IV.2.13.2 Discusión del ensayo

Los planteamientos anteriores facilitan la discusión del ensayo tanto en sus aspectos formales (redacción) como operativos y conceptuales.

En primer lugar, la norma **no delimita con claridad el "sistema de muestreo"** con relación al tiempo de residencia. Así, en la página 16 de la misma se indica que "*el tiempo de residencia en el sistema de muestreo, **desde la entrada de muestreo a la entrada del analizador**, debe ser inferior a 5 segundos*" para evitar un cambio significativo en las concentraciones; en este caso no se tiene en cuenta el tiempo de residencia en el analizador. En la página 19, el apartado 7.9 tiene como título "*Tiempo de residencia **en el sistema de muestreo y dentro del analizador***". Por otra parte, en la página 21, la denominación de la característica de funcionamiento número 22 es "*incremento de concentración de NO_2 debido al **tiempo de residencia en el analizador***", sin mencionar el correspondiente a la línea de muestreo. Por último, el título del Anexo A es

"*Cálculo de los tiempos de residencia para un incremento máximo permitido de NO_2 en la* ***línea de muestreo***" y las indicaciones para **el cálculo del incremento de NO_2 se hacen, únicamente, considerando el tiempo de residencia de la línea de muestreo**, de lo que se deduce que es ahí donde la norma pretende llevar a cabo la evaluación.

A diferencia de los demás ensayos, **la norma no describe el procedimiento operativo** a llevar a cabo, lo que plantea evidentes incertidumbres en cuanto a los equipos a utilizar (material y dimensiones de la línea de muestreo) y secuencia operativa.

Finalmente, **no se indican los parámetros** –concentraciones de ensayo- **para la aplicación del criterio de aceptación** que, como se indicó anteriormente, lo establece en un incremento máximo de NO_2 de 4 ppb. Debe tenerse en cuenta que la aceptación de dicho valor sin ningún otro requerimiento puede dar lugar a resultados inaceptables. Así, por ejemplo, si la concentración medida de NO_2 corresponde al valor límite anual (21 ppb) y se acepta el criterio citado, la concentración real externa podría ser de 17 ppb, lo que daría lugar a un error relativo del 23%, que supera la incertidumbre máxima total del 15% establecida en la legislación vigente para el NO_2 (Real Decreto 1073/2002).

IV.2.13.3 Bases para una propuesta de modificación del ensayo

El incremento de concentración de dióxido de nitrógeno en el sistema de muestreo es un proceso natural y, de acuerdo con la ecuación IV.38, el tiempo de residencia en dicho sistema es el único parámetro relacionado con el diseño de los analizadores de NO_x y, por consiguiente, el único controlable, aunque dentro de ciertos límites.

Conviene evaluar teóricamente la influencia de dicho tiempo en la formación de NO_2 para establecer límites razonables que puedan servir de pauta a los fabricantes de los analizadores y para dimensionar el conducto de muestreo de las estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica. Por ello se proponen los siguientes criterios:

1. Como se comentó en el apartado anterior, establecer como criterio de aceptación un determinado incremento máximo de concentración de

NO_2 no resulta adecuado. Por ello, y a juicio de la redactora de esta Tesis, se estima más conveniente **fijar un incremento relativo de dicha concentración**; en este sentido, teniendo en cuenta la incertidumbre máxima permitida en la legislación para la medida de NO_2 (15%), se propone un incremento porcentual que no supere el 20% de dicha incertidumbre, lo que representa el 3% de la desviación de las lecturas de dicho analito. Según este criterio y, teniendo en cuenta la ecuación IV.38, se verifica:

$$\Delta_{CTR} = \frac{\Delta[NO_2]}{[NO_2]} = \frac{[NO_2]_t - [NO_2]_0}{[NO_2]_t} = 0.03 = \frac{[O_3]_t}{[NO_2]_t}\left[\frac{[O_3]_t - [NO]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \cdot e^{[([O_3]_t - [NO]_t)kt]}} - 1\right]$$

(ec. IV.39)

de donde:

$$[NO_2]_t = \frac{[O_3]_t}{0.03}\left[\frac{[O_3]_t - [NO]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \cdot e^{[([O_3]_t - [NO]_t)kt]}} - 1\right] \qquad \text{(ec. IV.40)}$$

2. El tiempo de residencia del aire muestreado en las instalaciones reales utilizadas para la vigilancia de la calidad del aire es la suma del que corresponde al conducto de aspiración y el del propio analizador.

   Para el primero se establecen los siguientes parámetros:

   Longitud: 2 metros –desde la entrada de aire exterior hasta el analizador-; diámetro: 0.025 metros

   Caudal de aspiración medio: 20 l/min (se tiene en cuenta que el caudal total muestreado se utiliza para todos los analizadores de la instalación).

   Con estos parámetros se obtiene un tiempo de residencia en el conducto de 2.9 segundos, aproximadamente.

Los tiempos de residencia en los analizadores pueden tener mayor variabilidad. Suponiendo un volumen libre interno (hasta la cámara de reacción del NO con O_3, excluyendo el de la cámara de reducción) de 20 cm^3 y un caudal de 500 cm^3/min se obtiene un tiempo de residencia de 2.4 segundos.

En definitiva, se estima razonable aceptar un tiempo medio de residencia total del sistema de unos 5 segundos, por lo que se propone estimar a continuación el incremento relativo de NO_2 para 4, 5 y 6 segundos.

Utilizando la ecuación IV.40 para cada uno de los tiempos de residencia propuestos, se obtienen sendas funciones que relacionan $[NO_2]_t$ con $[O_3]_t$ y $[NO]_t$, tales que la desviación porcentual del primero es el valor máximo establecido (3%). Para disponer de una información gráfica de la relación IV.42 se ha representado $[NO_2]$ frente a $[NO]_t$ tomando como parámetro $[O_3]_t$, según los criterios siguientes:

1. Las concentraciones de NO y NO_2 se han limitado a 200 ppb que corresponde, aproximadamente, al umbral de alerta establecido en la legislación para NO_2.

2. Las concentraciones de ozono consideradas son las indicadas en la Tabla IV.47.

3. La temperatura del aire ambiente es de 298 K.

Tabla IV.47.- Concentraciones de ozono utilizadas para calcular las relaciones $[NO_2]_t$ vs $[NO]_t$ mediante la ecuación IV.40 para cada uno de los tiempos de residencia seleccionados (4, 5 y 6 segundos).

	Fracciones del valor objetivo para el O_3 (60 ppb)				Umbral de alerta (ppb)
	1/10	1/5	1/2	1/1	
$[O_3]$, ppb	6	12	30	60	120

En la Figura IV.74 se representan los resultados obtenidos observándose que, aunque la ecuación IV.40 tiene un factor exponencial, las relaciones $[NO_2]_t$ vs $[NO]_t$ son prácticamente rectilíneas.

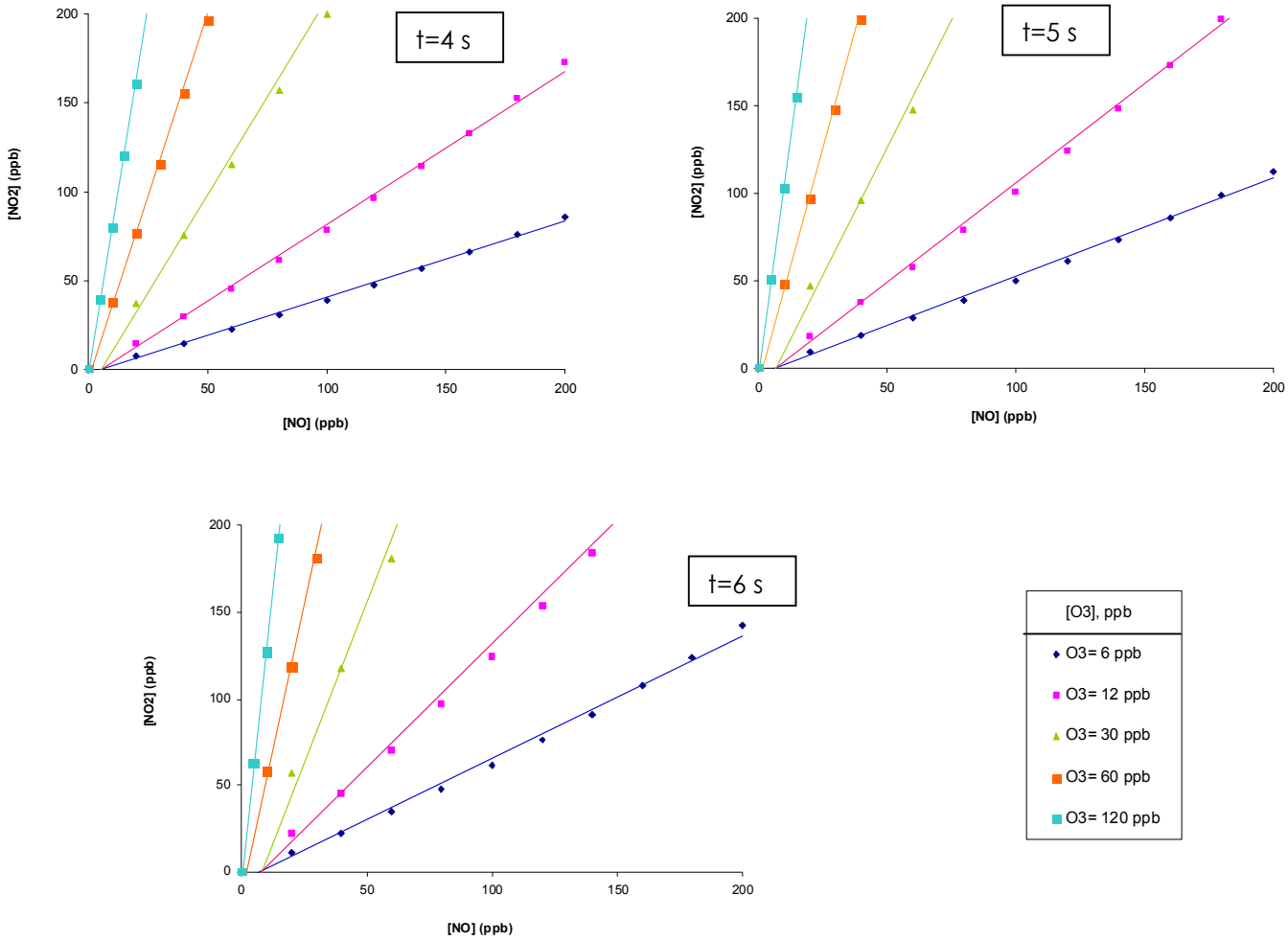


Figura IV.74.- Relaciones de $[NO_2]$ vs [NO] para los tiempos de residencia, t, y concentraciones de ozono indicadas a 298 K.

Pueden construirse gráficas similares a las de la Figura IV.74 para otras temperaturas siempre que se conozca el valor de la constante cinética de la reacción IV.35. Para tal fin pueden ser de utilidad los valores de *k* proporcionados por Clyne (1964), para temperaturas comprendidas entre 216 y 322 K.

Interpretación de los resultados utilizando las relaciones gráficas de la Figura IV.74

En la gráfica correspondiente al tiempo de residencia, *t*, del sistema de muestreo utilizado (a partir de los volúmenes de los conductos de la línea y del analizador, y de los caudales de aspiración) se representan los valores de $[NO]_t$,

$[NO_2]_t$ y $[O_3]_t$ leídos en los analizadores. Para ilustrar la interpretación se ha utilizado la gráfica genérica de la Figura IV.75.

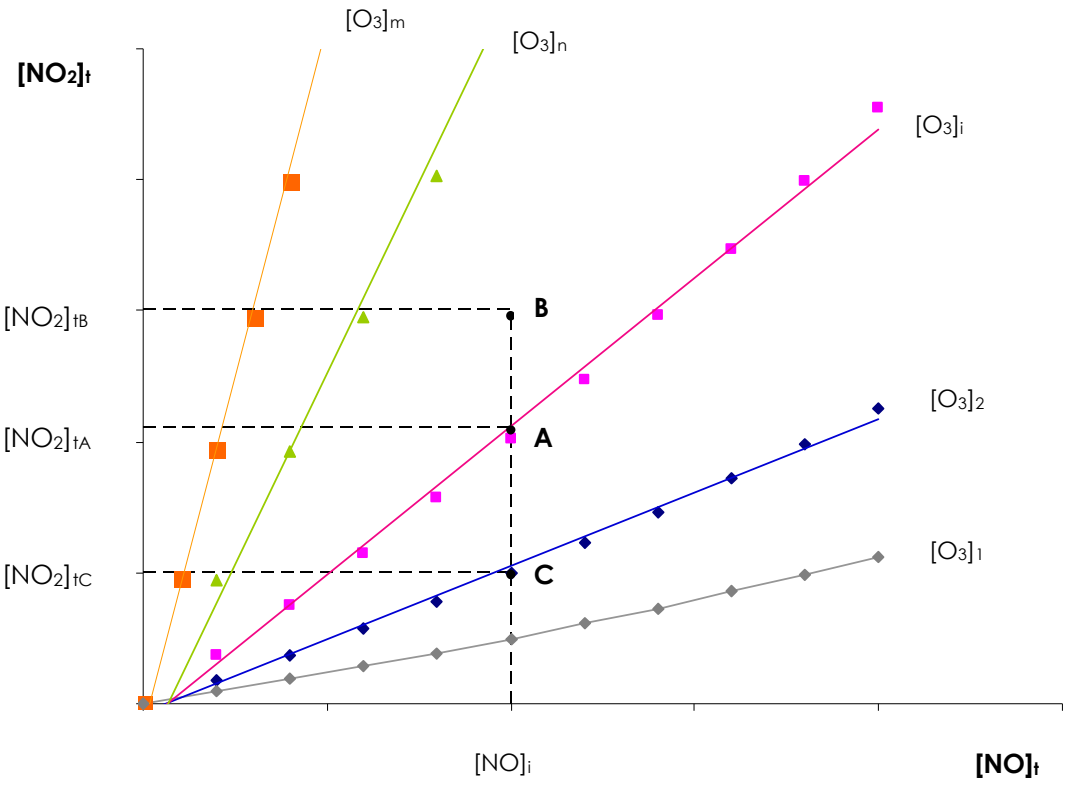


Figura IV.75.- Representación genérica de la relación NO_2 vs NO tomando como parámetro [O3]

Al representar sobre la Figura IV.75 las concentraciones de las tres especies, se dispone de un punto que corresponde a los valores de $[NO_2]_t$ y $[NO]_t$ y una recta que corresponde a la concentración de ozono $[O_3]_i$ existente. Se pueden producir las tres situaciones siguientes:

1. Si el punto que representa los valores de $[NO_2]_t$ y $[NO]_t$ está sobre la recta $[O_3]_i$ –como ocurre con A- la concentración $[NO_2]_t$ cumple con la desviación máxima establecida, esto es, el aumento de $[NO_2]$ en el sistema de muestreo (con tiempo de residencia *t*), resultaría un 3% superior a la concentración exterior de dicho analito.

2. Si el punto que representa los valores de $[NO_2]_t$ y $[NO]_t$ está por encima de la recta que corresponde a $[O_3]_i$ –como ocurre con B-, el incremento porcentual de la concentración de NO_2 en el sistema de muestreo es inferior al criterio utilizado (<3%).

3. Si el punto $[NO_2]_t$, $[NO]_t$ está por debajo de la recta que corresponde a $[O_3]_t$, tal como sucede con C, ocurre lo contrario de lo comentado en el apartado anterior, esto es, el incremento porcentual de $[NO_2]_t$ supera el criterio de aceptación propuesto (>3%).

Para justificar los resultados de los dos últimos apartados se parte de la ecuación IV.39, donde se deduce que si $[NO]_t$ y $[O_3]_t$ permanecen constantes y $[NO_2]_t$ crece/decrece respecto a $[NO_2]_{tA}$ el valor del incremento de concentración de esta especie debe disminuir/aumentar, respectivamente, para mantener la coherencia de la ecuación IV.40. En otros términos, la línea que representa $[O_3]_i$ divide la gráfica en dos regiones –ver Figura IV.75- tales que en la zona superior se verifica el criterio de aceptación y, por el contrario, en la zona inferior no se verifica.

En definitiva, el procedimiento descrito permite relacionar las concentraciones de las especies implicadas y proporciona una perspectiva generalizada de las posibles situaciones que pueden producirse en la práctica.

En base a lo anterior se propone:

1. Recomendar que los tiempos de residencia en el conducto de aspiración y en el analizador sean lo más bajos posibles.

2. Una vez establecido un tiempo de residencia razonable, representar la relación correspondiente de las especies implicadas:

$$[NO_2]_t = f([NO]_t, [O_3]_t, T, CA)$$

donde CA es la fracción adoptada para el criterio de aceptación (como se ha reiterado antes, se propone en esta Tesis adoptar el valor de 0.03) y T es la temperatura ambiente.

3. La representación de los valores encontrados en la figura anterior ayudará a la toma de decisiones. En este sentido, una posibilidad considerada acertada consiste en corregir el valor de $[NO_2]_t$ mediante la ecuación IV.38. Si se acepta este planteamiento, no es necesario incluir la desviación de la concentración de NO_2 en la ecuación que se utiliza para el cálculo de la incertidumbre.

IV.2.14 Resumen de los resultados obtenidos en laboratorio

La Tabla IV.48 es un cuadro-resumen del comportamiento observado en las pruebas de laboratorio en relación a los siguientes parámetros:

1. Dependencia de los resultados (porcentuales) obtenidos con el nivel de concentración ensayado.

2. Dependencia de los resultados obtenidos con el contaminante ensayado (NO o NO_2).

Tabla IV.48.- Cuadro-resumen del comportamiento observado en los ensayos de laboratorio en relación a las concentraciones de ensayo y la especie implicada (NO o NO_2).

Característica de funcionamiento	Dependencia con el nivel de concentración	Dependencia con el contaminante ensayado
Tiempo de respuesta	No	Depende del analizador
Deriva a corto plazo	-	No
Desviación típica de repetibilidad	**Sí**	**Sí**
Falta de ajuste	**Sí**	No
Coeficiente de sensibilidad a la presión	No	No
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de muestra	No	**Sí**
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante	No	**Sí**
Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico	No	**Sí**
Interferencia del vapor de agua	No	No
Interferencia del dióxido de carbono	No	No
Interferencia del amoniaco	No	**Sí**
Interferencia del ozono	-	**Sí**
Efecto del promedio	**Sí**	**Sí**
Diferencia entre puertos de entrada	No	No
Eficiencia del convertidor	No	No se aplica
Incremento (porcentual) de la concentración de NO_2 en la línea de muestreo	Sí	**Sí**

Como se observa en la Tabla IV.48, hay determinados parámetros que afectan de modo diferente a uno y otro canal de medida como es el caso de la interferencia del amoniaco o los coeficientes de sensibilidad a las temperaturas de muestra y temperaturas circundantes. Por otro lado, algunos de ellos no guardan proporcionalidad a diferentes niveles de concentración de ensayo, como es el caso de la desviación típica de repetibilidad o la falta de ajuste.

En el apartado IV.4 relativo al cálculo de la incertidumbre típica combinada de las medidas se hará referencia a la Tabla IV.48 para realizar el cálculo de la citada incertidumbre de la forma más exacta posible con el mínimo número de ensayos.

IV.3 Resultados de los ensayos en campo

IV.3.1 Consideraciones generales

Este ensayo pretende evaluar el comportamiento de los analizadores en lo que se refiere a la **deriva** y **reproducibilidad**, durante un periodo continuado de tres meses (12 semanas) en una estación de vigilancia atmosférica real. Conocida la deriva de cada analizador se establece el **periodo de operación desatendida**, que es la tercera característica de funcionamiento investigada.

Para asegurar la representatividad de los datos utilizados en el cálculo de los tres parámetros de interés –deriva, periodo de operación desatendida y reproducibilidad-, la captura mínima de datos válidos debe representar, al menos, el 90% del total de datos horarios correspondientes a las doce semanas de mediciones.

IV.3.1.1 Periodo de disponibilidad del analizador

IV.3.1.1.1Definición

Según la norma UNE EN 14211, "*es el periodo total de tiempo con datos útiles de medida*", esto es, el tiempo operativo, sin tener en cuenta los periodos en los que se realizan las calibraciones, verificaciones, mantenimiento y cortes de corriente.

IV.3.1.1.1.1 Ecuaciones y parámetros

La disponibilidad del analizador durante el ensayo en campo, A_a, se calcula mediante la ecuación IV.41.

$$A_a = \frac{t_U}{t_t} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.41)}$$

donde t_U es el tiempo con datos de medida validados y t_t es la duración total del ensayo de campo, ambos expresados en horas.

IV.3.1.1.1.2 Criterio para la validez del ensayo de campo

La disponibilidad de cada analizador, definida según la ecuación IV.43, debe ser al menos del 90%.

IV.3.1.1.1.2 Periodo de disponibilidad de los analizadores de ensayo

El ensayo de campo comenzó a las 15 horas del 28 de noviembre de 2008 y acabó el 20 de febrero de 2009 a la misma hora, lo que implica una duración total de 84 días, esto es, 12 semanas, Tabla IV.49. Las concentraciones se promedian horariamente, de modo que, teóricamente, se dispone de 24 datos por día. Debido a diferentes circunstancias, no se pudieron obtener todos los datos de algunos días, señalados en gris, detallándose en la Tabla IV.50 la franja horaria y la causa de la indisponibilidad de los mismos.

Tabla IV.49.- Calendario del ensayo de campo. En gris, días en los que no se dispone de todos los datos.

Mes	L	M	X	J	V	S	D
Nov					28	29	30
Dic	1	2	3	4	5	6	7
	8	9	10	11	12	13	14
	15	16	17	18	19	20	21
	22	23	24	25	26	27	28
	29	30	31				
Ene				1	2	3	4
	5	6	7	8	9	10	11
	12	13	14	15	16	17	18
	19	20	21	22	23	24	25
	26	27	28	29	30	31	
Feb							1
	2	3	4	5	6	7	8
	9	10	11	12	13	14	15
	16	17	18	19	20		

Tabla IV.50.- Días y horas en las que no se dispone de datos de concentración válidos junto con las circunstancias que los motivaron.

Día	Hora	Causa
02/12/08	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
05/12/08	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
12/12/08	13:00 y 14:00	Verificación del cero y del *span*
19/12/08	12:00	Verificación del cero y del *span*
26/12/08	7:00-10:00	Corte de energía
26/12/08	11:00 y 12:00	Verificación del cero y del *span*
30/12/08	3:00-23:00	Corte de energía
31/12/08	00:00-23:00	
01/01/09	00:00-23:00	
02/01/09	00:00-9:00	
02/01/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
09/01/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
16/01/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
23/01/09	19:00 y 20:00	Verificación del cero y del *span*
30/01/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
02/02/09	11:00	Operaciones de mantenimiento
06/02/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
13/02/09	6:00-9:00	Corte de energía
13/02/09	10:00 y 11:00	Verificación del cero y del *span*
17/02/09	9:00-23:00	Corte de energía
18/02/09	00:00-10:00	
20/02/09	11:00 y 12:00	Verificación final del cero y del *span*

Las verificaciones del cero y del *span*, necesarias para el cálculo posterior de la deriva y del periodo de operación desatendida, se han llevado a cabo dos veces en la primera semana de ensayo y una vez por semana en las siguientes.

Como se indica en la Tabla IV.50, se produjeron cortes imprevistos de corriente eléctrica de diversa duración, con el inconveniente de que el sistema de adquisición de datos de la Estación de Vigilancia no se reinicia automáticamente una vez que se reestablece el suministro eléctrico, por lo que, hasta que no se detecta el fallo y se reinicia manualmente in situ no se vuelven a obtener datos. Estos cortes coincidieron, principalmente, con periodos vacacionales de Navidad por lo que en algunos casos se detectaron después de varios días.

Teniendo en cuenta lo anterior, los periodos total y operativo han sido 2016 y 1832 horas, respectivamente, por lo que el periodo de disponibilidad de los analizadores, A_d, fue de 90.9%, lo que verifica requisito operativo de la norma.

Se recomienda que se implante un mecanismo que permita la reiniciación automática del sistema de adquisición de datos tras un corte de energía eléctrica en la caseta para garantizar el periodo de validez operativa de acuerdo con la Directiva 2008/50/CE (90%).

IV.3.2 Deriva a largo plazo y periodo de operación desatendida

IV.3.2.1 Definiciones

La deriva a largo plazo se define en la norma UNE EN 14211 como "*la diferencia entre las lecturas de cero o rango en un periodo determinado de tiempo*".

El periodo de operación desatendida, por su parte, es "*el periodo de tiempo dentro del cual la deriva está dentro del criterio de funcionamiento de la deriva a largo plazo. No obstante, si el fabricante del equipo especifica un periodo más corto de mantenimiento, entonces éste debe tomarse como periodo de operación desatendida*".

Los parámetros citados se incluyen en el mismo apartado dada la evidente relación entre ellos y por ser común el procedimiento operativo de cálculo.

IV.3.2.1.1 Procedimiento operativo

Como se ha comentado en el apartado III.2.3.4, al inicio del ensayo de campo se deben calibrar los analizadores a cero y al 80%, aproximadamente, del límite superior del rango de certificación para el NO. Una vez hecho ésto **no se realiza ningún otro ajuste posterior de los equipos durante los tres meses que dura el ensayo**. No obstante, **cada 15 días**, la norma indica que debe verificarse el comportamiento de los analizadores. Para ello se procede del siguiente modo:

1. Se desconectan los filtros para partículas situados en la entrada de muestra de los analizadores.

2. Se suministra **de forma simultánea** a ambos equipos **aire cero**. Después de esperar el tiempo necesario para la estabilización de las lecturas, se anotan cinco medidas individuales para cada analizador.

3. A continuación se suministra **de forma simultánea** una **concentración de NO próxima al 90% del límite superior del rango de certificación del NO** y, una vez estabilizadas las lecturas, se anotan cinco medidas individuales con cada equipo.

4. Se conectan nuevamente los filtros a los analizadores y éstos al sistema de muestreo para proseguir midiendo las concentraciones ambientales de los óxidos de nitrógeno.

IV.3.2.1.2 Ecuaciones y parámetros

Las derivas del cero, $D_{L,z}$, y del rango, $D_{L,s}$, se calculan con las ecuaciones IV.42 y IV.43, respectivamente, cada quince días. Cuando la deriva exceda el criterio de aceptabilidad para este ensayo, se considera que **el periodo de operación desatendida para el analizador es igual al número de semanas hasta que se observa el incumplimiento menos dos**. El valor de la deriva a largo plazo, D_L, para cada analizador es el correspondiente al final del periodo de operación desatendida.

$$D_{L,z} = \left(\overline{C}_{a,L,Z,2} - \overline{C}_{a,L,Z,1}\right) \qquad \text{(ec. IV.42)}$$

$$D_{L,s} = \frac{\left(\overline{C}_{a,L,s,2} - \overline{C}_{a,L,s,1}\right) - D_{L,z}}{\overline{C}_{a,L,s,1}} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.43)}$$

donde $\overline{C}_{a,L}$ es la concentración media de NO leída y los subíndices *z* y *s* distinguen el valor del cero y del rango, respectivamente, mientras que *1* y *2* hacen referencia al inicio y al final del periodo de deriva, respectivamente.

IV.3.2.1.3 Criterios de aceptabilidad

De acuerdo con la norma UNE EN 14211, la deriva a largo plazo del cero, $D_{L,z}$, no debe ser superior a 5 ppb, mientras que la del nivel de rango, $D_{L,s}$, no debe ser superior al 5% del límite superior del rango de certificación.

La norma indica que el criterio de aceptabilidad para el periodo de operación desatendida ha de ser de tres meses o inferior si así lo indica el fabricante, aunque el mínimo recomendado es de dos semanas.

IV.3.2.2 Resultados del ensayo

La Tabla IV.51 contiene las concentraciones medias de cero y rango obtenidas cada dos semanas con los dos analizadores de ensayo, así como las respectivas derivas calculadas de acuerdo con las ecuaciones IV.42 y IV.43.

Tabla IV.51.- Resultados del ensayo de deriva a largo plazo.

	Deriva del Analizador I para NO				Deriva del Analizador II para NO			
FECHA	Conc. cero (ppb)	Deriva del cero (ppb)	Conc. de rango (ppb)	Deriva del rango (%)	Conc. cero (ppb)	Deriva del cero (ppb)	Conc. de rango (ppb)	Deriva del rango (%)
28/11/2008	0.0	-	865	-	2.4	-	866.6	-
12/12/2008	0.0	0.0	851	-1.6	5.09	2.69	867.1	-0.3
26/12/2008	0.1	0.1	847	-2.1	3.94	1.54	854.5	-1.6
09/01/2009	0.0	0.0	830	-4.0	-1.14	-3.54	836.2	-3.1
23/01/2009	-0.1	-0.1	885	2.3	4.54	2.14	829.3	-4.6
06/02/2009	0.0	0.0	903	4.4	3.26	0.86	808.7	**-6.8**
20/02/2009	0.0	0.0	814	**-5.9**	5.36	2.96	825.8	**-5.0**

Como se observa en la Tabla IV.51, el Analizador I incumple el criterio de la deriva del rango en la última verificación (a las 12 semanas), por lo que su periodo de operación desatendida es de 10 semanas, siendo las derivas máximas del cero y rango durante dicho periodo de 0.1 ppb y del 4.4%, respectivamente.

El Analizador II incumple el criterio de la deriva en la décima semana del ensayo, por lo que su periodo de operación desatendida es de 8 semanas y las derivas del cero y el rango al finalizar dicho periodo son -3.54 ppb y –4.6%, respectivamente.

Aunque el periodo de operación desatendida de los analizadores de ensayo es inferior a 3 meses, se considera que ambos analizadores cumplen con este criterio, puesto que en ambos casos dicho periodo es superior a dos semanas, que es el periodo mínimo entre dos verificaciones sucesivas establecido en la norma para asegurar la calidad de los datos recogidos.

IV.3.2.3 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

El primer lugar resalta el hecho de que se indique que los equipos se calibren en la concentración correspondiente al 80% del rango de certificación, esto es, a 770 ppb, y que cada quince días se introduzca una concentración

próxima al 90% de dicho rango, esto es, de 866 ppb, por lo que ambos valores resultan discordantes y no comparables. Como se ha comentado anteriormente, conviene calibrar a un nivel próximo a las concentraciones que se van a medir y, en cualquier caso, si se va a realizar el seguimiento de la deriva **es necesario que las concentraciones de calibración y de verificación sean las mismas,** ya sea el 80 o el 90% del límite superior del rango de certificación. Por este motivo, en las pruebas llevadas a cabo en este Trabajo se calibraron y verifican los analizadores con 866 ppb de NO. Por otra parte, se estima que la concentración propuesta por la norma es excesivamente alta en comparación con las concentraciones ambientales de NO_x habituales en aire ambiente.

En este ensayo la norma no propone evaluar la **deriva del canal de NO_2,** si bien, como se observó en el ensayo de la deriva a corto plazo, al menos, para el Analizador I parece que ambos canales se comportan de manera similar. No obstante, y dado que el NO_2 es el contaminante regulado en inmisión se estima conveniente realizar el ensayo también para esta especie.

Otro aspecto discutible de este ensayo es la definición del criterio de aceptación de la deriva. En la página 21 de la norma UNE EN 14211 se indica que, **para la concentración de rango**, **la máxima deriva permitida es del 5% del valor máximo del rango de certificación**. Sin embargo, en la ecuación IV.43, el cálculo de la deriva se refiere, como es lógico, a la concentración inicial de calibración (770 ppb) y no al límite superior del rango de certificación. Por ello, debería indicarse que **la deriva máxima es del 5% del valor inicial de calibración o, simplemente, del 5%**.

IV.3.3 Desviación típica de reproducibilidad

IV.3.3.1 Definición

La desviación típica de reproducibilidad informa del *grado de cercanía entre los resultados de medidas simultáneas con dos analizadores en aire ambiente, realizadas en las mismas condiciones de medida, que incluyen el mismo procedimiento de medida, la misma estación de medida, dos analizadores idénticos y el mismo periodo de operación desatendida*.

Como se ha comentado en el apartado III.2.1 de Materiales y Métodos, no fue posible disponer de dos analizadores del mismo fabricante y modelo por lo que el ensayo no se realiza en las condiciones propuestas en la norma, aunque la utilización de dos analizadores diferentes ha permitido deducir conclusiones de interés.

IV.3.3.1.1 Procedimiento operativo

La realización de este ensayo consiste, únicamente, en registrar las concentraciones NO_2 en aire ambiente con los analizadores de ensayo durante tres meses consecutivos, previa calibración de los mismos, según lo descrito en el apartado IV.3.3.1.1. Posteriormente, las concentraciones (en este caso, diezminutales) se transforman en medias horarias.

IV.3.3.1.2 Ecuaciones y parámetros

Con los datos horarios antes citados se calculan las diferencias de concentraciones de las dos lecturas simultáneas de ambos analizadores, d_i, de acuerdo con la ecuación IV.44.

$$d_i = C_{i,1} - C_{i,2} \qquad \text{(ec. IV.44)}$$

donde $C_{i,1}$ y $C_{i,2}$ son las concentraciones medias horarias simultáneas en el instante i-ésimo de los dos analizadores de ensayo para el contaminante estudiado (NO o NO_2).

La desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo, $S_{r,f}$, se calcula con la ecuación IV.45:

$$S_{r,f} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{2n}}}{\overline{C}_{CONT}} \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.45)}$$

donde *n* es el número de datos horarios válidos durante los tres meses de ensayo y $\overline{C}_{CONT}$ es el valor medio de concentración registrado en el aire ambiente durante ese periodo, calculado con la ecuación IV.46:

$$\overline{C}_{CONT} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (C_{i1} + C_{i2})}{2n} \qquad \text{(ec. IV.46)}$$

donde C_i es la concentración i-ésima leída de forma simultánea por los analizadores ensayados y los subíndices *1* y *2* hacen referencia a cada uno de ellos.

IV.3.3.1.3 Criterio de aceptabilidad

La norma establece una desviación típica máxima del 5%.

IV.3.3.2 Resultados del ensayo

En el Anexo II se recogen los datos horarios de concentración de NO y NO_2 registrados con cada analizador y en la Tabla IV.52 los valores siguientes: los sumatorios de los cuadrados de las diferencias de concentración, las concentraciones medias de ambos gases durante el periodo de ensayo y las respectivas desviaciones típicas de reproducibilidad para cada gas.

Tabla IV.52.- Variables requeridas para el cálculo de la desviación típica de reproducibilidad.

	NO	**NO_2**
$\sum_{i=1}^{n} d_i^2$ (ppb²)	93417.6	101045.7
$\overline{C}_{CONT}$ (ppb)	31.8	24.8
n	1832	
$S_{r,f}$ (%)	15.9	21.2

Como se puede observar en la Tabla IV.52 las desviaciones típicas de reproducibilidad son superiores al criterio de aceptación. Se estima que es debido a que los analizadores empleados son diferentes, por lo que presentan comportamientos distintos al monitorizar aire ambiente.

Cabe señalar que el valor medio de NO_2 obtenido durante los tres meses es próximo al valor límite anual (21 ppb), habiéndose llevado a cabo el ensayo en los meses invernales en los que las concentraciones de esta especie son las máximas observadas durante el año, por lo que cabe esperar un valor medio anual inferior cuando se contabilicen las concentraciones del resto del año.

En el Anexo II se observa, en general, que el Analizador I proporciona niveles superiores de concentración que el Analizador II a concentraciones altas, mientras que sucede lo contrario a concentraciones bajas. Este hecho está posiblemente relacionado con los diferentes tiempos de respuesta de los equipos que, como se comentó en la correspondiente prueba, son superiores para el Analizador II. La Estación de Vigilancia de San Basilio se sitúa próxima a la Autovía A-30, presentando picos de emisión de óxidos de nitrógeno. El Analizador I responde más rápidamente a estos cambios por lo que sus concentraciones medias horarias son más extremas –y próximas a las reales- que las del Analizador II.

La representación de las concentraciones obtenidas con cada analizador revela que, aunque existen diferencias cuantitativamente importantes en muchos casos, los perfiles diarios de concentración son similares, Figuras IV.76 y IV.77. Llama especialmente la atención el hecho de que, a partir del 27 de enero a la 1:00, el Analizador II comienza a dar valores de NO_2 superiores a los del Analizador I –contrariamente a lo que venía sucediendo hasta entonces-, manteniéndose esta tendencia hasta el final del ensayo. El análisis de la evolución de la deriva de los equipos no permite justificar este comportamiento, más bien contradice lo sucedido, puesto que, a partir del 17 de enero las lecturas de NO_2 registradas con el Analizador II en las verificaciones están en todos los casos por debajo de las obtenidas con el Analizador I.

En definitiva, el comportamiento particular de cada uno de los equipos ensayados ocasiona lecturas de concentración diferentes del mismo analito. Desafortunadamente, el verdadero propósito de esta prueba –determinar si existen diferencias significativas en las lecturas obtenidas con dos analizadores

idénticos del mismo mensurando- no se ha podido realizar por limitaciones presupuestarias.

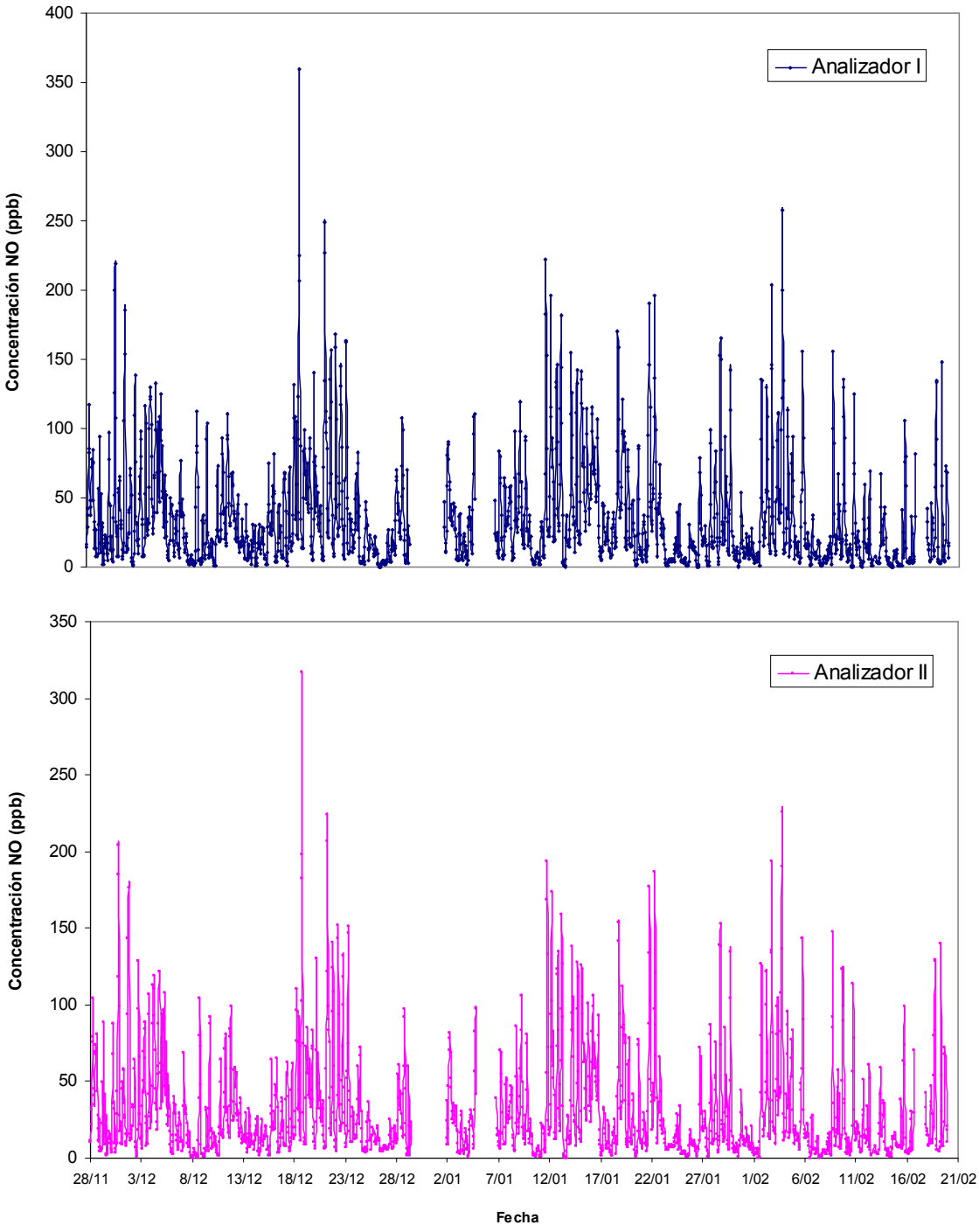


Figura IV.76.- Perfiles de concentración de NO obtenidos durante el ensayo de campo con los Analizadores I y II.

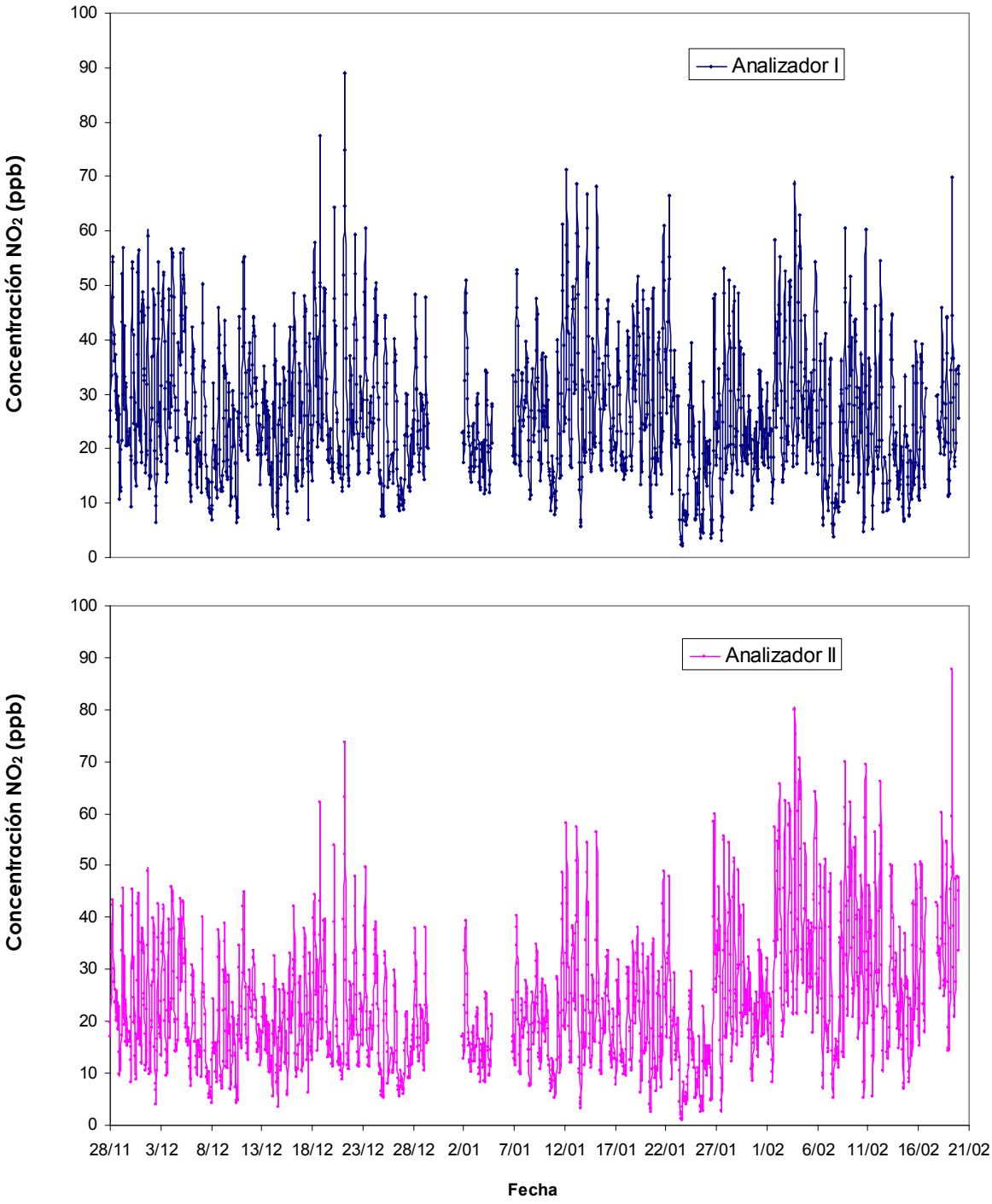


Figura IV.77.- Perfiles de concentración de NO_2 obtenidos en el ensayo de campo con los Analizadores I y II.

IV.3.3.3 Estudio crítico del ensayo

Se estima que el ensayo, en general, está bien planteado. Cabe mencionar, no obstante, que en la página 21 de la norma se indica que debe realizarse para NO_2, sin embargo, al comienzo de los ensayos, con referencia a las calibraciones, no se indica que se realicen para dicho canal, lo que resulta sorprendente.

IV.3.3.4 Propuestas de modificaciones

A tenor de lo anterior, se recomienda realizar la calibración del canal de NO_2 una vez ajustados los canales de NO y NO_x de los analizadores. Para ello conviene utilizar *valoración en fase gaseosa* con una concentración de rango no superior a 200 ppb de NO_2.

IV.3.4 Resumen de los resultados obtenidos en campo

Se adjunta un resumen de los resultados obtenidos en campo, en relación a la dependencia de los mismos con el contaminante estudiado y el nivel de concentración.

Tabla IV.53.- Cuadro-resumen del comportamiento observado en los ensayos de campo en relación a las concentraciones de ensayo y la especie implicada (NO o NO_2).

Característica de funcionamiento	Dependencia con el nivel de concentración	Dependencia con el contaminante ensayado
Deriva a largo plazo	-	-
Periodo de operación desatendida	-	-
Desviación típica de reproducibilidad	No aplicable	Sí

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de campo no se ha podido determinar si existe o no dependencia de la deriva con el nivel de concentración ensayado aunque presumiblemente no deben existir diferencias porcentuales pues implicaría pérdida de linealidad de las lecturas. Tampoco se tienen datos suficientes sobre el comportamiento del canal de NO_2 pero se recomienda la evaluación del mismo.

IV.4 Cálculo de la incertidumbre expandida

IV.4.1 Objeto

El objeto de este apartado es calcular las incertidumbres expandidas que se especifican en la norma UNE-EN 14211 y que, junto con los ensayos de laboratorio y campo, determinan si los analizadores son de Tipo Aprobado. Las citadas incertidumbres son:

- La incertidumbre expandida en el **valor límite horario**, calculada a partir de las incertidumbres típicas de las medidas de concentración obtenidas en los **ensayos de laboratorio**.
- La incertidumbre expandida en el **valor límite horario**, calculada a partir de las incertidumbres típicas obtenidas en los **ensayos de laboratorio y campo**.

IV.4.2 Procedimiento de cálculo según la norma UNE EN 14211

El cálculo de las incertidumbres anteriores está descrito en detalle en la norma UNE-EN 14211. Este documento hace referencia, a su vez, a la norma UNE EN ISO 14956 que explica con mayor detenimiento el procedimiento general a seguir para evaluar la aptitud de los métodos de medida, así como la procedencia de la mayoría de las expresiones utilizadas en el cálculo de las incertidumbres típicas debidas a las características de funcionamiento de los analizadores, basadas en la ley de propagación de la incertidumbre descrita en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (CEM, 1998).

Las concentraciones de NO proporcionadas por los analizadores pueden estar afectadas por numerosas variables, como se ha puesto de manifiesto a lo largo de esta Tesis. La ecuación IV.47, dada por la norma UNE-EN 14211 para la medida de NO, establece que, a la señal electrónica debida únicamente a la concentración de NO, C'_{NO}, se le suman una serie de contribuciones causadas por las variables antes mencionadas, avaluadas en los diferentes ensayos propuestos en la norma.

$$C_{a,NO} = c'_{NO} + \sum_k c_k \qquad \text{(ec. IV.47)}$$

donde $\sum_k c_k$ es la contribución de las *k* variables que influyen en la respuesta de los analizadores.

La varianza combinada de $C_{a,NO}$ viene dada, en términos genéricos, por $u^2(C_{a,NO})$ según la ecuación IV.48.

$$u^2(c_{a,NO}) = \sum_k u^2(c_k) \qquad \text{(ec. IV.48)}$$

Por otra parte, las lecturas de NO_2 son calculadas internamente por el analizador a partir de los valores de concentración de NO_x, NO y de la eficiencia del convertidor, de acuerdo con la ecuación IV.49.

$$C_{a,NO_2} = \frac{C_{a,NO_x} - C_{a,NO}}{E_{conv}} \qquad \text{(ec. IV.49)}$$

donde E_{conv} es la eficiencia del proceso de reducción del NO_2 expresada en tanto por uno.

Realizando el mismo razonamiento para las lecturas de NO_2 que para el NO, las medidas de NO_2 proporcionadas por el analizador son debidas a las contribuciones siguientes:

$$c_{a,NO_2} = c'_{NO_2} + \sum_k c_{a,NO_x} + \sum_k C_{a,NO} + \sum_k E_{conv} \qquad \text{(ec. IV.50)}$$

Por lo que la varianza combinada de las lecturas de NO_2 se calcula, de modo genérico, según la expresión siguiente.

$$u^2(c_{a,NO_2}) = \sum_k u^2(c_{a,NO_x}) + \sum_k u^2(c_{a,NO}) + \sum_k u^2(E_{conv}) \qquad \text{(ec. IV.51)}$$

Esta última ecuación es la que la norma UNE-EN 14211 desarrolla y propone utilizar para calcular la incertidumbre a partir de los resultados obtenidos en el laboratorio, en primer lugar, y posteriormente con éstos y los procedentes del ensayo en campo. Sin embargo, **dicha ecuación no concuerda con la establecida en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida**, como se comenta más adelante.

Las incertidumbres típicas de las características de funcionamiento son consideradas por la norma una única vez, a excepción de la incertidumbre típica de repetibilidad en el punto cero y en el punto de rango, que se tienen en cuenta dos veces. Esto es debido, según la norma, a que en cada ciclo de medida se determina una única especie, esto es, NO o NO_x y, por tanto, la

influencia de aquellas variables afecta, en cada ciclo de medida, a un único canal, lo cual es discutible.

Teniendo en cuenta lo anterior, la norma UNE EN 14211 establece como expresión para calcular la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 **en el valor límite horario,** calculada a partir de las incertidumbres típicas de las medidas de concentración obtenidas en los **ensayos de laboratorio**, u_{c1}, la siguiente:

$$u_{c1} = \sqrt{\begin{matrix} 2u_{r,z}^2 + 2u_{r,lv}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + (u_{int,pos}^2 \acute{o} u_{int,neg}^2) + \\ u_{av}^2 + u_{D_{sc}}^2 + u_{EC}^2 + u_{cTR}^2 + u_{cg}^2 \end{matrix}} \qquad \text{(ec. IV.52)}$$

donde u indica la incertidumbre típica, distinguiéndose las siguientes:

$u_{r,z}$ y $u_{r,lv}$, las de repetibilidad en el cero y en el valor límite horario,

$u_{l,lv}$, debida a la falta de ajuste en el valor límite horario,

u_{gp}, debida a la variación de presión en la muestra,

u_{gt}, debida a la variación de temperatura en la muestra,

u_{st}, debida a la variación de la temperatura circundante al analizador,

u_v, debida a la variación del voltaje eléctrico de la red,

u_{H_2O}, debida a la presencia de vapor de agua,

$u_{int,pos}$ y $u_{int,neg}$, debidas a los interferentes que producen una respuesta positiva o negativa, respectivamente,

u_{av}, debida al efecto del promedio,

$u_{D_{sc}}$, debida a la diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración,

u_{EC}, debida a la eficiencia del convertidor,

u_{cTR}, debida al incremento de NO_2 como consecuencia del tiempo de residencia dentro del analizador, y

u_{cg}, la del gas de calibración.

Todos los términos anteriores están expresados en ppb.

La expresión indicada en la norma UNE EN 14211 para determinar la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 **en el valor límite horario,** calculada a partir de las incertidumbres típicas de las medidas de concentración obtenidas en los **ensayos de laboratorio y campo**, u_{c2}, es la siguiente:

$$u_{c2} = \sqrt{\begin{array}{l} 2u_{r,z}^2 + 2(u_{r,lv}^2 \acute{o} u_{r,f}^2) + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + \\ (u_{int,pos}^2 \acute{o} u_{int,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,lv}^2 + u_{D_{sc}}^2 + u_{EC}^2 + u_{cTR}^2 + u_{cg}^2 \end{array}} \qquad \text{(ec. IV.53)}$$

donde

$u_{r,f}$ es la incertidumbre típica de reproducibilidad en condiciones de campo,

$u_{d,l,z}$ es la incertidumbre típica de la deriva a largo plazo del cero, y

$u_{d,l,lv}$ es la incertidumbre típica de la deriva a largo plazo en el valor límite horario.

Todas estas incertidumbres están expresadas en ppb.

En los siguientes apartados se describe el cálculo de cada una de las incertidumbres típicas anteriores.

IV.4.2.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, a partir de las incertidumbres típicas obtenidas en los ensayos de laboratorio, u_{c1}.

A continuación se detalla la descripción de cada una de las incertidumbres típicas que intervienen en el cálculo de la incertidumbre típica combinada en el valor del límite horario, a partir de los resultados obtenidos en el laboratorio.

IV.4.2.1.1 Incertidumbre típica de repetibilidad del cero, $u_{r,z}$

Se calcula de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$u_{r,z} = \frac{S_{r,z}}{\sqrt{m}} \qquad \text{(ec. IV.54)}$$

donde $S_{r,z}$ es la desviación típica de repetibilidad del cero, calculada de acuerdo con el procedimiento del apartado IV.2.3.1.3, y m viene dado por la expresión IV.55.

$$m = \frac{3600}{\frac{(t_r + t_f)}{2}} \qquad \text{(ec. IV.55)}$$

donde t_r y t_f son los tiempos de respuesta de subida y de bajada en segundos, respectivamente, del analizador. El parámetro m representa el número de *medidas individuales* proporcionadas por el analizador en una hora.

IV.4.2.1.2 Incertidumbre típica de repetibilidad en el valor límite horario, $u_{r,lv}$

El cálculo de la incertidumbre típica de repetibilidad en el valor límite horario es similar al anterior, con la salvedad de que debe hacerse la extrapolación de la desviación típica de repetibilidad obtenida en laboratorio, $S_{r,ct}$, a 505 ppb (valor límite horario establecido por la norma UNE-EN 14211), ecuación IV.58.

$$S_{r,lv} = \frac{505}{C_{pNO}} S_{r,cp} \qquad \text{(ec. IV.56)}$$

donde $S_{r,lv}$ es la desviación típica de repetibilidad en el valor límite horario y C_{pNO} es la concentración utilizada en el ensayo. Una vez obtenida $S_{r,lv}$ se determina $u_{r,lv}$ mediante:

$$u_{r,lv} = \frac{S_{r,lv}}{\sqrt{m}} \qquad \text{(ec. IV.57)}$$

IV.4.2.1.3 Incertidumbre típica debida a la falta de ajuste en el valor límite horario, $u_{l,lv}$

Este parámetro se calcula mediante:

$$u_{I,lv} = \frac{\frac{X_{I,lv}}{100} 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.58)}$$

donde $X_{I,lv}$ es el residuo calculado a partir de la función de regresión lineal en el valor límite horario (%) y 505 ppb es la concentración que corresponde al valor límite horario de NO_2 definido por la norma.

IV.4.2.1.4 Incertidumbre típica en el valor límite horario debida a la variación de la presión del gas de muestra, u_{gp}

Esta incertidumbre se calcula con la ecuación IV.59, que incorpora la extrapolación a 505 ppb del coeficiente de sensibilidad a la presión, a partir del calculado en el laboratorio a 770 ppb, b_{gp}, de acuerdo con el procedimiento detallado en el apartado IV.2.5.1.1.

$$u_{gp} = \frac{\frac{505}{C_{pNO}} b_{gp}}{\sqrt{3}} \Delta_{gp} \qquad \text{(ec. IV.59)}$$

donde C_{pNO} es la concentración de NO utilizada para al realizar las pruebas de laboratorio (aproximadamente 770 ppb) y Δ_{gp} es el rango de presiones utilizado en los ensayos (30 kPa).

IV.4.2.1.5 Incertidumbre típica en el valor límite debida a la variación de la temperatura del gas de muestra, u_{gt}

Esta incertidumbre se determina con la ecuación IV.60, que incorpora la extrapolación a 505 ppb del coeficiente de sensibilidad a la temperatura a partir del calculado en el laboratorio a 770 ppb, b_{gt}, según el procedimiento descrito en el apartado IV.2.6.1.1.

$$u_{gt} = \frac{\frac{505}{C_{pNO}} b_{gt}}{\sqrt{3}} \Delta_{gt} \qquad \text{(ec. IV.60)}$$

donde C_{pNO} es la concentración empleada al realizar las pruebas de laboratorio (aproximadamente 770 ppb) y Δ_{gt} es el rango de temperaturas utilizado en los ensayos (30° C).

IV.4.2.1.6 Incertidumbre típica en el valor límite horario debida a la variación de la temperatura circundante, u_{st}

Esta incertidumbre se calcula de acuerdo con la ecuación IV.61, que incorpora la extrapolación a 505 ppb del coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante a partir del calculado en el laboratorio a 770 ppb, b_{st}, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado IV.2.7.1.1.

$$u_{st} = \frac{\frac{505}{C_{pNO}} b_{st}}{\sqrt{3}} \Delta_{st} \qquad \text{(ec. IV.61)}$$

donde C_{pNO} es la concentración empleada al realizar las pruebas de laboratorio (aproximadamente 770 ppb) y Δ_{st} es el rango de temperaturas circundantes utilizado en los ensayos.

IV.4.2.1.7 Incertidumbre típica en el valor límite horario debida a la variación del voltaje eléctrico, u_v

Esta incertidumbre típica se calcula mediante la ecuación IV.62, que incorpora la extrapolación a 505 ppb del coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico a partir del calculado en el laboratorio a 770 ppb, b_v.

$$u_v = \frac{\frac{505}{C_{pNO}} b_v}{\sqrt{3}} \Delta_v \qquad \text{(ec. IV.62)}$$

donde C_{pNO} es la concentración empleada al realizar las pruebas de laboratorio (aproximadamente 770 ppb) y Δ_v es el rango de voltajes de alimentación eléctrica utilizado en los ensayos.

IV.4.2.1.8 Incertidumbres típicas debidas a las sustancias interferentes

Cabe recordar los interferentes en la medida de óxidos de nitrógeno indicados en la norma UNE-EN 14211 son el vapor de agua, el dióxido de carbono, el ozono y amoniaco.

En este apartado hay que distinguir la incertidumbre típica asociada a cada una de las especies anteriores. El procedimiento de cálculo es similar para todos ellos, con la salvedad de que para el caso del vapor de agua la norma indica que la incertidumbre se determine a 21 mmol/mol (máxima concentración ambiental de esta sustancia) mientras que el ensayo de laboratorio se llevó a cabo a una concentración ligeramente inferior (aproximadamente 19 mmol/mol). Es por ello que el primer paso para el cálculo de la incertidumbre debida al vapor de agua, sea realizar una extrapolación del coeficiente de sensibilidad obtenido en laboratorio para obtener el que corresponde a la humedad establecida en la norma.

- Incertidumbre típica debida a la presencia de vapor de agua, u_{H2O}.

  Las expresiones para calcular esta incertidumbre son las correspondientes a las ecuaciones IV.63 a IV.66. En las ecuaciones IV.63 y IV.64 se extrapolan los coeficientes $X_{H_2O,z}$ y $X_{H_2O,c_{pNO}}$ obtenidos en las pruebas de laboratorio para el cero y para la concentración de ensayo, respectivamente, desde 19 a 21 mmol/mol. Se desconoce la procedencia de la relación utilizada para la realización de la extrapolación. En la ecuación IV.65, se extrapola la interferencia del vapor de agua en la concentración del ensayo de laboratorio, C_{pNO}, a 505 ppb y, por último, en la ecuación IV.66 se calcula la incertidumbre típica máxima debida a la influencia del vapor de agua en el valor límite horario.

$$X_{H_2O,z,máx} = \frac{18}{16} X_{H_2O,z} \qquad \text{(ec. IV.63)}$$

$$X_{H_2O,c_{pNO},máx} = \frac{18}{16} X_{H_2O,ct} \qquad \text{(ec. IV.64)}$$

$$X_{H_2O,máx} = \frac{X_{H_2O,C_{pNO},máx} - X_{H_2O,z,máx}}{C_{pNO}} 505 + X_{H_2O,z,máx} \qquad \text{(ec. IV.65)}$$

$$u_{H_2O} = \left| \frac{X_{H_2O,máx}}{c_{H_2O,máx}} \right| \sqrt{\frac{(c^2_{H_2O,máx} + c_{H_2O,máx} \cdot c_{H_2O,mín} + c^2_{H_2O,mín}}{3}} \qquad \text{(ec. IV.66)}$$

$X_{H_2O,z}$ y $X_{H_2O,c_{pNO}}$ son las desviaciones (ppb) producidas por 19 mmol/mol de vapor de agua en las lecturas de cero y en la concentración de ensayo, respectivamente, obtenidas experimentalmente en los ensayos de laboratorio; $X_{H_2O,z,máx}$ y $X_{H_2O,c_{pNO},máx}$ son las desviaciones (ppb) en las lecturas del cero y del valor límite horario, respectivamente, producidas por la presencia de 21 mmol/mol de vapor de agua, y obtenidas a partir de las influencias anteriores; $X_{H_2O,máx}$ es la desviación producida por 21 mmol/mol de vapor de agua en la lectura del equipo cuando la concentración es de 505 ppb; y $c_{H_2O,máx}$ y $c_{H_2O,mín}$ son 21 y 6 mmol/mol de vapor de agua, respectivamente, según establece la norma UNE-EN 14211.

- Incertidumbre típica debida a la presencia de otras especies interferentes

El cálculo de las incertidumbres típicas debidas al resto de las especies interferentes es similar al desarrollado en el punto anterior, con la salvedad de que se realiza para las concentraciones de los interferentes ensayadas en el laboratorio, con lo que no se requieren ajustes previos de extrapolación a concentraciones distintas. No obstante, la extrapolación hasta la concentración del valor límite se sigue llevando a cabo de igual manera que en pruebas anteriores, ecuación IV.67.

$$X_{int,i} = \frac{X_{int,i,ct} - X_{int,i,z}}{c_{pNO}} 505 + X_{int,i,z} \qquad \text{(ec. IV.67)}$$

donde $X_{int,i,CpNO}$ y $X_{int,i,z}$ son las desviaciones en ppb producidas por la especie interferente *i* sobre las lecturas del analizador cuando la concentración de ensayo es C_{pNO} y *cero*, respectivamente, obtenidas ambas experimentalmente en los ensayos de laboratorio; 505 ppb es la concentración del valor límite horario de NO_2; y $X_{int,i}$ es la desviación producida en las lecturas por la especie interferente *i* cuando la concentración medida es igual al valor límite horario.

La incertidumbre típica para cada uno de los interferentes ensayados, $u_{int,i}$, se calcula con la ecuación IV.68.

$$u_{int,i} = \left| \frac{X_{int,i}}{c_{int,i,máx}} \right| \sqrt{\frac{(c^2_{int,i,máx} + c_{int,i,máx} \cdot c_{int,i,mín} + c^2_{int,i,mín}}{3}} \qquad \text{(ec. IV.68)}$$

donde $c_{int,i,máx}$ y $c_{int,i,mín}$ son las concentraciones máxima y mínima del compuesto interferente que pueden estar presentes en la atmósfera. A título informativo, estas concentraciones se pueden encontrar en el documento UNE-EN ISO 14956. En la Tabla IV.54 se recogen los valores máximos y mínimos propuestos para los interferentes ensayados, con excepción del vapor de agua.

Tabla IV.54.- Rangos de concentración de los interferentes empleados en el cálculo de la incertidumbre, según el Anexo A de la norma UNE-EN ISO 14956:2002.

Interferente	Valor mínimo (ppb)	Valor máximo (ppb)
Amoniaco	0	28.3
Dióxido de carbono	$313 \cdot 10^3$	$522 \cdot 10^3$
Ozono	0	125

Para los casos en los que la concentración mínima de interferente presente en el aire ambiente sea cero, la ecuación IV.68 se simplifica notablemente, quedando reducida a la siguiente:

$$u_{int,i} = \left| \frac{X_{int,i}}{\sqrt{3}} \right| \qquad \text{(ec. IV.68 bis)}$$

Las normas UNE EN 14211 y UNE-EN ISO 14956 establecen que los interferentes con impacto positivo sean tratados independientemente de aquéllos con impacto negativo. Las incertidumbres derivadas de interferentes con impacto positivo se agrupan y se suman y se procede de igual modo con las de impacto negativo. La suma resultante de mayor valor absoluto es la que se considera en el cálculo de la incertidumbre típica combinada.

IV.4.2.1.9 Incertidumbre típica debida al error del promedio, u_{av}

Esta incertidumbre se calcula de acuerdo con la ecuación IV.69.

$$u_{av} = \frac{\frac{X_{av}}{100} 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.69)}$$

donde X_{av} es el error del promedio (%) calculado experimentalmente a partir de los ensayos en laboratorio conforme a lo descrito en el apartado IV.2.10.

IV.4.2.1.10 Incertidumbre típica debida al gas de calibración, u_{cg}

En la norma se establece que esta incertidumbre se calcule de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$u_{cg} = \frac{\frac{X_{cg}}{100} 505}{2} \qquad \text{(ec. IV.70)}$$

donde X_{cg} es la incertidumbre expandida del gas de calibración (%) que debe ser suministrada por el fabricante.

IV.4.2.1.11 Incertidumbre típica debida a la diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración, $u_{D_{sc}}$

La incertidumbre típica debida a las diferencias existentes en las lecturas al introducir el gas por el puerto de muestra o por el de calibración se calcula mediante:

$$u_{Dsc} = \frac{\frac{D_{sc}}{100} 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.71)}$$

donde D_{sc} es la diferencia porcentual existente entre las concentraciones de NO leídas por el equipo cuando el gas se introduce por el puerto de muestra y el de calibración.

IV.4.2.1.12 Incertidumbre típica debida a la eficiencia del convertidor, u_{EC}

Esta incertidumbre típica se calcula de acuerdo con la ecuación IV.72.

$$u_{EC} = \frac{\frac{(100 - E_{conv})}{100} \cdot 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.72)}$$

donde E_{conv} es la eficiencia del convertidor (%).

IV.4.2.1.13 Incertidumbre típica debida al aumento de concentración de NO_2 como consecuencia del tiempo de residencia del gas en el analizador, u_{CTR}

Esta incertidumbre se determina de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$u_{CTR} = \frac{\frac{\Delta_{CTR}}{100} 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.73)}$$

donde Δ_{CTR} es el incremento porcentual de la concentración de NO_2 en la muestra a consecuencia del tiempo de residencia en la línea de muestreo.

IV.4.2.2 Cálculo de la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, a partir de las incertidumbres típicas de las medidas de concentraciones obtenidas en los ensayos de laboratorio y campo, u_{c2}.

Este parámetro se calcula a partir de la ecuación IV.53. Algunos de los términos que intervienen en ella han sido previamente descritos en el apartado anterior, por lo que a continuación solamente se detalla el cálculo de los que aparecen por primera vez.

IV.4.2.2.1 Incertidumbre típica debida a la reproducibilidad en condiciones de campo en el valor límite horario, $u_{r,f}$.

Se calcula a partir de la ecuación IV.74, donde $S_{r,f}$ es la incertidumbre típica de reproducibilidad en condiciones de campo (%).

$$u_{r,f} = \frac{S_{r,f}}{100} \cdot 505 \qquad \text{(ec. IV.74)}$$

Aunque la norma indica que, de entre $u_{r,f}$ y $u_{r,lv}$, se utilice en la ecuación IV.53 la mayor de ellas, en los cálculos posteriores se emplea $u_{r,lv}$ debido a que la desviación típica de reproducibilidad calculada en campo no responde con exactitud a la definición de la norma, tal y como se comentó en el epígrafe IV.3.4.1.

IV.4.2.2.2 Incertidumbre típica debida a la deriva a largo plazo del cero, $u_{d,l,z}$.

Este término se obtiene mediante la ecuación IV.75, donde $D_{l,z}$ es la deriva a largo plazo del cero (ppb), calculada a partir del ensayo de campo.

$$u_{d,l,z} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.75)}$$

IV.4.2.2.3 Incertidumbre típica debida a la deriva a largo plazo del valor límite horario, $u_{d,l,lv}$

Esta incertidumbre se calcula a partir de la ecuación IV.76.

$$u_{d,l,lv} = \frac{\frac{D_{l,lv}}{100} \cdot 505}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ec. IV.76)}$$

donde $D_{l,lv}$ es la deriva a largo plazo (%) calculada a partir del ensayo de campo.

IV.4.3 Resultados, aceptabilidad y estudio crítico del cálculo de incertidumbres

En la Tabla IV.55 se indican los valores de las incertidumbre típicas de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio que contribuyen a la incertidumbre expandida de la concentración de NO_2, así como los valores de los parámetros que permiten obtener las respectivas incertidumbres. Los resultados indicados en la Tabla IV.55 se han obtenido tal y como lo explicita la norma y de acuerdo con las ecuaciones anteriores. No obstante, se plantea una dificultad para obtener el valor de la incertidumbre típica que corresponde a la falta de ajuste, debido a que el parámetro $X_{I,Iv}$ (el residuo en la concentración del valor límite horario) no se obtiene en el correspondiente ensayo de laboratorio, dado que el procedimiento operativo en ningún momento así lo indica. Para poder proseguir con el cálculo de la incertidumbre, se interpola el residuo en la citada concentración a partir de los obtenidos a las concentraciones de 389 y 581ppb, respectivamente.

La Tabla IV.56 recoge el valor de la incertidumbre típica combinada, u_{c1}, así como el de la incertidumbre expandida en valor absoluto y relativo, U_{c1} y U_{c1r}, respectivamente.

En la Tabla IV.57 se incluyen los valores de las incertidumbres típicas debidas a las derivas a largo plazo del cero y del rango, que son las dos únicas incertidumbres obtenidas a partir del ensayo de campo que se emplean para el cálculo de la incertidumbre típica combinada a partir de las características de funcionamiento de laboratorio y campo, u_{c2}, Tabla IV.58.

Tabla IV.55.- Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento de laboratorio que intervienen en las incertidumbres típica combinada, u_{c1}, y expandida, U_{c1}, y parámetros necesarios para el cálculo de las mismas.

CARACTERÍSTICA DE FUNCIONAMIENTO	ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
	Valor laboratorio	Incertidumbre típica	Valor laboratorio	Incertidumbre típica
Repetibilidad del cero	$S_{r,z}$= 0.06 ppb m= 142.57	$u_{r,z}$=5.02E-3 ppb	$S_{r,z}$= 0.46 ppb m= 36.68	$u_{r,z}$=75.9E-3 ppb
Repetibilidad en el valor límite	$S_{r,lv}$= 0.63 ppb m= 142.57	$u_{r,lv}$=52.8E-3 ppb	$S_{r,lv}$= 1.054 ppb m= 36.68	$u_{r,lv}$=0.174 ppb
Falta de ajuste	$X_{l,lv}$= 0.52%	$u_{l,lv}$=1.52 ppb	$X_{l,lv}$= 1.04%	$u_{l,lv}$=3.03 ppb
Influencia de la presión	b_{gp}= 4.76 ppb/kPa C_{pNO} = 770 ppb Δ_{gp}= 30 kPa	u_{gp}=54.07 ppb	b_{gp}= 7.98 ppb/kPa C_{pNO} = 770 ppb Δ_{gp}= 30 kPa	u_{gp}=90.65 ppb
Influencia de la temperatura de muestra	b_{gt}= -0.9 ppb/° C C_{pNO} = 771 ppb Δ_{gt}= 30° C	u_{gt}=10.22 ppb	b_{gt}= -1.1 ppb/° C C_{pNO} = 762 ppb Δ_{gt}= 30° C	u_{gt}=11.56 ppb
Influencia de la temperatura circundante	b_{st}= 1.29 ppb/° C C_{pNO} = 770 ppb Δ_{st}= 8.3° C	u_{st}=4.05 ppb	b_{st}= 1.93 ppb/° C C_{pNO} = 772 ppb Δ_{st}= 5.2° C	u_{st}=3.79 ppb
Influencia del voltaje	b_v= 0.22 ppb/V C_{pNO} = 721 ppb Δ_v= 15.8 V	u_v=1.41 ppb	b_v= 0.03 ppb/V C_{pNO} = 722 ppb Δ_v= 20.5 V	u_v=0.207 ppb
Interferencias:				
Agua	$X_{H2O,z}$=0; $X_{H2O,ct}$=-25 ppb; C_{pNO} = 505 ppb	u_{H2O}=-18.9 ppb	$X_{H2O,z}$=0.2; $X_{H2O,ct}$=-22.4 ppb; C_{pNO} = 494 ppb	u_{H2O}=-17.4 ppb
Amoniaco	$X_{NH3,z}$=0.2; $X_{NH3,ct}$= 1 ppb; C_{pNO} = 494 ppb	u_{NH3}=0.587 ppb	$X_{NH3,z}$=-1.5; $X_{NH3,ct}$= 0.3 ppb; C_{pNO} = 508.4 ppb	u_{NH3}=0.166 ppb
Dióxido de carbono	$X_{CO2,z}$=0; $X_{,CO2,ct}$=2 ppb; C_{pNO} = 500 ppb	u_{CO2}=1.63 ppb	$X_{CO2,z}$=0.2; $X_{,CO2,ct}$=-0.2 ppb; C_{pNO} = 514.2 ppb	u_{CO2}=-0.15 ppb
Ozono	$X_{O3,z}$=0; $X_{O3,ct}$=-202 ppb; C_{pNO} = 485 ppb	u_{O3}=-121.4 ppb	$X_{O3,z}$=-1.5; $X_{O3,ct}$=-201 ppb; C_{pNO} = 485 ppb	u_{O3}=-120.5 ppb

Tabla IV.55. (continuación)- Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento de laboratorio y de campo que intervienen en las incertidumbres típica combinada y expandida, y parámetros necesarios para el cálculo de las mismas.

CARACTERÍSTICA DE FUNCIONAMIENTO	ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
	Valor laboratorio	Incertidumbre típica	Valor laboratorio	Incertidumbre típica
Efecto del promedio	X_{av}= 7.48%	u_{av}=21.8 ppb	X_{av}= 2.30%	u_{av}=7.03 ppb
Gas de calibración	X_{cg}= 0.98%	u_{cg}=2.47 ppb	X_{cg}= 0.98%	u_{cg}=2.47 ppb
Diferencia entre puertos	D_{sc}= 0.52%	u_{DSC}=1.52 ppb	D_{sc}= 0.17%	u_{DSC}=0.496 ppb
Eficiencia del convertidor	E_{conv}= 100%	u_{EC}=0.0 ppb	E_{conv}= 98.5%	u_{EC}=4.37 ppb
Aumento de la concentración de NO_2	u_{CTR}= 3 %	u_{CTR}= 8.75 ppb	u_{CTR}= 3%	u_{CTR}= 8.75 ppb

Tabla IV.56.- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite horario calculadas a partir de las incertidumbres típicas de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio.

Incertidumbre típica combinada, u_{c1}	136.8 ppb	152.8 ppb
Incertidumbre expandida absoluta, U_{c1} (k=2)	273.5 ppb	305.6 ppb
Incertidumbre expandida relativa, U_{c1r}	**54.2 %**	**60.5 %**

Tabla IV.57.- Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento de campo que intervienen en las incertidumbres típica combinada, u_{c1}, y expandida, U_{c1}, y parámetros necesarios para el cálculo de las mismas.

CARACTERÍSTICA DE FUNCIONAMIENTO	ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
	Valor de campo	Incertidumbre típica	Valor de campo	Incertidumbre típica
Deriva a largo plazo del cero	$D_{l,z}$= 0.1 ppb	$u_{d,l,z}$= 0.1 ppb	$D_{l,z}$= 3.54 ppb	$u_{d,l,z}$= 2.04 ppb
Deriva a largo plazo del valor límite	$D_{l,lv}$= 4.4 %	$u_{d,l,lv}$= 12.8 ppb	$D_{l,lv}$= 4.6 %	$u_{d,l,lv}$= 13.4 ppb

Tabla IV.58.- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite horario calculadas a partir de las incertidumbres típicas de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio y en campo.

Incertidumbre típica combinada, u_{c2}	137.4 ppb	153.4 ppb
Incertidumbre expandida absoluta, U_{c2} (k=2)	274.7 ppb	306.8 ppb
Incertidumbre expandida relativa, U_{c2r}	**54.4 %**	**60.8 %**

Como se observa, **las incertidumbres expandidas relativas U_{c1r} y U_{c2r}** de los dos analizadores **son del mismo orden y excesivamente elevadas**, teniendo en cuenta que la incertidumbre máxima permitida en la legislación para las medidas de NO_2 es del 15%.

En la Figura IV.78 se representan en diagramas sectoriales las principales contribuciones a la incertidumbre expandida U_{c2} de las características de funcionamiento para cada analizador.

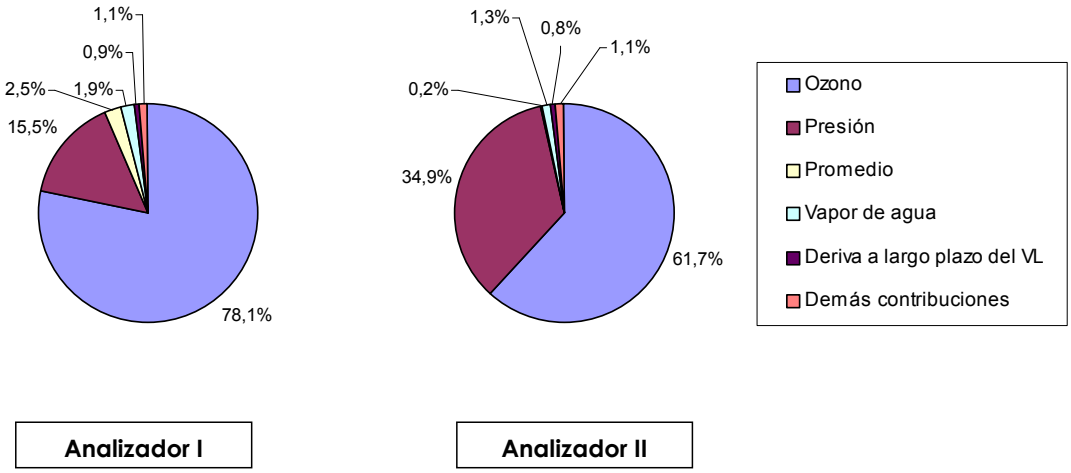


Figura IV.78.- Contribuciones porcentuales de las distintas características de funcionamiento establecidas en la norma UNE-EN 14211 a la incertidumbre expandida U_{c2} de los Analizadores I y II, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo.

Para ambos Analizadores se observa que **la principal fuente de incertidumbre se debe a la interferencia del ozono**. Sin embargo, como ya se

comentó en el apartado IV.2.9.2.3.1, esta especie no debe ser considerada como tal, puesto que las disminuciones observadas en las lecturas de NO en presencia de ozono no son consecuencia de procesos interferentes en el método de medida, sino debido a que ocurre una reacción química (la misma en la que se basa el método de quimiluminiscencia), transformándose el NO en NO_2. Por tanto, **se propone eliminar esta interferencia del cálculo de la incertidumbre.** En caso de llevarse a cabo su estudio, debería evaluarse su influencia en el cero y en las lecturas de NO_2, pero nunca con mezclas de NO y ozono.

La segunda fuente de incertidumbre en ambos analizadores **es la presión** cuya contribución es muy superior a la del resto de las variables. Cabe recordar que **la variación máxima de las lecturas con la presión del gas** de muestra permitida por la norma es de **8 ppb/kPa**. Si **se sustituye** este valor en la **ecuación IV.59**, para una concentración de ensayo, C_{pNO}, de 770 ppb, se obtiene una **incertidumbre típica de 90.9 ppb.** Suponiendo que esta fuese la única contribución a la incertidumbre típica combinada, la **incertidumbre expandida sería 181.8 ppb**, lo que traducido a **incertidumbre expandida relativa alcanzaría el 36%**, valor muy superior al permitido en la legislación (15%). Este hecho plantea una seria incongruencia puesto que el cumplimiento, en el límite, del criterio relativo a la presión implica la superación de la incertidumbre máxima permitida en la legislación.

Para solucionar la citada incongruencia se puede **reducir el valor límite del criterio**, o bien, **disminuir el rango de presiones para el cual se calcula la incertidumbre (Δ_{gp})**. Ambas alternativas se plantean en el ensayo que evalúa el coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra (apartado IV.2.5.4.3) estableciéndose como posible criterio de aceptabilidad una variación máxima de 0.5%/kPa para el rango de presiones de 98 a 104 kPa, lo que implica una desviación máxima del 3% por efecto de dicha variable.

Teniendo en cuenta los dos aspectos anteriores –eliminación de la prueba de ozono y modificación de la de la presión-, y calculando el efecto del promedio a partir de las concentraciones medias –ver apartado IV.2.10.3.4.1- las incertidumbres expandidas recalculadas son las que se recogen en la Tabla IV.60. Para el correspondiente cálculo se han empleado los parámetros e incertidumbres típicas de la Tabla IV.55 a excepción de los recogidos en la Tabla IV.59. En la Figura IV.76 se representan en diagramas sectoriales las contribuciones más importantes de acuerdo con las modificaciones propuestas.

En este caso, ambos analizadores se encuentran por debajo de la incertidumbre máxima especificada en la legislación.

Tabla IV.59.- Incertidumbres típicas propuestas debidas al efecto de la presión y al promedio para el cálculo de incertidumbres en el valor límite horario establecido en la norma (505 ppb)

CARACTERÍSTICA DE FUNCIONAMIENTO	ANALIZADOR I		ANALIZADOR II	
	Valor laboratorio	Incertidumbre típica	Valor laboratorio	Incertidumbre típica
Influencia de la presión	b_{gp}= 0.5%/kPa Δ_{gp}= 6 kPa	u_{gp}=15.2 ppb	b_{gp}= 0.5%/kPa Δ_{gp}= 6 kPa	u_{gp}=15.2 ppb
Efecto del promedio	X_{av}= 3.14%	u_{av}=9.15 ppb	X_{av}= 2.41%	u_{av}=7.03 ppb

Tabla IV.60.- Incertidumbres típicas combinadas y expandidas para los Analizadores I y II.

INCERTIDUMBRE	ANALIZADOR I	ANALIZADOR II
Incertidumbre típica combinada, u_{c1} (ppb)	27.1	28.9
Incertidumbre expandida absoluta, U_{c1} (ppb)	54.2	57.9
Incertidumbre expandida relativa, U_{c1r} (%)	**10.7**	**11.5**
Incertidumbre típica combinada, u_{c2} (ppb)	29.9	31.9
Incertidumbre expandida absoluta, U_{c2} (ppb)	59.9	63.9
Incertidumbre expandida relativa, U_{c2r} (%)	**11.9**	**12.7**

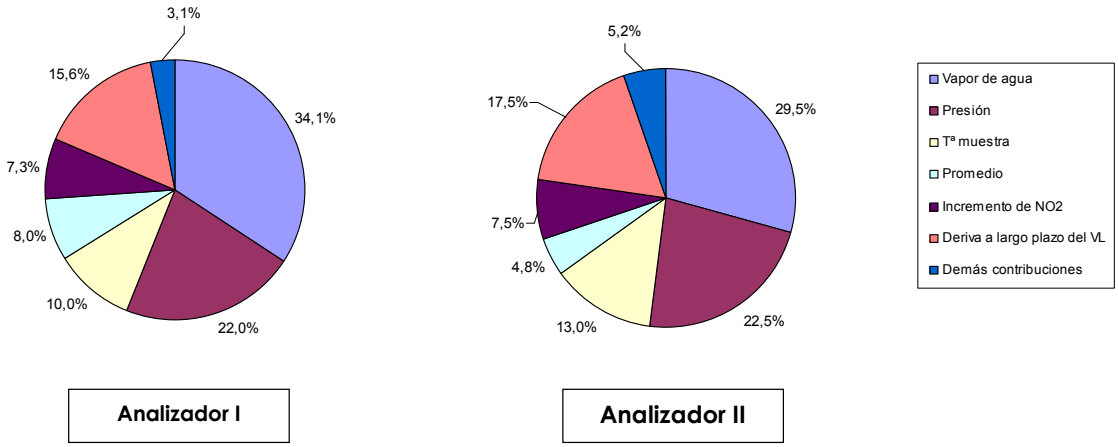


Figura IV.79.- Contribuciones porcentuales de las distintas características de funcionamiento a la incertidumbre expandida U_{c2} de los Analizadores I y II, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo una vez realizadas las modificaciones propuestas.

Como se observa en la Figura IV.79 las variables con más influencia para ambos analizadores son el vapor de agua, la presión y temperatura de muestra y la deriva a largo plazo. A excepción de esta última, las desviaciones producidas por las otras variables citadas son susceptibles de ser corregidas mediante la aplicación de correcciones apropiadas.

IV.4.4 Propuesta para la realización de los ensayos de laboratorio y de campo y para el cálculo de la incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2

Dado que las ecuaciones IV.52 y IV.53 para el cálculo de la incertidumbre típica combinada no responden al procedimiento de la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida, se propone otro procedimiento para el cálculo de la incertidumbre que implica, además, la definición de nuevas concentraciones para la realización de los ensayos de laboratorio y campo, y el estudio del comportamiento de los analizadores, en determinadas pruebas, tanto en el canal de NO como en el de NO_x.

La concentración de NO_2 en los analizadores por quimiluminiscencia se obtiene a partir de la ecuación IV.49 y, por tanto, su incertidumbre típica combinada viene definida por:

$$u(NO_2) = \sqrt{\left(\frac{-1}{E_{conv}}\right)^2 u^2(NO) + \left(\frac{1}{E_{conv}}\right)^2 u^2(NO_x) + \left(\frac{-(NO_x - NO)}{E_{conv}^2}\right)^2 u^2(E_{conv})} \qquad \text{(ec. IV.77)}$$

siendo $u^2(NO)$ y $u^2(NO_x)$ el sumatorio del cuadrado de las incertidumbres típicas de las variables que afectan a la incertidumbre de cada canal, respectivamente.

En la ecuación IV.77 se observa que los coeficientes que multiplican a las incertidumbres típicas de las concentraciones de NO y NO_x son iguales y de signo contrario pero al elevarlos al cuadrado ambos se hacen positivos. **La ecuación IV.77 es**, por tanto **conservadora**, **y proporciona la máxima incertidumbre de las medidas de NO_2** obtenida a partir de las incertidumbre típicas de las lecturas de NO, NO_x y de la eficiencia del convertidor.

En la realidad, los dos primeros sumandos de la ecuación IV.77 **únicamente se anularían** entre sí **en el caso de que las variables que influyen a las medidas afectasen de igual modo a los canales de NO y NO_x y cuando, además, la concentración de NO_2 fuese nula**, siendo entonces la concentración de NO igual a la de NO_x **y, por tanto, las desviaciones absolutas debidas a las citadas variables idénticas en ambos canales.** En el resto de situaciones, aunque las respuestas de cada canal ante las variables de influencia se comporten de igual forma, (esto es, proporcionalmente a la concentración patrón), las **desviaciones absolutas producidas** en los mismos **no son iguales** si las concentraciones medidas en cada canal tampoco lo son. En los casos en los que el comportamiento de dichos canales sea diferente como, por ejemplo, cuando está presente un interferente en la muestra que afecta al proceso de reducción, ambos sumandos no se anulan.

Por lo anterior, **para conocer la incertidumbre de la medida de una concentración determinada de NO_2 es primordial conocer a partir de qué valores de NO y NO_x se obtiene y sus respectivas incertidumbres típicas**.

A tenor de lo anterior, se propone el siguiente procedimiento para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo:

1. Establecer las concentraciones de NO_x y NO a partir de las cuales se obtiene la concentración de NO_2 para la que se desea evaluar la incertidumbre típica combinada.

   En este Trabajo **se sugieren los dos conjuntos de concentraciones siguientes**:

   Tabla IV.61.- Concentraciones propuestas para realizar el ensayo de aprobación de tipo.

NO	200	**NO**	50
NO_2	105	**NO_2**	20
NO_x	305	**NO_x**	70

   Con las concentraciones anteriores se calcularía la incertidumbre típica combinada en los valores límite horario y anual.

   De acuerdo con los valores anteriores, se recomienda que el rango de certificación de la norma sea de 0 a 200 ppb para las tres especies consideradas. Aunque se miden concentraciones superiores a 200 ppb en el canal de NO_x conviene no aumentar dicho límite dado que interesa la mayor exactitud posible a concentraciones bajas, afectadas por el *efecto de apagado*.

2. Teniendo en cuenta las conclusiones reflejadas en las Tablas IV.48 y IV.53, se realizan los ensayos de la Tabla IV.62 con las especies indicadas en cada caso.

Tabla IV.62.- Especies de ensayo para evaluar las características de funcionamiento del ensayo de aprobación de tipo

Característica de funcionamiento	Contaminante	
	NO	NO_x(*)
Tiempo de respuesta		X
Deriva a corto plazo	X	
Desviación típica de repetibilidad		X
Falta de ajuste	X	
Coeficiente de sensibilidad a la presión	X	
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de muestra		X
Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante		X
Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico		X
Interferencia del vapor de agua	X	
Interferencia del dióxido de carbono	X	
Interferencia del amoniaco		X
Interferencia del ozono		X
Efecto del promedio		X
Diferencia entre puertos de entrada	X	
Eficiencia del convertidor	X	
Deriva a largo plazo		X
Periodo de operación desatendida		X
Desviación típica de reproducibilidad		X

(+) NO_x como suma de NO y NO_2 en las proporciones señaladas en la Tabla IV.61

Las **pruebas** anteriores que se realizan **con NO** son aquéllas cuyos resultados **no dependen del contaminante ensayado**, de modo que operando sólo con esta especie se pueden obtener las incertidumbres típicas de las variables correspondientes sobre las lecturas de NO y NO_x. Además, **en todos estos casos** se ha encontrado **proporcionalidad** entre las desviaciones en las lecturas del analizador debidas a cada característica de funcionamiento y el nivel de concentración ensayado, por lo que **es suficiente realizar la prueba a una concentración determinada de NO**, por ejemplo, 200 ppb y extrapolar al resto de concentraciones, esto es, a 50, 70 y 305 ppb.

Las pruebas que deben realizarse con **NO_x ($NO + NO_2$)** son aquéllas en las que se han observado **comportamientos diferentes de un canal a otro**.

Puesto que las lecturas del canal de NO son independientes del resto de canales, una misma prueba permite conocer la influencia de la característica de funcionamiento sobre la lectura de NO y sobre la de NO_x.

Con relación a las pruebas **con NO_x**, se recomienda que se **realicen para los dos conjuntos de concentraciones** propuestos (a excepción del tiempo de respuesta y de la interferencia del amoniaco donde es suficiente el ensayo con uno de ellos), esto es, para **200 ppb de NO y 105 ppb de NO_2**, y para **50 ppb de NO y 20 ppb de NO_2,** puesto que la relación NO/NO_2 es diferente, lo que probablemente afecta a la proporcionalidad de las lecturas con las concentraciones de NO_x ensayadas.

Es importante que antes de llevar a cabo cada ensayo **se calibre a la concentración a la cual se va a efectuar el mismo**, con el fin de evitar al máximo las desviaciones ocasionadas por el *efecto de apagado*. Si el ensayo tiene lugar a varias concentraciones –falta de ajuste- se propone calibrar a 200 ppb de NO y medir los residuos a 305, 70 y 50 ppb, de acuerdo con las concentraciones propuestas en la Tabla IV.58.

A continuación se comenta brevemente el procedimiento experimental para llevar a cabo cada ensayo de acuerdo con las indicaciones generales anteriores.

- **Tiempo de respuesta**: Dado que este parámetro es **independiente de la concentración de ensayo**, se propone su realización **con uno de los dos conjuntos de concentraciones propuestas**, bien de forma simultánea o independiente. No obstante, cabe recordar que el procedimiento expuesto en la norma para el desarrollo de este ensayo es apropiado pero se recomienda su realización con estas concentraciones para seguir un planteamiento uniforme en todos ellos.

- **Deriva a corto plazo**: Se propone su realización **sólo con NO** puesto que, al menos, para el Analizador I no depende del contaminante de ensayo. Presumiblemente existe proporcionalidad en la deriva a diferentes concentraciones de NO por lo que el ensayo **puede llevarse a cabo a una de las concentraciones anteriores**, por ejemplo a 200 ppb, **y extrapolarse** a las demás.

- **Desviación típica de repetibilidad**: Este parámetro depende del contaminante estudiado y de la concentración de ensayo por lo que se propone que esta prueba se realice **con NO_x para los dos conjuntos de concentraciones propuestas**.

- **Falta de ajuste**: Se propone **calibrar el analizador a 200 ppb** y **medir las respuestas del equipo a 50, 70 y 305 ppb** de modo que se obtengan los correspondientes residuos directamente, **sin llevar a cabo la regresión lineal de las lecturas frente a los patrones**. En el cálculo de las incertidumbres típicas combinadas de NO y NO_x se utiliza para cada pareja de concentraciones sus residuos correspondientes.

- **Coeficiente de sensibilidad a la presión de la muestra**: Puesto que esta influencia no depende del contaminante ni de su concentración de ensayo, se puede **realizar la prueba con 200 ppb de NO** y **extrapolar los resultados** a 50, 70 y 305 ppb.

- **Coeficientes de sensibilidad a las temperaturas de muestra y del aire circundante, y al voltaje eléctrico**: En estos tres ensayos el comportamiento del canal de NO fue diferente al de NO_2 por lo que se propone su **estudio con cada conjunto de concentraciones por separado** (con 305 ppb de NO_x y 200 ppb de NO, y con 50 ppb de NO y 70 de NO_x).

- **Interferencia del vapor de agua y del CO_2**: La interferencia de estos gases es la misma en las lecturas de NO y NO_x, y proporcional a la concentración de ensayo, por lo que se puede **evaluar a 200 ppb de NO y extrapolar los resultados.**

- **Interferencia del amoniaco**: **Debe evaluarse con NOx** (como suma de NO y NO_2) puesto que interviene en el proceso de reducción de NO_2 a NO, oxidándose, probablemente, a NO. Dado que la interferencia depende de la cantidad de amoniaco presente y no de la concentración de ensayo –de NO o NO_2- **es suficiente realizar el ensayo con un conjunto de concentraciones** (con 305 ppb de NO_x y 200 ppb de NO, o con 50 ppb de NO y 70 de NO_x).

- **Interferencia del ozono**: Debe evaluarse **únicamente con NO_2** puesto que reacciona con el NO. Se estima conveniente realizar

el ensayo a **105 y a 20 ppb de NO_2**, evaluándose las respuestas del canal de NO_x.

- **Efecto del promedio**: Sería conveniente utilizar un perfil de concentraciones de NO similar a los perfiles ambientales habituales más abruptos, de modo que el **valor medio sea 200 ppb,** y una concentración **constante de NO_2** (**105 ppb**), durante **una hora** de ensayo, **evaluándose** tanto las **desviaciones** en las lecturas de **NO** como en las de **NO_x.** Se procede del mismo modo con el otro conjunto de concentraciones.

- **Diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración**: La respuesta de los analizadores es independiente del contaminante utilizado y de su concentración así que los resultados obtenidos con **200 ppb de NO** pueden **extrapolarse** a 50 ppb y a 305 y 70 ppb de NO_x.

- **Eficiencia del convertidor**: Se realiza **dos veces** mediante valoración en fase gaseosa, **calibrando y utilizando**, en el primer ensayo, **305 ppb** de NO y **70 ppb** en el segundo. La concentración de **ozono** generada en el primer caso es de **105 ppb** mientras que en el segundo es de **20 ppb**.

- **Deriva a largo plazo**: Se **calibran** los canales de **NO y NO_x a 200 ppb** y el de **NO_2 a 105 ppb**. Se **miden** las lecturas al generar **50 ppb de NO** y **20 ppb de NO_2**. Cada 15 días se verifican **todas** las concentraciones anteriores.

- **Desviación típica de reproducibilidad**: Se calcula tanto para el **canal de NO** como para el **canal de NO_x**.

- Finalmente, cabe indicar la conveniencia de incluir una prueba que determine el límite de detección de los analizadores.

Una vez realizados todos los ensayos de acuerdo con las indicaciones descritas se dispone de información suficiente para calcular u(NO) y u(NO_x) tanto en el valor límite horario como en el anual mediante la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres típicas debidas a las características de funcionamiento anteriores. Las ecuaciones IV.78 y IV.79 son las empleadas para calcular las incertidumbres típicas combinadas de las lecturas de NO y NO_x

cuando la concentración de ensayo es de 200 ppb y 305 ppb, respectivamente. Los subíndices indican la especie de ensayo t su concentración. Como se observa, para el cálculo de la incertidumbre combinada de las lecturas de NO no se ha considerado la interferencia del amoniaco ni del ozono, ni la eficiencia del convertidor. De forma análoga se calculan las incertidumbres típicas combinadas de NO y NO_x para obtener la incertidumbre expandida en el valor límite anual, a partir de las correspondientes concentraciones de ensayo (50 ppb de NO y 20 ppb de NO_2) y de las incertidumbres típicas de las variables de estudio en los citados niveles de concentración.

$$u_{c1}(NO = 200ppb) = \sqrt{\begin{array}{l} u^2_{r,NO,200} + u^2_{l,NO,200} + u^2_{gp,NO,200} + u^2_{gt,NO,200} + u^2_{st,NO,200} + \\ u^2_{v,NO,200} + u^2_{H_2O,NO,200} + u^2_{CO_2,NO,200} + u^2_{av,NO,200} + u^2_{D_{sc},NO,200} \\ + u^2_{CTR,NO,200} + u^2_{cg,NO,200} \end{array}}$$

(ec. IV.78)

$$u_{c1}(NO_x = 305ppb) = \sqrt{\begin{array}{l} u^2_{r,NO,305} + u^2_{l,NO,305} + u^2_{gp,NO,305} + u^2_{gt,NO_x,305} + u^2_{st,NO_x,305} + \\ u^2_{v,NO_x,305} + u^2_{H_2O,NO,305} + u^2_{CO_2,NO,305} + u^2_{NH_3,NO_x,305} + u^2_{O_3,NO_2,105} + \\ u^2_{av,NO_x,305} + u^2_{D_{sc},NO,305} + u^2_{CTR,NO_x,305} + u^2_{cg,NO_x,305} \end{array}}$$

(ec. IV.79)

La gestión ambiental relativa a la presencia en aire de sustancias contaminantes implica la necesidad de conocer las concentraciones a las que se encuentran, promediadas en los periodos de tiempo (horario, diario, anual...) establecidos en la legislación. Para ello es necesario disponer de analizadores con la precisión y exactitud requeridas para conocer el nivel de la calidad ambiental, lo que servirá de pauta para que en situaciones adversas las autoridades responsables implanten las acciones de control que sean necesarias.

La norma UNE EN 14211:2006 (cuya versión europea fue editada en 2005) establece el conjunto de pruebas en laboratorio y en ambientes reales para determinar la respuesta de los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia, lo que se conoce generalmente como Ensayo de Aprobación de Tipo. Esta norma debe ser aplicada a partir de junio del año 2010 a todos los analizadores de NO_x que pretendan ser comercializados en la Unión Europea.

Uno de los objetivos de este Trabajo es informar al Comité de Normalización que la ha desarrollado sobre los resultados encontrados, proponiendo modificaciones formales, operativas y conceptuales que contribuyan a la posible mejora de futuras revisiones normativas.

Para llevar a cabo la parte experimental ha sido necesario diseñar y construir una instalación que genera concentraciones patrón de óxidos de nitrógeno en aire, denominada cámara o sistema de atmósferas controladas, que permite obtener concentraciones constantes o variables de dichos óxidos en el intervalo de 0 a 900 ppb, en rangos de temperatura de 0 a 40º C y de humedad relativa de 0 al 95%. También puede operar con mezclas de otras sustancias, que para este caso han sido ozono, dióxido de carbono y amoniaco. Según la prospección realizada es la única instalación de este tipo existente en España.

Las pruebas en campo se han realizado en la estación de vigilancia de la calidad del aire que la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia dispone en el barrio de San Basilio, al noroeste de la ciudad de Murcia.

Las distintas pruebas se han realizado con uno o dos analizadores diferentes, referenciados por razones de confidencialidad como Analizador I o II, que son comúnmente utilizados en las redes de vigilancia atmosférica de España.

Dada la amplitud del Trabajo se ha tratado de agrupar las conclusiones comunes que puedan ser aplicables a varias pruebas y, posteriormente, se citan los comentarios específicos más importantes. Teniendo en cuenta este planteamiento, cabe indicar:

1. Además de los aspectos técnicos y operativos de la norma que se comentan a continuación, debe efectuarse una revisión general de contenidos, modificando:
    a. Algunas definiciones que resultan confusas.
    b. Métodos con planteamientos no congruentes
    c. Ciertos criterios inadecuados
    d. Ecuaciones y unidades incorrectas
2. La mayoría de las pruebas de laboratorio y campo se llevan a cabo utilizando NO y pocas con NO_2. Debe tenerse en cuenta que la especie de interés es la segunda, que es la referenciada en la legislación para establecer los valores límite (excepto para la protección de la vegetación, cuyo valor límite está referido a NO_x).

Por ello, **cuando el parámetro analizado influye en las lecturas de NO_2 de forma diferente a como lo hace para NO, se propone que las pruebas se lleven a cabo con ambos óxidos**. Este planteamiento también lo justifica el que la incertidumbre se determina para NO_2 y no para NO. Lo anterior es aplicable a las siguientes pruebas: **tiempo de respuesta, coeficientes de sensibilidad al voltaje y a las temperaturas de muestra y circundante, interferencias del amoniaco y ozono** –esta última evaluada sólo con NO_2-, **efecto del promedio, deriva a largo plazo y desviaciones típicas de repetibilidad y reproducibilidad**.

3. La concentración de NO indicada en la norma para calibrar los analizadores es del orden de 770 ppb, que es muy elevada si se compara con los valores habituales de los óxidos de nitrógeno en aire. Como se comenta en esta Memoria, el denominado "efecto de apagado" es tanto más intenso cuanto mayores sean las concentraciones, lo que se traduce en una pérdida de linealidad de la calibración, provocando desviaciones significativas en las concentraciones más bajas (del orden de 10 a 100 ppb), que son precisamente las habituales y más próximas a los valores límite de interés. Por consiguiente, **se recomienda que se disminuya la concentración de calibración de NO y NO_2 para paliar el efecto comentado**.

4. Las desviaciones provocadas en las lecturas de los analizadores por las características, parámetros y sustancias interferentes indicadas en la norma, pueden clasificarse en tres tipos:

    a. Aquéllas que proporcionan al resultado un carácter puramente aleatorio, por lo que no son controlables.

    b. Aquéllas otras que, aun teniendo asociada la aleatoriedad de la medida, pueden interpretarse bien mediante una ley o mecanismo (físico o químico) o son dependientes de algunas características del analizador, identificables, invariables y medibles como, por ejemplo, el volumen o temperatura de la cámara de reacción, el tiempo de residencia, etc.

c. Las pruebas que presentan desviaciones debidas a fallos de diseño o de ensamblaje o deterioro paulatino de componentes.

En el **primer caso** no es posible extrapolar la desviación de una concentración a otra, por lo que la prueba debe hacerse a la concentración requerida para el cálculo de que se trate, por ejemplo, para determinar la incertidumbre. Este es el caso de la **desviación típica de repetibilidad**.

Los parámetros del **segundo tipo** presentan la ventaja de que el fabricante o el usuario puede determinar la función que relaciona la desviación con la variable en cuestión y con ella corregir la lectura, lo que permite que la incertidumbre pueda disminuir significativamente. Dentro de este tipo cabe destacar las siguientes pruebas: **coeficientes de sensibilidad a la temperatura y presión**, **las interferencias del vapor de agua y del dióxido de carbono y el incremento de la concentración de NO_2 en la línea de muestreo**. La **interferencia del amoniaco** es un caso especial en donde las variaciones producidas son inversamente proporcionales a la concentración NO_2.

En el **tercer tipo** se incluyen las **diferencias entre los puertos de muestreo** que, si las hubiera, posiblemente sean debidas a fugas en alguna de las líneas por donde circulan los gases; la **deriva** de los analizadores, presumiblemente debida a problemas de ensuciamiento de las lentes; **el coeficiente de sensibilidad al voltaje,** por defectos del estabilizador de la corriente eléctrica; **el efecto del promedio**, por insuficiente velocidad de respuesta; **y la eficiencia de conversión**, por desactivación paulatina del catalizador que reduce el NO_2 a NO.

5. Conviene modificar ciertos procedimientos operativos, los intervalos de algunos parámetros analizados y los criterios de aceptabilidad de algunas pruebas. Así, para los dos últimos casos se originan situaciones diferentes al asignar rangos o criterios muy exigentes, o lo contrario, esto es, muy permisivos, lo que conlleva a resultados opuestos: que los analizadores no cumplan los criterios impuestos por la norma, aun operando razonablemente bien, como puede ser el caso del **coeficiente de variación al voltaje eléctrico**; o que cumplan los muy

permisivos pero, paradójicamente, las desviaciones podrían llegar a ser tan elevadas que sus contribuciones a la incertidumbre global resulten excesivas, superando el límite establecido en la legislación para el mencionado estadístico (± 15%), como ocurre en el ensayo del **coeficiente de sensibilidad a la presión de la muestra**.

6. Con relación a los comentarios específicos destacan tres:

    a. La prueba que propone evaluar el **ozono** como sustancia interferente debe ser modificada. En ella se utiliza una determinada concentración de NO y se compara con lo que ocurre cuando se mezcla dicho contaminante (con la misma concentración inicial) con ozono. Es evidente que ambos compuestos reaccionan formando NO_2 y O_2, por lo que **la disminución de la concentración de NO leída por el analizador no es consecuencia de una interferencia sino de un proceso químico natural**. Se propone que se evalúe la interferencia del ozono para el NO_2 en ausencia de NO.

    b. Conviene modificar el método operativo de la prueba del **efecto del promedio** de modo que el perfil de concentraciones patrón se aproxime más a la realidad ambiental y el cálculo del parámetro de estudio se lleve a cabo a partir de la media aritmética de las lecturas de los analizadores y no mediante *medidas individuales* y *medidas independientes.*

    c. Incorporar un ensayo para determinar el límite de detección del analizador.

1. Ninguno de los dos analizadores ensayados supera el ensayo de aprobación de tipo de la norma UNE EN 14211. Las características de funcionamiento no verificadas por cada analizador se muestran en la tabla inferior.

Analizador I	**Analizador II**
Interferencia del vapor de agua	Diferencia entre tiempos de respuesta
Interferencia del ozono	Interferencia del vapor de agua
Efecto del promedio	Interferencia del ozono
Deriva a largo plazo	Deriva a largo plazo

Se obtienen incertidumbres expandidas del 54.4% y 60.8% para los Analizadores I y II, respectivamente, que comparadas con lo exigido en la legislación resultan del orden de 3 a 4 veces superiores. **Las causas de estas desviaciones proceden fundamentalmente de las incertidumbres típicas de la prueba con ozono y de la presión de entrada de muestra, que contribuyen con más del 90% en la incertidumbre**. Este comportamiento justifica lo indicado anteriormente con relación a la incongruencia del ensayo con ozono –que debe ser eliminado o realizado sólo con NO_2- y a la conveniencia de introducir una función que corrija las lecturas de concentraciones cuando se opera a presiones diferentes a la de calibración. De esta manera, las incertidumbres expandidas relativas calculadas según el procedimiento descrito en la norma, son próximas al 13% y, por consiguiente, los analizadores cumplirían los requerimientos legales.

7. Se propone modificar el **cálculo de la incertidumbre expandida** de las medidas de los analizadores que debe llevarse a cabo para los **valores límite horario y anual**. Para ello, partiendo de la ecuación IV.49 que calcula las concentraciones de NO_2, y aplicando el método GUM se llega a la ecuación IV.77 que es la que se propone en este Trabajo. Como se deduce de esta última ecuación, la incertidumbre de las lecturas depende tanto de la concentración de NO_2 como de la concentración de NO, por lo que se sugieren las siguientes concentraciones de ensayo:

Concentraciones para el cálculo de la incertidumbre expandida en el valor límite horario		**Concentraciones para el cálculo de la incertidumbre expandida en el valor límite anual**	
NO	200	**NO**	50
NO_2	105	**NO_2**	20
NO_x	305	**NO_x**	70

Las características de funcionamiento que **no dependen del contaminante ensayado**, **pueden evaluarse con NO** (en lugar de NO y NO_x) a las concentraciones de la tabla anterior (esto es, 200 y 305, y 50 y 70 ppb, respectivamente). En el caso de que haya **proporcionalidad** entre las variables estudiadas y las lecturas de los analizadores no será necesario realizar el ensayo a todas las

concentraciones incluidas en la dicha tabla, pudiéndose **extrapolar los resultados** obtenidos con una de ellas a las otras.

Si la influencia de la variable estudiada **depende del contaminante ensayado**, **las pruebas se realizarán con NO_x** (como suma de NO -a 200 o 50 ppb-, y de NO_2 –a 105 o 20 ppb, respectivamente-). Dado que no hay proporcionalidad en las parejas de valores de NO y NO_2 propuestos, esto es, entre 200/105 y 50/20, se recomienda que estas pruebas se realicen con las dos parejas de concentraciones citadas.

El Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria de la Universidad de Murcia tiene una amplia experiencia en temas relacionados con la calidad del aire, habiendo realizado estudios conducentes al desarrollo de captadores pasivos para la medida de compuestos orgánicos volátiles, evaluaciones de contaminantes atmosféricos –entre las que cabe resaltar su participación en el proyecto europeo LIFE-MACBETH para la determinación de benceno en la ciudad de Murcia- y estudios de dispersión de sustancias tóxicas procedentes de focos industriales, entre otras actuaciones.

El Trabajo descrito en esta Tesis Doctoral es el primero de una serie que pretende analizar las nuevas normas para la medida de contaminantes gaseosos regulados en calidad de aire, entre los que se incluyen, además de los óxidos de nitrógeno, el ozono, el benceno, el monóxido de carbono y el dióxido de azufre.

En la actualidad se está realizando el estudio relativo a los requisitos exigidos a los analizadores de ozono por fotometría ultravioleta y, en breve, se iniciarán los relativos a la medida de BTX (benceno, tolueno y xilenos).

Así mismo, se ha iniciado una línea de trabajo similar a la anterior con relación a las normas que aseguran la calidad de los equipos de medida de emisiones atmosféricas.

Los dos últimos estudios constituyen las herramientas esenciales para conocer si los requisitos exigidos a los analizadores son coherentes con las aplicaciones reales de los mismos, lo que en definitiva permite evaluar la calidad de la medida de estos equipos y, por consiguiente, la exactitud de la información derivada, que debe servir de base a las autoridades competentes para establecer las actuaciones de control pertinentes para preservar la salud de la población y mitigar los impactos sobre el medio ambiente.

🕮 Atkins D.H.F., Sandalls J., Law D.V., Hough A.M., Stevenson K. (1986). "The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive diffusion tube samplers". UKAEA. Harwell Report AERE R 12133.

🕮 Atkins D.H.F., Lee D.S. (1995). "Spatial and temporal variation of rural nitrogen dioxide concentrations across the United Kingdom". *Atmos. Environ*. 29, 223-239.

🕮 Baeza Caracena, A. (2000). "Incidencia de benceno, tolueno y xilenos en la calidad del aire en la ciudad de Murcia". Tesis Doctoral. Universidad de Murcia. España.

🕮 Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M., Portier R.J. (2003) "Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons". *Bioresour. Technol*., 90, 175-184.

🕮 Barkó G., Hlavay J. (1998). "Development of a calibration instrument for the dynamic generation of organic vapors". *Fresenius J. Anal. Chem*., 360, 119-121.

🕮 Barrat R.S. (1981). "The preparation of standard gas mixtures". *Analyst*, 106, 817-849.

🕮 Benesch R., Haouchine M., Jacksier T. (2004). "The stability of 100 ppb hydrogen sulfide standard". *Anal. Chem*., 76, 7396-7399.

🕮 Blanchard C.L., Stoeckenius T. (2001). "Ozone response to precursor controls: comparison of data analysis methods with the predictions of photochemical air quality simulation models". *Atmos. Environ*, 35, 1203-1215.

🕮 Breitenbach L.P., Shelef M. (1973). "Development of a method for analysis of NO_2 and NH_3 by NO-measuring instruments". *J. Air Pollut. Control Assoc*., 23, 128-131.

🕮 Brookes B.I. (1981). "Standard atmosphere generator: a dynamic system for the controlled dilution of organic vapours in air". *Analyst*, 106, 403-411.

🕮 Brorson T., Skarping G., Renman L., Sango C. (1989). "Test atmospheres of diisocyanates with special reference to controlled exposure to humans". *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 61, 495-501.

🕮 Butcher S.S., Ruff R.E. (1971). "Effect of inlet residence time on analysis of atmospheric nitrogen oxides and ozone". *Anal. Chem*., 43, 1890-1892.

🕮 Campbell G.W. (1988). "Measurement of nitrogen dioxide concentrations at rural sites in the United Kingdom using diffusion tubes", *Environ. Pollut*., 55, 251-270.

🕮 Campbell G.W., Stedman J.R., Stevenson K. (1994). "A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July December 1991". *Atmos. Environ*., 28, 477-486.

🕮 Centro Español de Metrología. (1998). "Guía para la expresión de la incertidumbre de medida". Ministerio de Fomento. NIPO: 165-00-004-0.

🕮 Chung C., Morandi M.T., Stock T.H., Afshar M. (1999) "Evaluation of passive sampler for organic compounds at ppb concentrations, varying temperatures and humidities with 24-h exposures. 1. Description and characterisation of exposure chamber system". *Environ. Sci. Technol*., 33, 3661-3665.

🕮 Clough P.N., Thrush B.A. (1967). "Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone". *Trans. Faraday Soc*., 63, 915-925.

🕮 Clyne M.A.A., Thrush B.A., Wayne R.P. (1964). "Kinetics of the chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone". *Trans. Faraday Soc*., 60, 359-370.

🕮 Colombo A., Debortoli M., Pecchio E., Schauenburg H., Schlitt H., Vissers H. (1990). "Chamber testing of organic emissions from building and furnishing materials". *Sci. Total Environ*., 91, 237-249.

🕮 Day D.A., Wooldridge P.J., Dillon M.B., Thorton J.A., Cohen R.C. (2001). "A thermal dissociation laser-induced fluorescence instrument for in-situ detection of NO_2, peroxynitrates, akyl nitrates and HNO_3". *J. Geophys. Res*., 107 (D6).

🕮 De Santis F., Fino A., Tiwari S., Vazzana C., Allegrini I. (2000). "A performance evaluation of the open tube diffusion sampler (Palmes sampler) for monitoring nitrogen dioxide". Air Pollution VIII. WIT Press, Boston, p. 419.

🕮 De Santis F., Dogeroglu T., Fino A., Menichelli S., Vazzana C., Allegrini I. (2002). "Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air". *Anal. Bioanal. Chem*., 373, 901-907.

🕮 Decisión 97/101/CE, de 27 de enero de 1997, por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica de los Estados miembros.

🕮 Díe C. (1978). "Manual técnico de higiene industrial. Atmósferas controladas". Ministerio de Sanidad y Seguridad Social. ISBN: 84-7425-052-8.

🕮 Dietz R.N., Cote E.A., Smith J.D. (1974). "New method for calibration of permeation wafer and diffusion devices". *Anal. Chem.,* 46, 315-318.

🕮 Dillon H.K., Rumph P.F. (1998). "An environmental chamber for investigating the evaporation of volatile chemicals". *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*., 59, 200-204.

🕮 Directiva 96/62/CE de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.

🕮 Directiva 99/30/CE, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en aire ambiente.

🕮 Directiva 2000/69/CE, de 16 de noviembre de 2000, relativa a los valores límite del benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente.

🕮 Directiva 2002/3/CE, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente.

🕮 Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, cadmio, mercurio, níquel y los hidrocarburos policíclicos aromáticos en el aire ambiente.

🕮 Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa.

🕮 Doyle G.J., Bekowies P.J., Winer A.M., Pitts J.N. Jr. (1977). "Charcoal-adsorption air purification system for chamber studies investigating atmospheric photochemistry". *Env. Sci. Technol*., 11, 45-51.

🕮 Erxleben H., Moskvin L.N., Nikitina T.G., Simon J. (1998). "Determination of small quantities of nitrogen oxides in air by ion chromatography using a chromatomembrane cell for preconcentration". *Fresenius J. Anal. Chem*., 361, 324-325.

🕮 Europa. "Síntesis de legislación". http://europa.eu/scadplus/scad_es.htm

🕮 Febo A., Perrino C., Allegrini I. (1996). "Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders". *Atmos. Environ*., 30, 3599-3609.

🕮 Fehsenfeld F.C., Drummond J.W., Roychowdhury U.K., Galvin P.J., williams E.J., Roberts J.M., Calvert J.G., Curran C.M., Delany A.C. (1987). "A ground-based intercomparison of NO, NO_x and NO_y measurement techniques". *J. Geophys. Res.*, 92, 14710-14722.

🕮 Fincher C.L., Tucker A.W., Birnbaum M., Paur R.J., McClenny W.A. (1977). "Fluorescence ambient NO_2 monitor with flashlamp pumping". *Appl. Opt.,* 16, 1359-1365.

🕮 Fontijn A., Sabadell E.J., Ronco R.J. (1970). "Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone". *Anal. Chem*., 42, 575-579.

🕮 Frankcombe T.J., Smith S.C. (2007) "OH-initiated oxidation of toluene. 1. Quantum chemistry investigation of the reaction path". *J. Phys. Chem. A*, 111, 3686-3690.

🕮 Gair A.J., Penkett S.A. (1995). "The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers". *Atmos. Environ*., 29, 2529-2533.

🕮 Gelbwachs J.A., Birnbaum M., Tucker A.W., Fincher C.L. (1972). "Fluorescence determination of atmospheric NO_2". *Optoelectron*, 4, 155-157.

🕮 Gerboles, M., Lagler, F., Rembges, D. Brun, C. (2003). "Assessment of uncertainity of NO_2 measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO_2 European Directive". *J. Environ. Monit.*, 5, 529-540.

🕮 Glover J.H. (1975) "Chemiluminescence in gas analysis and flame-emission spectrometry". *Analyst*, 100, 449-464.

🕮 Gonzalez-Flesca N., Frezier A. (2005). "A new laboratory test chamber for the determination of diffusive sampler uptake rates". *Atmos. Environ*., 39, 4049-4056.

🕮 Green A.R., Wathes C.M., Demmers T.G.M. Clark J.M., Xin HW. (2008). "Development and application of a novel environmental preference chamber for assessing responses of laboratory mice to atmospheric ammonia". *J. Am. Assoc. Lab. Anim. Sci.*, 47, 49-56.

🕮 Guo H., Murria F., LeeS.C., Wilkinson S. (2004). "Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber". *Building and Environment*, 39, 179-187.

🕮 Hamamatsu. "Photomultiplier tube R374".

🕮 Hanst P.L., Spence J.W., Miller M. (1977). "Atmospheric chemistry of N-nitroso dimethylamine". *Environ Scie & Tech*, 1977, 11, 403-405.

🕮 Harwood M.H., Roberts J.M., Frost G.J., Ravishankara A.R., Burkholder J.B. (2003). "Photochemical Studies of $CH_3C(O)OONO_2$ (PAN) and $CH_3CH_2C(O)OONO_2$ (PPN): NO quantum yields". *J Phys Chem A*, 107, 1148-1154.

🕮 Heal M.R., O'Donoghue M.A., Cape J.N. (1999). "Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: A comparative exposure and model study". *Atmos. Environ*., 33, 513-524.

🕮 Health Canadà. (1999). National Ambient Air Quality Objectives for ground level ozone. ISBN: 0-662-64394-1.

🕮 Hender H., Ragnarson P., Spännare S., Svanbery S. (1993) "Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring". *Appl. Opt*., 32, 231-333.

🕮 Howard J.N. (1959). "The transmission of the atmosphere in the infrared". *Proc. Inst. Radio Eng.*, 47, 1451-1457.

🕮 International Society of Automation (ISA). (1975). "Electrical Transducer Nomenclature and Terminology". ANSI-ISA Standard S37.1. ISBN: 0876641133.

🕮 Ishihara T., Sato S., Takita Y. (1996). "Sensitive detection of nitrogen oxides based upon capacitance changes in binary oxide mixture", *Sensors and Actuators B*, 30, 43-45.

🕮 Jaouen P., Gonzalez-Flesca N., Carlier P. (1995). "Dynamic polluted atmosphere generator at low ppbv levels for validating VOC sampling methods". *Env. Sci. Technol.*, 29, 2718-2724.

🕮 Jipa S. (2008). "Chemiluminescence applied to air pollutants assessment". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10, 768-772.

🕮 Kasper-Giebl A., Puxbaum H. (1999). "Deposition of particulate matter in diffusion tube samplers for the determination of NO_2 and SO_2". *Atmos. Environ.*, 33, 1323-1326.

🕮 Katsumata H., Murakami S., Kato S., Hoshino K., Ataka Y. (2008). "Measurement of semi-volatile organic compounds emitted from various types of indoor materials by termal desorption test chamber method". *Building and Environment*, 43, 378-383.

🕮 Komazaki Y., Shimizu H., Tanaka S. (1999). "A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide". *Atmos. Environ.*, 33, 4363-4371.

🕮 Koziel J.A., Spinhirne J.P., Lloyd J.D., Parker D.B. Wright D.W, Kuhrt F.W. (2005). "Evaluation of sample recovery of maldorous livestock gases from air sampling bags". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55, 1147-1157.

🕮 Li Y.Q., Demerjian K.L., Zahniser M.S., Nelson D.D., McManus J.B., Herndon S.C. (2004). "Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide and sulfur dioxide at Whiteface Mountain using a dual tunable diode laser system". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109, D16S08.

🕮 Lindquist F., Lanting R.W. (1972). "Modified permeation device for preparation of trace gas mixtures". *Atmos. Environ.*, 6, 943

🕮 Luria M., Valente R.J., Tanner R.L., Gillani N.V, Imhoff R.E. Mueller S.F., Olszyna K.J., Meagher J.F. (1999) "The evolution of photochemical smog in a power plant plume". *Atmos. Environ.*, 33, 3023-3036.

🕮 Maeda Y., Aoki K., Munemori M. (1980). "Chemiluminesce method for the determination of nitrogen dioxide". *Anal. Chem*., 52, 307-311.

🕮 Maria P.C., Gal J.F., Balza M., Peré-Trepat E., Tumbiolo S. (2002). "Using thermogravimetry for weight loss monitoring of permeation tubes used for generation of trace concentration gas standard". *Anal. Chem*., 74, 305-307.

🕮 Matsumoto J., Hirokawa J., Akimoto H., Kajii Y. (2001) "Direct measurement of NO_2 in the marine atmosphere by laser-induced fluorescence technique". *Atmos Environ*., 35, 2803-2814.

🕮 Matthews R.D., Sawyer R.F., Schefer R.W. (1977). "Interferences in chemiluminescent measurement of NO and NO_2 emissions from combustion systems". *Env. Sci. Technol*., 11, 1092-1096.

🕮 McClenny W.A., Williams E.C., Cohen R.C., Stutz J. (2002). "Preparing to measure the effects of the NO_x SIP Call- Methods for ambient air monitoring of NO, NO_2, NO_y and individual NO_z species". *J. Air Waste Manage*., 52, 542-562.

🕮 Milani M.R., Dasgupta P.K. (2001). "Measurement of nitrogen dioxide and nitrous acid using gas-permeable liquid core waveguides". *Anal. Chim. Acta*, 431, 169-180.

🕮 Milford J.B., Gao D. F., Sillman S, Blossey P., Russell A.G. (1994). "Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NO_x emissions". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, D2, 3533-3542.

🕮 Mitchell G.D. (2000). "A review of permeation tubes and permeators". *Sep. Purif. Methods*, 29, 119-128.

🕮 Miyazaki K., Matsumoto J., Kato S., Kajii Y. (2008). "Development of atmospheric NO analyzer by using laser-induced fluorescence NO_2 detector". *Atmos. Environ*., 42, 7812-7820.

🕮 Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J. (2005). "Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 35, 31-55.

🕮 Namiesnik J. (1984). "Generation of standard gaseous-mixtures". *J. Chromatogr.*, 300, 79-108.

🕮 Nelson, G. O. (1976). "Controlled Test Atmospheres. Principles and Techniques". Ed. Ann Arbox. Michigan. United States. ISBN: 250-97506-8.

🕮 Neuman J.A., Ryerson T.B., Huey L.G., Jakoubek R., Nowak J.B., Simons C., Fehsenfeld F.C. (2003). "Calibration and evaluation of nitric acid and ammonia permeation tubes by UV optical absorption". *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2975-2981.

🕮 O'Keeffe A.E., Ortman G.C. (1966). "Primary standard for trace gas analysis". *Anal. Chem.*, 38, 760-763.

🕮 O´Keeffe A.E. (1977). "Advances in assembling permeation tubes". *Anal. Chem.*, 49, 1278-1279.

🕮 Orozco Barrenetxea C., Pérez Serrano A., González Delgado M.N., Rodríguez Vidal F.J., Alfayate Blanco J.M. "Contaminación ambiental. Una visión desde la química". Ed. Thomson. ISBN: 84-9732-178-2 (2002).

🕮 Ozden O., Dogeroglu T. (2008). "Field evaluation of a taylor-made new passive sampler for the determination of NO_2 levels in ambient air". *Environ. Monit. Assess.*, 142, 243-253.

🕮 Palmes E.D., Gunnison A.F. (1973). "Personal monitoring device for gaseous contaminants". *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34, 78.

🕮 Palmes ED, Gunnison AF., Di Mattio A.F., Tomczyk C. (1976). "Personal sampler for nitrogen dioxide" *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37, 570-577.

🕮 Palmes E.D. (1981) "Development and application of a diffusional sampler for NO_2". *Environment International*, 5, 97-100.

🕮 Parrish D.D., Fehsenfeld F.C. (2000). "Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors". *Atmos. Environ.*, 34, 1921-1957.

🕮 Pérez Ballesta P., Baldan A., Cancelinha J. (1999). "Atmosphere generation system for the preparation of ambient air volatile organic compound standard mixtures". *Anal. Chem*., 71, 2241-2245.

🕮 Pitts J.N., Grosjean D., Van Cauwenberghe K., Schmid J.P., Fitz D.R. (1978). "Photo–oxidation of aliphatic amines under simulated atmospheric conditions. Formation of nitrosamines, nitramines, amides and photo chemical oxidants". *Environ. Sci. Technol.*, 12, 946-953.

🕮 Plaisance H., Piechocki-Minguy A., Garcia-Fouque S., Galloo J.C. (2004). "Influence of meteorological factors on the NO_2 measurements by passive diffusion tube". *Atmos. Environ*., 38, 573-580.

🕮 Plane J.M.C., Nien C.-F. (1992) "Differential optical absorption spectrometer for measuring atmospheric trace gases". *Rev. Sci. Instrum*., 63, 1867-1876.

🕮 Platt U., Lebras G., Poulet G., Burrows J.P., Moorgat G. (1990). "Peroxy-radicals from nighttime reaction of NO_3 with organic compounds". *Nature*, 348, 147-149.

🕮 Quansong Tong D., Daiwen Kang, Viney P. Aneja, John D. Ray. (2005). "Reactive nitrogen oxides in the South East United States nacional Parks: source identification, origin and process Budget". *Atmos. Environ*., 39, 315-327.

🕮 Real Decreto 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.

🕮 Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente.

🕮 Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

🕮 Reid M., Punch J., Ryan C., Franey J., Derkits G.E., Reents W.D., Garfias L.F. (2007). "The corrosion of electronic resistors". *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 30, 666-672.

🕮 Reisener A., Vezke H. (1997). "Atmospheric corrosion under controlled conditions: concept and installation of an apparatus for monitoring pollution gas

induced corrosion of copper and bronze samples". *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 28, 131-141.

🕮 Rosenberg E., Hallama R.A., Grasserbauer M. (2001). "Development and evaluation of a calibration gas generador for the analysis of volatile organic compound in air based on the injection method". *Fresenius J. Anal. Chem*., 371, 798-805.

🕮 Samet J.M., Utell M.J. "The risk of nitrogen dioxide – what we have learned from epidemiologic and clinical Studies". (1990). *Toxicology and Industrial Health*, 6, 247-262.

🕮 Sayago I., Gutiérrez J., Arés L., Robla J.I., Horrillo M.C., Getino J., Rino J., Agapito J.A. (1995). "Long-term reliability of sensors for detection of nitrogen oxides". *Sensors and Actuators B*, 26-27, 56-58.

🕮 Scaringelli F.P., O'Keeffe A.E., Rosenberg E., Bell J.P. (1970). "Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically". *Anal. Chem*., 42, 871-876.

🕮 Schiff H.I., Hastie D.R., Mackay G.I., Iguchi T., Ridley B.A. (1983). "Tunable diode-laser system for measuring trace gases in the troposphere". *Env. Sci. Technol*., 17, 352A-364A.

🕮 Seitz W.R., Neary M.P. (1974). "Chemiluminesce and bioluminesce in chemical analysis". *Anal. Chem*., 42, A188-A202.

🕮 Shon Z.H., Lee G., Song S.K., Lee M., Han J., Lee D. (2007). "Characteristics of reactive nitrogen compounds and other relevant trace gases in the atmosphere at rural and urban areas of Korea during May-June, 2004". *J. Atmos. Chem*., 58, 203-218.

🕮 Shooter D., Brimblecombe P., Shooter J., Lowe D., Day P.J., Du S. (1997). "Some characteristics and applications of nitrogen dioxide passive samplers". *Environ. Technol.*, 18, 243-254.

🕮 Sillman, S. (1995). "The use of NO_y, H_2O_2 and HNO_3 as ondicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations". *Journal of Geophysical Research–Atmospheres*, 100, D7, 14175 – 14188.

🕮 Singh H.B. (1987). "Reactive nitrogen in the troposphere". *Environ. Sci. Technol.*, 21, 4, 320-327.

🕮 Sostrand P., Kongerud J., Eduard W., Nilsen T., Skogland M., Boe J. (1997). "A test chamber for experimental hydrogen fluoride exposure in humans". *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,* 58, 521-525.

🕮 Srivastava A., Joseph A.E., Wachasunder S.D. (2004). "Qualitative detection of valatile organic compounds in outdoor and indoor air". *Environ. Monit. Assess*., 96, 263-271.

🕮 Steinbacher M., Zellweger C., Schwarzenbach B., Bugmann S., Buchmann B., Ordóñez C., Prevot A.S.H., Hueglin C. (2007) "Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement tecniques". *J. Geophys. Res.,* 112, D11307.

🕮 Steffenson D.M., Stedman D.H. (1974). "Optimization of the operating parameters of chemiluminescent nitric oxide detectors". *Anal. Chem*., 46, 1704-1709.

🕮 Stevens R.K., Drago R.J., Mamane Y. (1993). "A long-path differential optical absorption spectometer and EPA-approved fixed point methods intercomparison". *Atmos. Environ*., 27B, 231-236.

🕮 Stutz J., Platt U. (1977). "Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fiber mode mixer". *Appl. Opt*., 36, 1105-1115.

🕮 Teckentrup A., Klockow D. (1978). "Preparation of refillable permeation tubes". *Anal. Chem*., 50, 1728.

🕮 Teklemarian T.A., Sparks J.P. (2004). "Gaseous fluxes of peroxyacetyl nitrate (PAN) into plants leaves". *Plant cell and Environment*, 27, 9, 1149-1158.

🕮 Thornton J.A, Wooldridge P.J, Cohen R.C. (2000). "Atmospheric NO_2: In situ laser-induced fluorescence detection at parts per trillion mixing ratios". *Anal. Chem*., 72, 528-539.

🕮 Toda K., Hato Y., Ohira S.I., Namihira T. (2007a). "Micro-gas analysis system for measurement of nitric oxide and nitrogen dioxide: Respiratory treatment and environmental mobile monitoring". *Anal. Chim. Acta*, 603, 60-66.

🕮 Toda K., Hato Y., Mori K., Ohira S.I, Namihira T. (2007b). "Sequential multiple analysis of atmospheric nitrous acid and nitrogen oxides". *Talanta*, 71, 1652-1660.

🕮 Tonnesen G.S., Dennis R.L. (2000). "Analysis of radical propagation efficiency to assess ozone sensitivity to hydrocarbons and NO_x. Local indicators of instantaneous odd oxygen production sensitivity". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, D7, 9213-9225.

🕮 Trabue S.L., Anhalt J.C., Zahn J.A. (2006). "Bias of Tedlar bags in the measurement of agricultural odorants". *J. Environ. Qual*., 35, 5, 1668-1677.

🕮 Trainer M., Parrish D.D., Burh M.P., Norton R.B., Fehsenfeld F.C., Anlauf K.G., Bottenheim J.W., Tang Y.Z., Wiebe H.A., Roberts J.M., Tanner R.L., Newman L., Bowersox V.C., Meagher J.F., Olszyna K.J., Rodgers M.O., Wang T., Berresheim H., Demerjian K.L., Roychowdhury U.K. (1993). "Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 98, D2, 2917-2925.

🕮 Tran T.T.M., Fiaud C., Sutter E.M.M., Villanova A. (2003). "The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions". *Corros. Sci*., 45, 2787-2802.

🕮 Trusell F., Diehl H. (1963). "Efficiency of chemicals desiccants". *Anal. Chem*., 35, 674-677.

🕮 Tumbiolo S., Vincent L., Gal J.F., Maria P.C. (2005). "Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis". *Analyst*, 130, 1369-1374.

🕮 UNE 77212. (1993). "Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno".

🕮 UNE 77243-7. (2004). "Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Métodos volumétricos dinámicos. Parte 7: Controladores térmicos de flujo másico".

🕮 UNE EN 14211. (2006). "Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia".

📖 UNE EN ISO 6145-1. (2008). "Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Métodos volumétricos dinámicos. Parte 1: Métodos de calibración".

📖 UNE EN ISO 6145-4. (2008). "Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Métodos volumétricos dinámicos. Parte 4: Método continuo de inyección con jeringa".

📖 UNE EN ISO 6145-8. (2008). "Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Métodos volumétricos dinámicos. Parte 8: Método de difusión".

📖 UNE EN ISO 6145-10. (2008). "Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Métodos volumétricos dinámicos. Parte 10: Método de permeación".

📖 UNE EN ISO 14956. (2003). "Calidad del aire. Evaluación de la aptitud de un procedimiento de medida por comparación con una incertidumbre de medida requerida".

📖 United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1975). "Technical Assistance Document for the chemiluminescence measurement of nitrogen dioxide". EPA-600/4-75-003.

http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/criteria/reldocs/4-75-003.pdf

📖 United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2007). "Ambient Air Monitoring Reference and Equivalent Methods". Code of Federal Regulations, Title 40, Part 53, pp 21-39.

📖 Večeřa Z., Dasgupta P.K. (1991). "Measurement of atmospheric nitric and nitrous acids with a wet effluent diffusion denuder and low-pressure ion chromatography-postcolumn reaction detection". *Anal. Chem*., 63, 2210-2216.

📖 Wang Y., Fan S.H., Wang S.L. (2005). "Chemiluminescence determination of nitrogen oxide in air with a sequential injection method". *Anal. Chim. Acta*, 541, 131-136.

📖 Washenfelder R.A., Roehl C.M., McKinney K.A., Julian R.R., Wennberg P.O. (2003). "A compact, lightweight gas standard generator for permeation tubes". *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 3151-3154.

🕮 Weitkamp E.A., Sage A.M., Pierce J.R., Donahue N.M., Robinson A.L. (2007). "Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber". *Env. Sci. Technol.*, 41, 6969-6975.

🕮 Wendel G.J., Stedman D.H., Cantrell C.A. (1983). "Luminol-based nitrogen dioxide detector". *Anal. Chem.*, 55, 937-940.

🕮 WHO. (2005). "Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide".

http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

🕮 Winer A.M., Peters J.W, Smith J.P., Pitts J.N. Jr. (1974). "Response of commercial chemiluminescent NO-NO_2 analyzers to other nitrogen-containing compounds". *Env. Sci. Technol.,* 8, 1118-1121.

🕮 Wu S., Lu Z.F., Zhao Z., Li J.H., Hideto T.,Hiroaki M., Akio Y. (2007). "Construction and characterisation of an atmospheric simulation smog chamber". *Adv. Atmos. Sci.*, 24, 250-258.

🕮 Xu Y.F., Jia L., Ge M., Du L., Wang G., Wang D. (2006). "A kinetic study of the reaction of ozone with ethylene in a smog chamber under atmospheric conditions". *Chin. Sci. Bull.*, 51, 2839-2843.

🕮 Yamada E., Kimura M., Tomozawa K., Fuse Y. (1999). "Simple analysis of atmospheric NO_2, SO_2 and O_3 in mountains by using passive samplers". *Environ. Sci. and Technol.*, 33, 4141-4145.

🕮 Zedda D., Keigley G.W., Joseph D.W., Spicer C.W. (1998). "Development of a new high sensitivity monitor for peroxyacetyl nitrate and results from west-central Mediterranean Region". *Advances in Air Pollution Series*, 6, 79-88.

🕮 Zhan X.Q., Li D.H., Xu J.G., Zhou Y.Q. (2002). "Fluorimetric determination of nitrogen oxides in the air by a novel red-region fluorescent reagent". *Talanta*, 58, 855-860.

PARTE II: ANTECEDENTES

Tabla II.1.- Objetivos de calidad de los datos de concentración para NO_2, NO_x, SO_2 y CO. II.32

Tabla II.2.- Número mínimo de puntos de muestreo para los contaminantes regulados en la Directiva 2008/50/CE (a excepción de la materia particulada). II.33

Tabla II.3.- Comparación de las normas de referencia empleadas actualmente y las indicadas en la Directiva 2008/50/CE. II.36

Tabla II.4.- Valores límite y márgenes de tolerancia para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno. II.37

Tabla II.5.- Umbral de alerta y umbrales de evaluación superior e inferior para el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno. II.37

Tabla II.6.- Operaciones de mantenimiento de los analizadores de NO_x establecidas en la norma UNE EN 14211. II.40

Tabla II.7.- Ensayos de laboratorio y campo descritos en la norma UNE EN 14211 para la aprobación de tipo de analizadores de óxidos de nitrógeno. II.42

Tabla II.8.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por EPA para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia. Todos los ensayos están realizados para la especie NO_2. II.44

Tabla II.9.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por la norma EN 14211:2005 para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia II.45

en los ensayos de laboratorio.

Tabla II.10.- Características de funcionamiento y criterios de aceptación establecidos por la norma EN 14211:2005 para los analizadores de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia en los ensayos en campo. II.45

Tabla II.11.- Comparación de los criterios de aceptación de ensayos análogos de EPA y la norma EN 14211. II.47

PARTE III: MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla III.1.- Puntos de consigna y estabilidad de la presión, temperatura, caudal y voltaje. III.18

Tabla III.2.- Métodos propuestos por la norma UNE EN 14211 para la generación de patrones gaseosos. III.18

Tabla III.3.- Concentraciones máximas de impurezas permitidas en el aire cero y en el gas de rango. III.19

Tabla III.4.- Incertidumbres expandidas de las concentraciones de contaminantes generadas en laboratorio. III.26

Tabla III.5.- Incertidumbre expandida de la concentración de NO empleada en el ensayo de campo. III.28

PARTE IV: PROCEDIMIENTOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO

Tabla IV.1.- Desviaciones de las concentraciones indicadas por el Analizador I en función del límite superior del rango de calibración. IV.4

Tabla IV.2.- Tiempos de respuesta (en segundos) para los analizadores ensayados. IV.12

Tabla IV.3.- Tiempos de respuesta (en segundos) obtenidos en los ensayos propuestos para evaluar los tiempos de respuesta de los analizadores. IV.13

Tabla IV.4.- Comparación de los tiempos de respuesta de los Analizadores I y II para el canal de NO con los tiempos de residencia e integración, en segundos. IV.15

Tabla IV.5.- Concentraciones medias y valores de la deriva a corto plazo para los Analizadores I y II. IV.19

Tabla IV.6.- Concentraciones medias y valores de la deriva a corto plazo del Analizador I con 105 ppb de NO y NO_2. IV.21

Tabla IV.7.- Valores relativos de la deriva a corto plazo del Analizador I para el canal de NO. IV.21

Tabla IV.8.- Resultados del ensayo de repetibilidad para los Analizadores I y II. IV.27

Tabla IV.9.- Incertidumbres de los caudales de aire cero y del procedente de la botella de NO utilizadas para calcular la variabilidad del patrón de ensayo, en l/min. IV.29

Tabla IV.10.- Desviación típica de los Analizadores I y II para la concentración de 505 ppb. IV.30

Tabla IV.11.- Resultados del ensayo de desviación típica de repetibilidad para el Analizador I con 105 ppb de NO y NO_2. IV.30

Tabla IV.12.- Valores relativos de la desviación típica de repetibilidad del Analizador I para los canales de NO y NO_2. IV.31

Tabla IV.13.- Residuos de la función de regresión lineal para el Analizador I. IV.35

Tabla IV.14.- Residuos de la función de regresión lineal para el Analizador II. IV.36

Tabla IV.15.- Residuos respecto a la recta de calibrado interna del Analizador I. IV.37

Tabla IV.16.- Residuos respecto a la recta de calibrado interna del Analizador II. IV.37

Tabla IV.17.- Comparación de los coeficientes de sensibilidad a la presión de la muestra para el Analizador I. IV.45

Tabla IV.18.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_{aNO} a las presiones relativas ensayadas. IV.48

Tabla IV.19.- Desviaciones de las concentraciones de NO leidas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{PNO}, debidas a la presión de entrada. D (%) son las desviaciones de las lecturas directas, C_a. D^* (%) son las desviaciones de las lecturas corregidas, C^*_{pNO}. IV.50

Tabla IV.20.- Lecturas del Analizador I (C_a^*) y concentraciones corregidas mediante la ecuación $C_{pNO}^{**} = \frac{132.14Q - 13.99}{172.51Q - 32.22} C_a^*$ para una concentración patrón única (C_{PNO}^{**}) de 50 ppb a diversas presiones totales a la entrada del analizador. IV.51

Tabla IV.21.- Concentraciones extremas leídas por los analizadores en caso de utilizar el criterio de aceptabilidad propuesto (0.5%/kPa). IV.54

Tabla IV.22.- Comparación de los coeficientes de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra para el Analizador I. IV.60

Tabla IV.23.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_a a las temperaturas ensayadas. IV.62

Tabla IV.24.- Desviaciones de las concentraciones de NO leídas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{PNO}, debidas a la temperatura de la muestra. IV.64

Tabla IV.25.- Coeficientes de sensibilidad a la temperatura circundante para el Analizador I en valores relativos. IV.72

Tabla IV.26.- Coeficientes de sensibilidad al voltaje eléctrico en ppb/V y en %/V. IV.79

Tabla IV.27.- Gases y vapores establecidos en la norma UNE EN 14211 como potenciales interferentes en la medida de NO por quimiluminiscencia. IV.82

Tabla IV.28.- Criterios de aceptabilidad para los interferentes señalados en la norma. IV.83

Tabla IV.29.- Concentraciones patrón generadas y lecturas de los Analizadores I y II en las condiciones de temperatura y presión especificadas. IV.84

Tabla IV.30.- Resultados del ensayo de la interferencia del vapor de agua con NO y NO_2 para el Analizador I. IV.87

Tabla IV.31.- Pendientes de las rectas de regresión obtenidas al relacionar C_{PNO} con C_a a las humedades absolutas ensayadas. IV.89

Tabla IV.32.- Desviaciones de las concentraciones de NO leídas por el Analizador I respecto a los patrones utilizados, C_{PNO}, debidas a la humedad. IV.90

Tabla IV.33.- Resultados del ensayo de la interferencia de CO_2 en las lecturas de "cero" y rango de NO. IV.91

Tabla IV.34.- Resultados del ensayo de la interferencia del CO_2 sobre el canal de NO_2. IV.92

Tabla IV.35.- Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO y NO_2 con el Analizador I. IV.93

Tabla IV.36.- Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO y NO_2 con el Analizador II. IV.93

Tabla IV.37.- Parámetros de interferencia del ozono para los Analizadores I y II. IV.93

Tabla IV.38.- Resultados del ensayo de la interferencia del ozono sobre las lecturas de NO_2 con el Analizador I. IV.94

Tabla IV.39.- Resultados obtenidos en el ensayo de la interferencia del amoniaco con el Analizador I. IV.95

Tabla IV.40.- Resultados obtenidos en el ensayo de la interferencia del amoniaco con el Analizador II. IV.95

Tabla IV.41.- Magnitud de las interferencias calculadas con amoniaco para los analizadores I y II. IV.95

Tabla IV.42.- Medidas independientes utilizadas para el cálculo de $X_{av.}$ IV.99

Tabla IV.43.- Resultados del ensayo del efecto del promedio para los Analizadores I y II obtenidos al aplicar la modificación propuesta en el cálculo de $\overline{C}_{a,var}$. IV.106

Tabla IV.44.- Resultados del ensayo de la diferencia entre el puerto de muestro y de calibración para los Analizadores I y II. IV.129

Tabla IV.45.- Eficiencia de la conversión de NO_2 a NO para los ensayos realizados con el Analizador I. IV.134

Tabla IV.46.- Eficiencia de la conversión de NO_2 a NO para los ensayos realizados con el Analizador II. IV.134

Tabla IV.47.- Concentraciones de ozono utilizadas para calcular las relaciones $[NO_2]_t$ vs $[NO]_t$ mediante la ecuación 8 para cada uno de los tiempos de residencia seleccionados (4, 5 y 6 segundos). IV.142

Tabla IV.48.- Cuadro-resumen del comportamiento observado en los ensayos de laboratorio en relación a las concentraciones de ensayo y la especie implicada (NO o NO_2). IV.146

Tabla IV.49.- Calendario del ensayo de campo. En gris, días en los que no se dispone de todos los datos. IV.149

Tabla IV.50.- Días y horas en las que no se disponen de datos de concentración válidos y circunstancias que las motivaron. IV.150

Tabla IV.51.- Resultados del ensayo de deriva a largo plazo. IV.154

Tabla IV.52.- Variables requeridas para el cálculo de la desviación típica de reproducibilidad. IV.157

Tabla IV.53.- Cuadro-resumen del comportamiento observado en los ensayos de campo en relación a las concentraciones de ensayo y la especie implicada (NO o NO_2). IV.161

Tabla IV.54.- Rangos de concentración de los interferentes empleados en el cálculo de la incertidumbre, según el Anexo A de la norma UNE-EN ISO 14956:2002. IV.171

Tabla IV.55.- Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento de laboratorio que intervienen en las incertidumbres típica combinada, u_{c1}, y expandida, U_{c1}, y parámetros necesarios para el cálculo de las mismas. IV.176

Tabla IV.56.- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite horario calculadas a partir de las incertidumbres típicas de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio. IV.177

Tabla IV.57.- Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento de campo que intervienen en las incertidumbres típica combinada, u_{c1}, y expandida, U_{c1}, y parámetros necesarios para el cálculo de las mismas. IV.177

Tabla IV.58.- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite horario calculadas a partir de las incertidumbres típicas de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio y en campo. IV.178

Tabla IV.59.- Incertidumbres típicas propuestas debidas al efecto de la presión y al promedio para el cálculo de incertidumbres en el valor límite horario establecido en la norma (505 ppb). IV.180

Tabla IV.60.- Incertidumbres típicas combinadas y expandidas para los Analizadores I y II. IV.180

Tabla IV.61.- Concentraciones propuestas para realizar el ensayo de aprobación de tipo. IV.183

Tabla IV.62.- Especies de ensayo para evaluar las características de funcionamiento del ensayo de aprobación de tipo. IV.184

PARTE II: ANTECEDENTES

Figura II.1.- Actividades más importantes en cuanto a la emisión de óxidos de nitrógeno. II.2

Figura II.2.- Ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno. II.5

Figura II.3.- Distorsión del ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno debido a la presencia de COVs. II.8

Figura II.4.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con una cámara de reacción y un fotomultiplicador. II.26

Figura II.5.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con dos cámaras de reacción y un fotomultiplicador. II.26

Figura II.6.- Diagrama de flujo típico de un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia con dos cámaras de reacción y dos fotomultiplicadores. II.27

Figura II.7.- Disposiciones europeas y españolas en materia de calidad de aire. II.31

Figura III.8.- Elementos básicos de una instalación de atmósferas controladas. II.53

Figura II.9.- Técnica de vaporización-difusión. II.56

Figura II.10.- Tubo de difusión. II.56

Figura II.11.- Sistema de inyección. II.57

Figura II.12.- Tubo de permeación con las fases líquida y gaseosa en contacto. II.59

Figura II.13.- Esquema básico de un sistema de dilución partiendo de gas presurizado en botellas. II.60

PARTE III: MATERIALES Y MÉTODOS

Figura III.1.- Diagrama esquemático de los componentes de la instalación. III.2

Figura III.2.- Vista frontal del compresor exento de aceite *Jun-Air* 2OF1202-150BD6. III.4

Figura III.3.- Detalle de los seis cilindros de acero inoxidable del sistema de purificación del aire cero, fabricados en el Taller Mecánico del SACE de la Universidad de Murcia. III.5

Figura III.4.- Esquema del baño termostático para el acondicionamiento térmico del aire cero. III.6

Figura III.5.- Esquema del sistema de humidificación. III.7

Figura III.6.- Humidificador de vidrio en forma de esfera y ciclón. III.8

Figura III.7.- Depósito y baño termostático para el acondicionamiento del agua destilada de humidificación. III.9

Figura III.8.- Tubo de permeación de NO_2 de bajo caudal. III.10

Figura III.9.- Horno de permeación. III.11

Figura III.10.- Horno de permeación y balanza analítica. III.11

Figura III.11.- Sistema de acondicionamiento térmico del aire circundante a los analizadores. III.13

Figura III.12.- Doble cámara de vidrio. En el interior de la más pequeña se sitúa el sistema de calibración de gases. III.14

Figura III.13.- Estación de Vigilancia Atmosférica de San Basilio. III.16

Figura III.14.- Disminución de la masa del tubo de NO_2 con el tiempo a 50º C. III.21

Figura III.15.- Disminución de la masa del tubo de NH_3 con el tiempo a 35º C. III.21

Figura III.16.- Caudales y humedades relativas de las diferentes corrientes de aire. III.22

PARTE IV: PROCEDIMIENTOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO

Figura IV.1.- En rojo: perfil de concentración de entrada al analizador de ensayo. En azul: perfil típico de respuesta del analizador. IV.7

Figura IV.2.- Esquema de flujo del ensayo para determinar los tiempos de respuesta. IV.8

Figura IV.3.- Ciclos de respuesta del Analizador I para el canal de NO. Concentración generada: 770 ppb.

IV.10

Figura IV.4.- Ciclos de respuesta del Analizador I para el canal de NO_2. Concentración patrón generada: 210 ppb. IV.10

Figura IV.5.- Ciclos de respuesta del Analizador II para el canal de NO. Concentración generada: 770 ppb. IV.11

Figura IV.6.- Ciclos de respuesta del Analizador II para el canal de NO_2. Concentración generada: 210 ppb. IV.11

Figura IV.7.- Ejemplo de medidas necesarias para determinar la deriva a corto plazo. IV.17

Figura IV.8.- Medidas individuales del Analizador I en el ensayo de deriva a corto plazo. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de *span* (734 ppb). IV.18

Figura IV.9.- Medidas individuales del Analizador II en el ensayo de deriva a corto plazo. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de *span* (763 ppb). IV.18

Figura IV.10.- Medidas individuales del Analizador I para el ensayo de deriva a corto plazo en el canal de NO. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de 105 ppb. IV.20

Figura IV.11.- Medidas individuales del Analizador I para el ensayo de deriva a corto plazo en el canal de NO_2. A: Deriva correspondiente al aire cero. B: Deriva correspondiente a la concentración de 104 ppb. IV.21

Figura IV.12.- Deriva del cero durante tres días para el Analizador I. Las rectas rojas representan la variación máxima permitida para la deriva del cero (±2 ppb). IV.22

Figura IV.13.- Deriva del *span* de NO (105 ppb) durante tres días para el Analizador I. IV.23

Figura IV.14.- Evolución de las lecturas en el canal de NO_2 para el Analizador I. IV.23

Figura IV.15.- Respuesta hipotética de un analizador de óxidos de nitrógeno al ensayo de falta de ajuste. IV.32

Figura IV.16.- Regresión lineal de concentraciones del Analizador I respecto a los patrones. IV.34

Figura IV.17.- Regresión lineal de las concentraciones del Analizador II respecto a los patrones. IV.35

Figura IV.18.- Configuraciones más utilizadas para la calibración de analizadores de contaminantes gaseosos en las estaciones de vigilancia de la calidad del aire. A: Procedimiento de inyección directa con botella. B: Inyección a través de un recipiente situado en la tubería de toma de muestras. IV.39

Figura IV.19.- Esquema del dispositivo para operar a presiones por encima o por debajo de la presión atmosférica en la línea de muestreo. IV.41

Figura IV.20.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar 770 ppb de NO en aire a 80 y 110 kPa, respectivamente. IV.42

Figura IV.21.- Lecturas medias del Analizador II e intervalos de confianza del 95%, al utilizar 770 ppb de NO en aire cero a 80 y 110 IV.43

del 95%, al utilizar 770 ppb de NO en aire cero a 80 y 110 kPa, respectivamente.

Figura IV.22.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar un patrón de 108 ppb de NO en aire cero (línea roja) a 80 y 110 kPa, respectivamente. IV.44

Figura IV.23.- Lecturas medias del Analizador I e intervalos de confianza del 95%, al utilizar un patrón de 102 ppb de NO_2 en aire cero (línea roja) a 80 y 110 kPa, respectivamente. IV.45

Figura IV.24.- Relaciones de C_{PNO} frente a C_{aNO} para el Analizador I en función de diferentes presiones relativas (respecto a la atmosférica normal). IV.48

Figura IV.25.- Relación del factor α de la ecuación 1.7 con el producto de $P_T \cdot Q$. IV.49

Figura IV.26.- Resultados del ensayo "Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra". La línea roja representa la concentración patrón introducida. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales obtenidas con el Analizador I, indicándose también el intervalo de confianza del 95%. IV.56

Figura IV.27.- Resultados del ensayo "Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del gas de muestra". La línea roja representa la concentración patrón introducida. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales obtenidas con el Analizador II, indicándose también el intervalo de confianza del 95%. IV.57

Figura IV.28.- Resultados de los ensayos propuestos para evaluar el comportamiento del Analizador I frente a las variaciones de la temperatura del gas de entrada. La línea roja es la IV.59

concentración patrón introducida, próxima al valor límite horario. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales de NO, indicándose también el intervalo de confianza del 95%.

Figura IV.29.- Resultados de los ensayos propuestos para evaluar el comportamiento del Analizador I frente a las variaciones de la temperatura del gas de entrada. La línea rosa es la concentración patrón introducida, próxima al valor límite horario. Los puntos rojos son las medias de las medidas individuales de NO_2, indicándose también el intervalo de confianza del 95%. IV.59

Figura IV.30.- Relaciones de C_{PNO} frente a C_a para el Analizador I en función de diferentes temperaturas de muestra. IV.62

Figura IV.31.- Relación del factor δ de la ecuación IV.21 con la temperatura. IV.63

Figura IV.32.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de cero y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.68

Figura IV.33.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de *span* (770 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.68

Figura IV.34.- Respuesta del Analizador II en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de cero y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.69

Figura IV.35.- Respuesta del Analizador II en el ensayo de la temperatura circundante en el nivel de *span* (768 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.69

Figura IV.36.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante con una concentración de NO próxima al valor límite horario de NO_2 (104 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.71

Figura IV.37.- Respuesta del Analizador I en el ensayo de la temperatura circundante con una concentración de NO_2 próxima a su valor límite horario (104 ppb) y coeficientes de sensibilidad. A: Ciclo de temperaturas T_s-T_{min}-T_s. B: Ciclo de temperaturas T_s-T_{max}-T_s. IV.72

Figura IV.38.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a concentración "cero". IV.75

Figura IV.39.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I con 769.9 ppb de NO. IV.75

Figura IV.40.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador II a concentración "cero". IV.76

Figura IV.41.- Concentraciones medias de las medidas individuales e intervalos de confianza del 95% obtenidos en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador II a la IV.76

concentración de 768 ppb de NO.

Figura IV.42.- Concentraciones medias de las medidas individuales obtenidas en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a 104.5 ppb de NO. IV.78

Figura IV.43.- Concentraciones medias de las medidas individuales obtenidas en el ensayo de la influencia del voltaje eléctrico para el Analizador I a 106.5 ppb de NO_2. IV.78

Figura IV.44.- Evolución de las lecturas de NO_2 y NO_x del Analizador I, alimentado con 105 ppb de NO_2, al sufrir cortes de electricidad de distinta duración. IV.80

Figura IV.45.- Relación entre el tiempo de estabilización del canal de NO_2 del Analizador I (ordenadas) y el tiempo sin suministro eléctrico (abcisas). IV.81

Figura IV.46.- Respuestas espectrales de los fotomultiplicadores de los Analizadores I (A) y II (B). IV.85

Figura IV.47.- Espectro de absorción del vapor de agua. IV.85

Figura IV.48.- Relaciones C_{PNO} frente a C_a para el Analizador I en función de diferentes humedades absolutas. IV.88

Figura IV.49.- Relación entre la pendiente de la recta que relaciona C_{PNO} frente a C_a y la humedad absoluta de la muestra. IV.89

Figura IV.50.- Espectro de absorción del dióxido de carbono. IV.92

Figura IV.51.- Esquema de los perfiles de concentraciones de NO y NO_2 a suministrar a los analizadores en el ensayo de promedio. IV.97

Figura IV.52.- Ensayo de promedio para el Analizador I. En rojo: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: Lecturas de NO y del analizador. IV.100

Figura IV.53.- Ensayo de promedio para el Analizador II. En rojo: perfil patrón de la cámara de atmósferas controladas. En azul: Lecturas de NO y perfil del analizador. IV.101

Figura IV.54.- Influencia del efecto del promedio en el canal de NO_2. En azul: perfil patrón de NO_2. En verde: Perfil de NO_2 del Analizador I. IV.107

Figura IV.55.- Influencia del efecto del promedio en el canal de NO_2. En azul: perfil patrón de NO_2. En verde: Perfil de NO_2 del Analizador II. IV.108

Figura IV.56.- Efecto del tiempo de transición entre concentraciones constantes y variables, t_r, con el Analizador II. IV.111

Figura IV.57.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones crecientes de NO utilizando el Analizador I. IV.116

Figura IV.58.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y crecientes de NO. IV.117

Figura IV.59.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones crecientes de NO utilizando el Analizador II. IV.118

Figura IV.60.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y crecientes de NO. IV.119

Figura IV.61.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el IV.120

concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador I.

Figura IV.62.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y decrecientes de NO. IV.121

Figura IV.63.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador II. IV.122

Figura IV.64.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y decrecientes de NO. IV.123

Figura IV.65.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones alternados de NO utilizando el Analizador I. IV.124

Figura IV.66.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador I de los cambios cíclicos y alternados de NO. IV.125

Figura IV.60.- Ensayo de promedio propuesto con ciclos de concentraciones decrecientes de NO utilizando el Analizador II. IV.126

Figura IV.68.- Influencia en el canal de NO_2 del Analizador II de los cambios cíclicos y alternados de NO. IV.127

Figura IV.69.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador I en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 288 ppb. IV.132

Figura IV.70.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador I en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de IV.132

158 ppb.

Figura IV.71.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador II en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 292 ppb. IV.133

Figura IV.72.- Concentraciones obtenidas de NO, NO_2 y NO_x con el Analizador II en el ensayo de la eficiencia del convertidor, empleando una concentración de óxidos de nitrógeno de 160 ppb. IV.133

Figura IV.73.- Disposición esquemática típica de los analizadores de O_3 y NO_x en las instalaciones de vigilancia de la calidad del aire, y especies que intervienen en la reacción IV.33. IV.138

Figura IV.74.- Relaciones de [NO_2] vs [NO] para los tiempos de residencia, t_r, y concentraciones de ozono indicadas a 298 K. IV.143

Figura IV.75.- Representación genérica de la relación NO_2 vs NO tomando como parámetro [O3]. IV.144

Figura IV.76.- Perfiles de concentración de NO obtenidos durante el ensayo de campo con los Analizadores I y II. IV.159

Figura IV.77.- Perfiles de concentración de NO_2 obtenidos en el ensayo de campo con los Analizadores I y II. IV.160

Figura IV.78.- Contribuciones porcentuales de las distintas características de funcionamiento establecidas en la norma UNE-EN 14211 a la incertidumbre expandida U_{c2} de los Analizadores I y II, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo. IV.178

Figura IV.79.- Contribuciones porcentuales de las distintas características de funcionamiento a la incertidumbre expandida U_{c2} de los Analizadores I y II, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo una vez realizadas las modificaciones propuestas IV.181

NOMENCLATURA

a: Coeficiente de absorción. Ecuación II.19

A: Ordenada en el origen de la recta de regresión calculada en el ensayo de la falta de ajuste. Ecuación IV.8.

$A_{2,1}$: Probabilidad de que una molécula pase de un estado de energía superior a uno inferior. Ecuaciones II.19 y II.20.

A_a: Disponibilidad del analizador durante el ensayo de campo. Ecuación IV.41.

b_{gp} : Coeficiente de sensibilidad a la presión de la muestra. Ecuación IV.10.

b_{gt}: Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de muestra. Ecuación IV.21.

b_{st}: Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante. Ecuación IV.25.

b_v: Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico. Ecuación IV.26.

B: Pendiente de la recta de regresión calculada en el ensayo de la falta de ajuste. Ecuación IV.8.

c: Velocidad de la luz. Ecuación II.19.

$c_{int,max}$: Máxima concentración del interferente en el aire ambiente. Ecuaciones IV.66 y IV.68.

$c_{int,min}$: Minima concentración del interferente en el aire ambiente. Ecuaciones IV.66 y IV.68.

$\overline{C}_a$: Concentración media registrada por el analizador. Ecuación IV.4.

C_a^*: Lecturas corregidas del analizador para equiparlas a la misma concentración patrón.

$\left(\overline{C}_a\right)_c$: Concentración media registrada por el analizador al medir la concentración patrón c. Ecuación IV.8.

$\overline{C}_{a,c}$: Concentración media de tres medidas individuales al medir por el puerto de calibración. Ecuación IV.31.

$\overline{C}_{a,cte}$: Concentración media de, al menos, cuatro medidas independientes durante el tiempo t_c de concentración constante de NO en el ensayo del promedio. Ecuación IV.30.

$C_{a,i}$: Medida individual i-ésima. Ecuación IV.4

$\overline{C}_{a,L,s,1}$: Concentración media de cinco medidas individuales del span al inicio del periodo de deriva a largo plazo. Ecuación IV.43.

$\overline{C}_{a,L,s,2}$: Concentración media de cinco medidas individuales del span al final del periodo de deriva a largo plazo. Ecuación IV.43.

$\overline{C}_{a,L,z,1}$: Concentración media de cinco medidas individuales del cero al inicio del periodo de deriva a largo plazo. Ecuación IV.42.

$\overline{C}_{a,L,z,2}$: Concentración media de cinco medidas individuales del cero al final del periodo de deriva a largo plazo. Ecuación IV.42.

$C_{a,NO}$: Lectura de NO del analizador.

C_{a,NO_2} : Lectura de NO_2 del analizador.

$\overline{C}_{a,p1}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas a la presión de muestra P_1. Ecuación IV.10.

$\overline{C}_{a,p2}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas a la presión de muestra P_2. Ecuación IV.10.

$\overline{C}_{a,s}$: Concentración media de tres medidas individuales al medir por el puerto de muestra. Ecuación IV.31.

$\overline{C}_{a,s,1}$: Concentración media obtenida a partir de 20 medidas individuales del span al inicio del ensayo de deriva a corto plazo. Ecuación IV.3.

$\overline{C}_{a,s,2}$: Concentración media obtenida a partir de 20 medidas individuales del span al final del ensayo de deriva a corto plazo. Ecuación IV.3.

$\overline{C}_{a,T1}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas a la temperatura de muestra T_1. Ecuación IV.21.

$\overline{C}_{a,T2}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas a la temperatura de muestra T_2. Ecuación IV.21.

$\overline{C}_{a,T_m}$: Concentraciones medias de tres medidas individuales obtenidas a las temperaturas circundantes de ensayo mínima y máxima. Ecuación IV.25.

$\overline{C}_{a,Ts}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas a la temperatura circundante de 20º C. Ecuación IV.25.

$\overline{C}_{a,var}$: Concentración media de, al menos, cuatro medidas independientes durante el tiempo t_v de concentración variable de NO en el ensayo del promedio. Ecuación IV.30.

$\overline{C}_{a,V_1}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas al voltaje mínimo recomendado por el fabricante del analizador. Ecuación IV.26.

$\overline{C}_{a,V_2}$: Concentración media de tres medidas individuales obtenidas al voltaje máximo recomendado por el fabricante del analizador. Ecuación IV.26.

$\overline{C}_{a,z,1}$: Concentración media obtenida a partir de 20 medidas individuales del cero al inicio del ensayo de deriva a corto plazo. Ecuación IV.2.

$\overline{C}_{a,z,2}$: Concentración media obtenida a partir de 20 medidas individuales del cero al final del ensayo de deriva a corto plazo. Ecuación IV.2.

C_{bot}: Concentración de contaminante en la botella a presión

C_{CO_2}: Concentración de la botella de CO_2.

$\overline{C}_{CONT}$: Concentración media en aire de contaminante durante los tres meses del ensayo de campo. Ecuación IV.45.

$C_{i,1}$: Concentración de contaminante i-ésima medida por el Analizador I. Ecuación IV.44.

$C_{i,2}$: Concentración de contaminante i-ésima medida por el Analizador II. Ecuación IV.44.

C_p: Concentración patrón de contaminante.

C_{pNO} : Concentración patrón de NO.

C^{*}_{pNO} : Concentración de NO corregida por efecto de la presión, temperatura o humedad.

C^{**}_{pNO} : Concentración de NO corregida por efecto de la presión, temperatura o humedad, tras equipar las lecturas del analizador a la misma concentración patrón.

d_c: Residuo absoluto cometido en la medida de la concentración patrón c.

$d_{c,z}$: Residuo de la concentración de cero.

d_i: Diferencia de concentración i-ésima de las lecturas simultáneas de dos analizadores. Ecuación IV.44.

$(d_{rc})_c$: Residuo relativo cometido en la medida de la concentración patrón c. Ecuación IV.8.

D: Desviación porcentual de las lecturas del analizador respecto de los patrones.

D^{*}: Desviación porcentual de las lecturas del analizador corregidas respecto de los patrones.

$D_{L,s}$: Deriva a largo plazo del span. Ecuación IV.43.

$D_{L,z}$: Deriva a largo plazo del cero. Ecuación IV.42.

D_{sc}: Diferencia porcentual entre las lecturas al introducir la muestra por diferentes puertos de entrada. Ecuación IV.31.

$D_{s,s}$: Deriva a corto plazo del span. Ecuación IV.3.

$D_{s,z}$: Deriva a corto plazo del cero. Ecuación IV.2.

E_1: Energía del estado 1. Ecuación II.14.

E_2: Energía del estado 2. Ecuación II.14.

E_{conv}: Eficiencia del convertidor.

F: Número de fotones emitidos. Ecuación II.23.

h: Constante de Planck.

I: Intensidad de radiación.

k: Constante de proporcionalidad. Ecuaciones II.24 y II.25; Constante de velocidad de la reacción del NO con O_3. Ecuaciones IV.37-IV.40. Factor de cobertura. Ecuación III.9.

m: Número de medidas individuales de un analizador en una hora. Ecuaciones IV.54 y IV.55.

$\dot{m}_{cont}$: Caudal másico de contaminante.

M: Masa molecular.

n: Número de medidas individuales. Ecuación IV.4. Número de datos horarios del ensayo de campo. Ecuaciones IV.45 y IV.46.

N: Número de moléculas que reaccionan emitiendo radiación quimiluminiscente. Ecuación II.23.

N_1: Número de moléculas en el estado excitado 1. Ecuación II.19

N_v: Número de moléculas por unidad de volumen. Ecuación II.22.

$[NO_2]_0$: Concentración de NO_2 en el aire ambiente.

$[NO_2]_t$: Concentración de NO_2 medida por el analizador después de un tiempo de residencia t en la línea de muestreo.

$(NO)_i$: Concentración media de cuatro medidas individuales de NO antes de incorporar ozono en el ensayo de la eficiencia del convertidor. Ecuación IV.32.

$(NO)_f$: Concentración media de cuatro medidas individuales de NO después de incorporar ozono en el ensayo de la eficiencia del convertidor. Ecuación IV.32.

$(NO_x)_i$: Concentración media de cuatro medidas individuales de NO_x antes de incorporar ozono en el ensayo de la eficiencia del convertidor. Ecuación IV.32.

$(NO_x)_f$: Concentración media de cuatro medidas individuales de NO_x después de incorporar ozono en el ensayo de la eficiencia del convertidor. Ecuación IV.32.

$[O_3]_0$: Concentración de ozono en el aire ambiente.

$[O_3]_t$: Concentración de ozono medida por una analizador después de un tiempo de residencia t en la línea de muestreo.

P_1: Presión de ensayo mínima, inferior a la atmosférica.

P_2: Presión de ensayo máxima, superior a la atmosférica.

P_i: Probabilidad de que una molécula esté en el estado de energía i. Ecuación II.19.

$P_{P_{NO}}$: Presión parcial de NO.

P_T: Presión total.

q_{bot}: Caudal de gas procedente de una botella a presión.

q_{CO_2}: Caudal procedente de la botella de CO_2.

q_{H2O}: Caudal volumétrico de vapor de agua.

q_{NO}: Caudal procedente de la botella de NO en N_2.

Q: Caudal total de muestra.

Q_{ac}: Caudal de aire cero

Q_H: Caudal volumétrico de aire cero que circula por la rama de humidificación.

Q_S: Caudal volumétrico de aire cero que circula por la rama seca.

Q_T: Caudal volumétrico total, (aire cero, humedad y contaminantes).

R: Constante de los gases perfectos.

[R]: Concentración de reactante en exceso R. Ecuación II.24

S_r : Desviación típica de repetibilidad. Ecuación IV.4.

$S_{r,f}$: Desviación típica de reproducibilidad. Ecuación IV.45.

$S_{r,lv}$: Desviación típica de repetibilidad en el valor límite horario. Ecuación IV.56.

t: Tiempo de residencia.

t_c: Tiempo del ensayo del promedio en el que las concentraciones de NO permanecen constantes.

t_d: Diferencia relativa entre los tiempos de respuesta de subida y bajada. Ecuación IV.1.

t_i: Tiempo de transición entre los periodos de concentraciones constantes y variables del ensayo del promedio.

t_f: Tiempo de respuesta en la bajada. Ecuación IV.1.

t_q: Tiempo útil de colisión. Ecuación II.22.

t_r: Tiempo de respuesta en la subida. Ecuación IV.1.

t_t: Duración total del ensayo de campo. Ecuación IV.41.

t_u: Tiempo del ensayo de campo con datos de medida validados. Ecuación IV.41.

t_v: Tiempo del ensayo del promedio en el que las concentraciones de NO son cíclicas.

T: Temperatura.

T_1: Temperatura de ensayo inferior a la de calibración (0° C). Ecuación IV.21.

T_2: Temperatura de ensayo superior a la de calibración (30° C). Ecuación IV.21.

u_{av} : Incertidumbre típica debida al efecto del promedio. Ecuación IV.69.

u_{c1}: Incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, calculada a partir de las incertidumbres típicas de las de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio. Ecuación IV.52.

u_{c2}: Incertidumbre típica combinada de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, calculada a partir de las incertidumbres típicas de las de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio y en campo. Ecuación IV.53.

u_{cg} : Incertidumbre típica del gas de calibración. Ecuación IV.70.

u_{cTR}: Incertidumbre típica debida al incremento de NO_2 como consecuencia del tiempo de residencia dentro del analizador. Ecuación IV.73.

$u_c(y)$: Incertidumbre típica combinada de la variable y, cuyo valor se obtiene a partir de otras variables, x_i. Ecuación III.8.

$u_{d,l,lv}$: Incertidumbre típica de la deriva a largo plazo en el valor límite horario. Ecuación IV.76.

$u_{d,l,z}$: Incertidumbre típica de la deriva a largo plazo del cero. Ecuación IV.75.

$u_{D_{sc}}$: Incertidumbre típica debida a la diferencia entre el puerto de muestra y el de calibración. Ecuación IV.71.

u_{EC}: Incertidumbre típica debida a la eficiencia del convertidor. Ecuación IV.72.

u_{gp}: Incertidumbre típica debida a la variación de presión en la muestra. Ecuación IV.59.

u_{gt}: Incertidumbre típica debida a la variación de temperatura en la muestra. Ecuación IV.60.

u_{H_2O}: Incertidumbre típica debida a la presencia de vapor de agua. Ecuación IV.66.

$u_{int,neg}$: Incertidumbre típica debida a los interferentes que producen una respuesta negativa en las lecturas.

$u_{int,pos}$: Incertidumbre típica debida a los interferentes que producen una respuesta positiva en las lecturas.

$u_{l,lv}$: Incertidumbre típica debida a la falta de ajuste en el valor límite horario. Ecuación IV.58.

$u_{r,f}$: Incertidumbre típica de reproducibilidad en condiciones de campo. Ecuación IV.74.

$u_{r,lv}$: Incertidumbre típica de repetibilidad en el valor límite horario. Ecuación IV.57.

$u_{r,z}$: Incertidumbre típica de repetibilidad en el cero. Ecuación IV.54.

u_{st} : Incertidumbre típica debida a la variación de la temperatura circundante al analizador. Ecuación IV.61.

u_v : Incertidumbre típica debida a la variación del voltaje eléctrico de la red. Ecuación IV.62.

$u(x_i)$: Incertidumbre típica de la variable x_i.

U_{c1}: Incertidumbre expandida de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, calculada a partir de las incertidumbres típicas de las de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio.

U_{c2}: Incertidumbre expandida de las lecturas de NO_2 en el valor límite horario, calculada a partir de las incertidumbres típicas de las de las características de funcionamiento obtenidas en el laboratorio y en campo.

$U_c(y)$: Incertidumbre expandida de la variable y. Ecuación III.9.

V_1: Voltaje mínimo especificado por el fabricante del analizador. Ecuación IV.26

V_2: Voltaje máximo especificado por el fabricante del analizador. Ecuación IV.26

W: Razón másica de humedad.

$[X]$: Concentración del analito X. Ecuaciones II.24, II.25.

X_1: El mayor de los residuos relativos calculados en el ensayo de la falta de ajuste.

X_{av} : Efecto del promedio. Ecuación IV.30.

X_{cg}: Incertidumbre del gas de calibración. Ecuación IV.70.

$X_{int,max}$: Máxima interferencia a 505 ppb del interferente estudiado.

$X_{int,C_{pNO},max}$: Máxima interferencia en la concentración C_{pNO} del interferente estudiado. Ecuaciones IV.64 y IV.65.

$X_{int,ct}$: Influencia de un interferente en la concentración de span. Ecuación IV.28.

$X_{int,z}$: Influencia de un interferente en el cero. Ecuación IV.27.

$X_{int,z,max}$: Máxima interferencia en el cero del interferente estudiado. Ecuaciones IV.63 y IV.65.

$X_{I,Iv}$: Residuo relativo de la concentración del valor límite horario. Ecuación IV.58.

X_{NO}: Fracción molar de NO.

Símbolos y letras griegas

ũ: Número de onda. Ecuación II.19.

α: Factor de proporcionalidad entre las lecturas del analizador y las concentraciones patrón, dependiente de la presión de la muestra.

δ: Factor de proporcionalidad entre las lecturas del analizador y las concentraciones patrón, dependiente de la temperatura de la muestra.

Δ_{CTR}, $\Delta[NO_2]$: Incremento de la concentración de NO_2 en la línea de muestreo.

ΔE: Diferencia de energía entre dos estados energéticos. Ecuación II.14.

Δt: Diferencia absoluta entre los tiempos de respuesta en la subida y en la bajada.

σ: Diámetro de la molécula. Ecuación II.22.

τ: Tiempo útil de radiación. Ecuación II.20.

υ: Frecuencia de una radiación

ANEXO I. Ejemplo de cálculo de la eficiencia de conversión

Este Anexo pretende facilitar la comprensión de la aplicación de la ecuación IV.32 para el cálculo de la eficiencia de la conversión a través de un ejemplo práctico.

$$E_{conv} = \left(1 - \frac{(NO_x)_i - (NO_x)_f}{(NO)_i - (NO)_f}\right) \cdot 100 \qquad \text{(ec. IV.32)}$$

Si se calibra el analizador a una concentración de NO de 150 ppb, las lecturas obtenidas son:

NO	150 ppb
NO_2	0 ppb
NO_x	150 ppb

A continuación se suministran 130 ppb de ozono. Si la eficiencia del convertidor fuese del 100%, se obtendría:

NO	20 ppb
NO_2	130 ppb
NO_x	150 ppb

Aplicando la ecuación IV.32, se obtiene que:

$$E_{conv} = \left(1 - \frac{150 - 150}{150 - 20}\right) \cdot 100 = 100\%$$

Esto es, se constata que la suma total de óxidos de nitrógeno no ha variado con respecto a la situación sin ozono, lo que indica que todo el NO_2 formado se ha reducido en el convertidor.

Sin embargo podría suceder que las lecturas del analizador fuesen:

NO	20 ppb
NO_2	128 ppb
NO_x	148 ppb

Por lo que,

$$E_{conv} = \left(1 - \frac{150 - 148}{150 - 20}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{2}{130}\right) = 98.5\%$$

Esto es, de las 130 ppb de NO_2 formadas a partir de la reacción de NO con O_3, 2 ppb no han sido reducidas en el convertidor.

ANEXO II. Concentraciones ambientales de NO y NO_2 durante el ensayo de campo

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
28/11/2008 15:00	16.5	10.2	22.3	17.1
28/11/2008 16:00	14.8	11.4	27.1	19.8
28/11/2008 17:00	28.7	21.4	33.5	24.6
28/11/2008 18:00	37.8	31.4	39.6	29.2
28/11/2008 19:00	42.2	33.1	41.4	33.3
28/11/2008 20:00	85.3	75.4	54.3	42.4
28/11/2008 21:00	117.2	104.2	55.2	43.4
28/11/2008 22:00	82.6	79.3	47.9	38.7
28/11/2008 23:00	37.7	34.5	39.2	27.6
29/11/2008 0:00	43.3	41.2	41.0	30.1
29/11/2008 1:00	48.4	44.8	36.1	27.5
29/11/2008 2:00	71.7	67.9	37.2	26.0
29/11/2008 3:00	78.3	73.6	33.8	23.7
29/11/2008 4:00	72.5	68.9	30.6	23.4
29/11/2008 5:00	75.8	69.3	25.5	20.1
29/11/2008 6:00	75.1	71.1	28.1	20.9
29/11/2008 7:00	48.4	43.5	26.5	20.3
29/11/2008 8:00	85.1	80.4	33.4	25.7
29/11/2008 9:00	13.7	11.2	21.4	18.4
29/11/2008 10:00	27.1	19.3	27.3	20.1
29/11/2008 11:00	32.2	27.6	29.5	23.5
29/11/2008 12:00	27.1	25.1	26.4	22.8
29/11/2008 13:00	7.4	4.5	10.6	9.7
29/11/2008 14:00	13.5	7.1	17.4	14.0
29/11/2008 15:00	9.1	6.6	13.0	12.5
29/11/2008 16:00	7.9	4.6	12.3	10.5
29/11/2008 17:00	8.8	4.9	19.7	14.5
29/11/2008 18:00	9.6	5.8	21.6	17.3
29/11/2008 19:00	30.4	22.8	43.4	33.6
29/11/2008 20:00	56.5	49.7	52.1	42.2
29/11/2008 21:00	30.8	26.8	40.2	32.6
29/11/2008 22:00	94.4	88.7	56.8	45.7
29/11/2008 23:00	17.1	13.6	29.8	24.8
30/11/2008 0:00	10.6	8.6	27.2	19.3
30/11/2008 1:00	52.6	41.5	42.6	32.6
30/11/2008 2:00	27.0	15.8	33.3	25.1
30/11/2008 3:00	32.0	27.9	31.2	24.0
30/11/2008 4:00	2.3	2.6	20.7	15.9
30/11/2008 5:00	29.3	20.7	31.9	23.2
30/11/2008 6:00	2.0	2.1	23.1	18.2
30/11/2008 7:00	5.2	2.9	21.3	15.3
30/11/2008 8:00	9.7	6.4	20.6	15.7
30/11/2008 9:00	15.7	11.3	22.3	16.4
30/11/2008 10:00	17.4	12.6	20.8	16.2
30/11/2008 11:00	23.5	17.4	20.7	16.3
30/11/2008 12:00	19.8	12.6	22.9	16.1
30/11/2008 13:00	21.5	14.9	23.8	17.8
30/11/2008 14:00	20.0	15.7	22.5	18.1
30/11/2008 15:00	13.1	9.6	18.6	15.1
30/11/2008 16:00	5.2	3.4	9.4	8.2
30/11/2008 17:00	9.3	5.4	17.9	12.5
30/11/2008 18:00	17.6	10.6	29.5	20.8
30/11/2008 19:00	78.4	67.6	53.1	40.4
30/11/2008 20:00	97.1	87.7	54.3	45.3
30/11/2008 21:00	46.5	35.8	41.8	30.2
30/11/2008 22:00	44.3	36.4	40.8	32.3
30/11/2008 23:00	13.0	9.9	24.6	19.7
01/12/2008 0:00	22.3	31.7	33.9	24.5
01/12/2008 1:00	21.9	14.7	28.5	21.2
01/12/2008 2:00	11.3	12.3	23.4	21.2
01/12/2008 3:00	5.4	3.9	17.2	13.3

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
01/12/2008 4:00	3.4	6.0	13.2	8.8
01/12/2008 5:00	12.5	9.4	17.4	9.7
01/12/2008 6:00	35.1	28.4	24.5	17.4
01/12/2008 7:00	51.8	43.2	24.2	16.6
01/12/2008 8:00	126.3	118.2	37.3	27.8
01/12/2008 9:00	199.5	185.3	52.4	42.7
01/12/2008 10:00	219.1	204.1	56.4	44.6
01/12/2008 11:00	107.8	98.8	43.1	35.4
01/12/2008 12:00	32.3	28.2	24.9	19.7
01/12/2008 13:00	21.7	17.7	21.4	15.6
01/12/2008 14:00	29.4	23.8	26.9	20.6
01/12/2008 15:00	24.0	20.6	24.2	18.2
01/12/2008 16:00	8.1	9.8	19.4	15.4
01/12/2008 17:00	7.2	8.9	17.4	11.9
01/12/2008 18:00	56.6	49.3	45.2	35.2
01/12/2008 19:00	54.3	45.3	47.3	37.8
01/12/2008 20:00	41.6	35.6	43.2	33.6
01/12/2008 21:00	65.4	57.7	48.9	37.5
01/12/2008 22:00	62.6	58.4	44.6	33.2
01/12/2008 23:00	27.7	25.7	34.6	25.3
02/12/2008 0:00	33.6	27.7	33.5	24.3
02/12/2008 1:00	30.8	26.3	32.4	23.0
02/12/2008 2:00	12.7	15.9	22.7	17.5
02/12/2008 3:00	7.9	9.2	17.0	11.6
02/12/2008 4:00	5.6	7.6	15.6	10.6
02/12/2008 5:00	10.9	10.8	19.0	12.0
02/12/2008 6:00	17.0	15.1	19.6	14.2
02/12/2008 7:00	105.9	94.1	31.9	22.4
02/12/2008 8:00	153.8	143.2	45.9	34.7
02/12/2008 9:00	185.8	176.3	59.1	48.9
02/12/2008 12:00	15.6	15.7	15.0	10.9
02/12/2008 13:00	10.2	10.9	12.6	9.8
02/12/2008 14:00	13.9	13.2	15.2	10.3
02/12/2008 15:00	12.4	12.0	14.9	10.4
02/12/2008 16:00	21.1	18.4	21.4	15.7
02/12/2008 17:00	24.7	20.5	25.3	18.7
02/12/2008 18:00	24.3	21.1	27.4	20.1
02/12/2008 19:00	41.7	33.3	36.8	26.9
02/12/2008 20:00	39.4	34.4	37.1	27.5
02/12/2008 21:00	43.0	33.2	40.1	29.7
02/12/2008 22:00	66.6	57.9	49.3	39.8
02/12/2008 23:00	71.3	64.3	46.4	36.8
03/12/2008 0:00	52.2	45.3	40.1	29.6
03/12/2008 1:00	7.1	10.0	19.6	15.2
03/12/2008 2:00	3.7	6.6	11.2	8.1
03/12/2008 3:00	1.1	4.0	6.4	4.0
03/12/2008 4:00	2.0	1.1	9.7	6.7
03/12/2008 5:00	4.0	2.6	15.3	10.6
03/12/2008 6:00	9.5	6.7	18.1	14.2
03/12/2008 7:00	26.4	18.2	24.8	16.4
03/12/2008 8:00	109.2	97.2	48.7	36.1
03/12/2008 9:00	138.4	128.7	54.3	42.5
03/12/2008 10:00	76.2	66.3	40.2	31.8
03/12/2008 11:00	36.4	28.2	26.4	21.6
03/12/2008 12:00	30.5	21.4	24.0	18.8
03/12/2008 13:00	31.9	21.5	28.4	21.0
03/12/2008 14:00	19.0	13.4	22.2	17.6
03/12/2008 15:00	15.8	12.1	18.8	16.8
03/12/2008 16:00	9.5	6.3	17.7	13.4
03/12/2008 17:00	20.6	13.6	31.5	23.9
03/12/2008 18:00	49.1	33.5	43.8	33.4
03/12/2008 19:00	65.4	50.2	47.0	36.8
03/12/2008 20:00	53.2	43.2	46.1	34.9
03/12/2008 21:00	80.0	69.5	52.3	41.7
03/12/2008 22:00	92.4	84.2	51.8	42.3

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
03/12/2008 23:00	97.6	88.2	47.6	36.8
04/12/2008 0:00	71.2	65.0	39.6	29.9
04/12/2008 1:00	34.2	27.2	31.0	23.9
04/12/2008 2:00	30.8	22.2	27.4	20.0
04/12/2008 3:00	7.7	8.1	20.1	14.6
04/12/2008 4:00	8.2	9.5	17.2	11.9
04/12/2008 5:00	7.4	9.6	13.9	9.6
04/12/2008 6:00	8.9	9.2	15.4	10.1
04/12/2008 7:00	21.2	17.5	20.8	14.2
04/12/2008 8:00	53.1	42.1	32.2	22.0
04/12/2008 9:00	116.2	107.2	49.2	39.7
04/12/2008 10:00	103.9	93.6	45.5	35.0
04/12/2008 11:00	32.0	29.3	25.5	20.8
04/12/2008 12:00	30.6	26.9	26.6	19.8
04/12/2008 13:00	23.5	19.3	23.8	16.7
04/12/2008 14:00	35.1	27.6	32.1	23.5
04/12/2008 15:00	27.0	23.6	27.9	22.4
04/12/2008 16:00	31.8	24.4	33.6	24.2
04/12/2008 17:00	58.1	47.2	48.0	37.6
04/12/2008 18:00	100.5	87.5	56.6	45.8
04/12/2008 19:00	123.4	113.2	55.2	43.2
04/12/2008 20:00	121.4	110.5	55.9	44.9
04/12/2008 21:00	129.8	119.4	55.4	45.1
04/12/2008 22:00	103.0	92.5	47.7	37.9
04/12/2008 23:00	79.9	70.2	41.1	29.6
05/12/2008 0:00	49.5	45.6	31.6	24.3
05/12/2008 1:00	43.4	35.9	29.5	20.3
05/12/2008 2:00	36.2	31.9	26.9	19.8
05/12/2008 3:00	27.6	23.8	21.5	14.2
05/12/2008 4:00	23.7	18.0	21.9	15.6
05/12/2008 5:00	39.1	31.6	19.6	14.3
05/12/2008 6:00	64.6	54.6	22.1	15.5
05/12/2008 7:00	66.7	59.9	22.1	16.3
05/12/2008 8:00	98.7	87.4	27.0	20.2
05/12/2008 9:00	132.4	121.7	39.4	28.2
05/12/2008 12:00	68.6	61.4	37.1	39.6
05/12/2008 13:00	39.7	32.1	35.4	26.0
05/12/2008 14:00	67.0	55.2	44.5	32.8
05/12/2008 15:00	104.7	93.7	56.0	43.6
05/12/2008 16:00	62.3	57.3	44.5	35.9
05/12/2008 17:00	47.2	36.9	37.8	27.5
05/12/2008 18:00	69.5	60.2	43.8	34.5
05/12/2008 19:00	109.1	96.8	51.3	42.9
05/12/2008 20:00	91.2	83.5	51.8	39.7
05/12/2008 21:00	125.2	107.6	56.7	43.2
05/12/2008 22:00	98.8	90.9	48.6	35.9
05/12/2008 23:00	54.5	47.1	41.5	32.0
06/12/2008 0:00	49.6	40.4	41.7	31.1
06/12/2008 1:00	87.3	75.8	45.9	33.9
06/12/2008 2:00	52.9	50.9	34.0	27.5
06/12/2008 3:00	28.9	21.3	27.3	18.8
06/12/2008 4:00	39.5	28.2	26.2	19.6
06/12/2008 5:00	66.0	54.3	28.5	21.2
06/12/2008 6:00	20.7	21.7	19.2	16.1
06/12/2008 7:00	54.7	44.4	22.1	16.5
06/12/2008 8:00	42.0	32.4	20.6	15.2
06/12/2008 9:00	52.4	47.3	24.8	18.9
06/12/2008 10:00	32.8	27.1	23.0	17.5
06/12/2008 11:00	22.3	17.2	20.5	16.1
06/12/2008 12:00	11.5	8.8	15.9	12.7
06/12/2008 13:00	8.6	6.4	13.8	11.2
06/12/2008 14:00	6.4	3.9	10.3	7.5
06/12/2008 15:00	4.9	3.1	11.2	9.0
06/12/2008 16:00	5.0	2.4	13.5	8.7
06/12/2008 17:00	16.1	10.7	33.8	24.9

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
06/12/2008 18:00	19.5	14.8	36.8	28.9
06/12/2008 19:00	49.5	39.6	42.4	30.9
06/12/2008 20:00	38.6	29.9	37.7	29.2
06/12/2008 21:00	44.3	35.4	38.2	28.5
06/12/2008 22:00	45.4	34.9	34.6	25.9
06/12/2008 23:00	44.8	34.6	30.4	23.5
07/12/2008 0:00	37.0	28.6	25.5	19.6
07/12/2008 1:00	19.2	14.5	21.3	16.0
07/12/2008 2:00	19.3	14.9	21.7	16.1
07/12/2008 3:00	15.1	11.4	18.4	13.4
07/12/2008 4:00	10.3	7.3	15.3	10.9
07/12/2008 5:00	7.7	5.6	13.0	9.7
07/12/2008 6:00	24.4	17.3	20.2	15.3
07/12/2008 7:00	27.7	21.0	19.9	15.2
07/12/2008 8:00	34.8	25.6	21.8	15.9
07/12/2008 9:00	40.1	29.5	22.2	15.9
07/12/2008 10:00	37.9	28.8	21.5	16.4
07/12/2008 11:00	25.9	21.9	19.4	15.2
07/12/2008 12:00	17.0	13.1	16.7	13.1
07/12/2008 13:00	15.1	10.8	18.9	14.3
07/12/2008 14:00	16.1	11.6	19.4	15.2
07/12/2008 15:00	12.9	10.0	17.2	14.0
07/12/2008 16:00	6.4	4.3	12.1	9.3
07/12/2008 17:00	13.6	8.2	23.0	16.5
07/12/2008 18:00	46.0	33.5	43.2	33.8
07/12/2008 19:00	77.3	68.2	50.3	40.0
07/12/2008 20:00	36.3	29.2	35.2	27.3
07/12/2008 21:00	40.2	31.2	36.2	27.1
07/12/2008 22:00	48.8	37.7	35.0	25.5
07/12/2008 23:00	39.4	32.5	32.2	24.5
08/12/2008 0:00	36.8	28.8	27.8	21.2
08/12/2008 1:00	37.8	28.2	26.2	19.4
08/12/2008 2:00	27.5	22.3	18.9	14.3
08/12/2008 3:00	21.3	15.0	16.8	10.9
08/12/2008 4:00	12.3	9.3	14.7	11.0
08/12/2008 5:00	10.1	7.8	12.8	9.3
08/12/2008 6:00	10.3	6.8	11.5	8.1
08/12/2008 7:00	17.7	11.5	12.0	8.8
08/12/2008 8:00	24.0	17.5	14.4	9.8
08/12/2008 9:00	22.0	16.1	13.8	10.3
08/12/2008 10:00	8.73	6.74	10.89	6.14
08/12/2008 11:00	5.09	3.18	9.14	5.32
08/12/2008 12:00	3.67	1.68	8.11	6.42
08/12/2008 13:00	2.81	1.29	8.39	5.51
08/12/2008 14:00	2.36	0.62	8.42	5.60
08/12/2008 15:00	2.64	0.73	8.89	5.21
08/12/2008 16:00	1.50	-0.10	6.98	4.38
08/12/2008 17:00	2.05	0.12	9.60	7.26
08/12/2008 18:00	3.79	1.54	13.90	12.41
08/12/2008 19:00	5.79	3.61	23.65	15.68
08/12/2008 20:00	8.53	5.85	31.97	24.20
08/12/2008 21:00	6.22	3.66	21.62	14.90
08/12/2008 22:00	5.57	3.22	20.51	13.69
08/12/2008 23:00	4.66	2.89	17.98	15.87
09/12/2008 0:00	3.09	1.46	16.50	14.69
09/12/2008 1:00	1.99	0.80	16.32	14.21
09/12/2008 2:00	4.13	2.64	20.62	15.84
09/12/2008 3:00	1.19	0.27	12.83	10.23
09/12/2008 4:00	2.40	0.95	12.43	8.96
09/12/2008 5:00	2.79	1.52	11.11	8.17
09/12/2008 6:00	11.68	11.09	17.31	10.29
09/12/2008 7:00	43.42	39.31	29.11	22.14
09/12/2008 8:00	87.89	79.71	38.56	32.27
09/12/2008 9:00	112.71	103.80	45.92	37.59
09/12/2008 10:00	82.40	72.82	40.93	34.26

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
09/12/2008 11:00	57.52	47.67	37.57	32.10
09/12/2008 12:00	12.73	9.05	19.92	15.96
09/12/2008 13:00	5.19	2.90	12.10	9.58
09/12/2008 14:00	4.82	2.67	12.75	9.32
09/12/2008 15:00	5.43	2.80	13.89	8.47
09/12/2008 16:00	4.41	2.46	12.16	7.63
09/12/2008 17:00	5.18	2.95	12.87	7.14
09/12/2008 18:00	3.32	1.29	15.06	9.16
09/12/2008 19:00	2.34	1.03	17.60	12.24
09/12/2008 20:00	3.86	2.40	25.60	21.95
09/12/2008 21:00	7.14	5.88	35.14	29.91
09/12/2008 22:00	6.29	3.98	32.94	27.63
09/12/2008 23:00	33.22	31.23	43.57	38.90
10/12/2008 0:00	37.92	32.72	38.89	35.27
10/12/2008 1:00	31.42	26.96	33.71	27.62
10/12/2008 2:00	16.70	13.79	27.01	22.19
10/12/2008 3:00	8.79	6.65	22.32	18.16
10/12/2008 4:00	5.43	4.64	15.85	11.25
10/12/2008 5:00	8.31	7.84	14.92	10.98
10/12/2008 6:00	16.92	15.38	14.44	11.05
10/12/2008 7:00	34.11	32.00	18.02	12.21
10/12/2008 8:00	92.18	87.42	30.36	27.69
10/12/2008 9:00	103.90	92.30	32.00	28.93
10/12/2008 10:00	23.2	17.4	24.2	17.7
10/12/2008 11:00	24.7	18.9	25.4	19.2
10/12/2008 12:00	14.2	13.4	16.8	14.2
10/12/2008 13:00	6.5	5.9	9.5	6.9
10/12/2008 14:00	8.9	7.1	11.3	8.2
10/12/2008 15:00	7.6	6.6	10.9	7.9
10/12/2008 16:00	9.9	8.1	14.5	10.4
10/12/2008 17:00	14.8	9.5	20.3	13.2
10/12/2008 18:00	19.2	15.7	28.0	20.8
10/12/2008 19:00	20.2	16.4	30.5	23.6
10/12/2008 20:00	8.3	7.5	20.7	15.6
10/12/2008 21:00	18.3	14.0	27.2	20.7
10/12/2008 22:00	17.3	14.1	27.1	20.0
10/12/2008 23:00	6.6	6.8	17.3	13.8
11/12/2008 0:00	2.8	3.1	11.3	7.2
11/12/2008 1:00	4.5	5.5	17.4	13.4
11/12/2008 2:00	1.3	2.6	6.4	4.3
11/12/2008 3:00	0.8	1.9	8.7	4.6
11/12/2008 4:00	1.0	1.5	10.7	7.5
11/12/2008 5:00	1.0	1.4	7.3	5.1
11/12/2008 6:00	15.9	10.2	25.6	17.4
11/12/2008 7:00	22.0	15.3	26.8	19.4
11/12/2008 8:00	27.0	20.1	26.5	20.9
11/12/2008 9:00	58.7	49.8	42.2	30.3
11/12/2008 10:00	73.4	64.1	44.1	34.7
11/12/2008 11:00	25.9	21.0	24.0	20.4
11/12/2008 12:00	21.7	16.4	21.6	16.4
11/12/2008 13:00	20.1	14.4	20.8	16.0
11/12/2008 14:00	19.7	14.4	20.6	16.2
11/12/2008 15:00	17.9	13.3	19.5	14.7
11/12/2008 16:00	20.0	13.6	23.3	17.4
11/12/2008 17:00	26.8	18.5	30.2	22.9
11/12/2008 18:00	38.7	33.4	38.6	29.3
11/12/2008 19:00	51.6	42.5	45.7	37.5
11/12/2008 20:00	81.9	71.2	54.2	42.2
11/12/2008 21:00	93.3	80.8	55.2	44.9
11/12/2008 22:00	67.9	57.9	45.6	34.7
11/12/2008 23:00	40.4	29.7	39.5	29.0
12/12/2008 0:00	38.9	31.2	33.9	26.5
12/12/2008 1:00	41.9	32.7	29.4	22.3
12/12/2008 2:00	32.1	24.1	25.9	19.2
12/12/2008 3:00	20.4	16.2	24.1	15.9

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
12/12/2008 4:00	23.6	21.1	22.4	16.6
12/12/2008 5:00	17.3	16.3	18.8	13.8
12/12/2008 6:00	15.3	13.3	17.9	12.6
12/12/2008 7:00	43.5	33.6	24.3	16.7
12/12/2008 8:00	95.2	84.3	34.4	25.1
12/12/2008 9:00	92.7	79.4	37.6	26.3
12/12/2008 10:00	110.3	99.1	39.6	29.9
12/12/2008 11:00	65.7	58.4	34.5	26.7
12/12/2008 12:00	46.4	37.4	30.2	22.6
12/12/2008 15:00	31.5	23.9	27.7	20.7
12/12/2008 16:00	29.9	26.8	27.8	22.2
12/12/2008 17:00	44.5	36.6	35.5	25.8
12/12/2008 18:00	66.9	57.2	44.3	33.7
12/12/2008 19:00	67.6	58.9	41.5	32.0
12/12/2008 20:00	58.3	47.3	42.6	32.3
12/12/2008 21:00	59.6	46.4	44.0	32.3
12/12/2008 22:00	67.8	55.7	40.7	30.8
12/12/2008 23:00	33.5	28.3	32.0	24.1
13/12/2008 0:00	39.9	35.1	32.9	25.0
13/12/2008 1:00	38.0	30.7	33.0	24.1
13/12/2008 2:00	34.7	28.0	30.7	22.1
13/12/2008 3:00	27.8	24.5	28.2	20.4
13/12/2008 4:00	20.2	15.6	20.5	15.7
13/12/2008 5:00	18.1	13.9	18.9	14.0
13/12/2008 6:00	21.4	16.2	19.8	14.6
13/12/2008 7:00	27.5	19.0	21.2	15.6
13/12/2008 8:00	51.9	39.2	26.1	19.4
13/12/2008 9:00	45.5	35.6	24.7	19.2
13/12/2008 10:00	38.8	28.7	24.3	18.4
13/12/2008 11:00	20.8	16.9	19.0	15.1
13/12/2008 12:00	10.6	9.3	13.3	11.5
13/12/2008 13:00	17.3	11.9	19.0	13.5
13/12/2008 14:00	18.4	13.5	21.4	16.8
13/12/2008 15:00	17.4	13.4	22.0	18.0
13/12/2008 16:00	14.4	10.5	24.0	17.7
13/12/2008 17:00	16.4	12.1	28.5	20.9
13/12/2008 18:00	19.2	14.5	30.9	24.6
13/12/2008 19:00	22.5	14.4	28.4	20.2
13/12/2008 20:00	34.4	29.3	35.1	27.0
13/12/2008 21:00	15.5	10.5	26.5	18.9
13/12/2008 22:00	18.7	16.0	32.2	24.6
13/12/2008 23:00	15.1	12.0	32.1	24.1
14/12/2008 0:00	7.1	5.7	19.2	14.6
14/12/2008 1:00	5.5	3.4	20.3	14.3
14/12/2008 2:00	18.4	13.3	27.7	21.0
14/12/2008 3:00	21.0	15.6	25.2	17.3
14/12/2008 4:00	45.7	32.4	28.6	19.6
14/12/2008 5:00	26.1	27.1	26.2	19.6
14/12/2008 6:00	22.4	20.7	27.1	19.8
14/12/2008 7:00	5.0	7.9	17.9	13.8
14/12/2008 8:00	5.1	7.0	15.3	10.3
14/12/2008 9:00	15.4	14.5	25.9	19.3
14/12/2008 10:00	16.7	15.8	22.0	16.3
14/12/2008 11:00	7.0	8.7	13.4	10.3
14/12/2008 12:00	10.9	10.8	16.8	12.3
14/12/2008 13:00	8.5	9.4	15.3	10.7
14/12/2008 14:00	9.5	10.3	16.0	12.6
14/12/2008 15:00	10.8	10.8	17.4	13.3
14/12/2008 16:00	6.6	8.8	14.5	12.1
14/12/2008 17:00	2.3	5.2	7.9	5.4
14/12/2008 18:00	18.8	14.6	28.1	17.5
14/12/2008 19:00	14.1	15.2	23.6	20.0
14/12/2008 20:00	11.4	11.0	22.2	15.9
14/12/2008 21:00	31.2	25.0	42.5	32.7
14/12/2008 22:00	21.9	20.5	35.3	26.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
14/12/2008 23:00	17.6	17.4	32.1	24.9
15/12/2008 0:00	17.6	14.5	31.7	21.8
15/12/2008 1:00	29.4	27.3	36.2	27.8
15/12/2008 2:00	1.0	4.6	9.6	8.2
15/12/2008 3:00	6.4	5.8	18.7	11.6
15/12/2008 4:00	2.9	3.7	12.0	9.9
15/12/2008 5:00	1.0	1.4	5.2	3.4
15/12/2008 6:00	6.8	4.7	12.6	9.0
15/12/2008 7:00	13.3	9.5	24.5	16.9
15/12/2008 8:00	17.1	11.1	25.5	18.8
15/12/2008 9:00	17.5	12.8	27.6	18.1
15/12/2008 10:00	30.5	25.3	31.8	26.0
15/12/2008 11:00	14.7	11.4	19.1	14.7
15/12/2008 12:00	16.5	12.3	17.6	14.4
15/12/2008 13:00	12.2	10.1	14.9	11.2
15/12/2008 14:00	9.9	7.8	13.4	10.6
15/12/2008 15:00	17.1	11.6	20.6	15.7
15/12/2008 16:00	16.9	12.0	20.8	16.1
15/12/2008 17:00	19.3	14.2	24.0	18.8
15/12/2008 18:00	21.4	15.0	29.1	21.7
15/12/2008 19:00	28.6	20.9	34.8	26.2
15/12/2008 20:00	28.2	21.2	34.9	27.1
15/12/2008 21:00	26.3	19.7	32.6	25.6
15/12/2008 22:00	16.7	13.9	28.0	21.9
15/12/2008 23:00	6.4	5.6	15.4	12.0
16/12/2008 0:00	8.7	5.5	21.2	14.6
16/12/2008 1:00	5.9	6.9	21.7	18.1
16/12/2008 2:00	5.6	5.0	21.4	16.7
16/12/2008 3:00	1.9	1.8	10.2	6.4
16/12/2008 4:00	2.4	2.4	8.1	6.1
16/12/2008 5:00	2.4	2.1	9.1	5.8
16/12/2008 6:00	10.2	7.9	18.9	13.9
16/12/2008 7:00	29.1	19.6	28.4	20.4
16/12/2008 8:00	45.0	33.5	34.1	25.4
16/12/2008 9:00	75.1	64.6	42.4	33.1
16/12/2008 10:00	39.0	28.9	29.8	23.8
16/12/2008 11:00	30.0	23.0	24.4	20.2
16/12/2008 12:00	24.4	18.5	22.5	17.8
16/12/2008 13:00	24.6	17.9	23.2	17.8
16/12/2008 14:00	32.1	22.4	28.4	20.6
16/12/2008 15:00	40.2	30.5	34.0	25.7
16/12/2008 16:00	23.5	18.6	26.0	21.2
16/12/2008 17:00	26.7	18.8	29.7	21.0
16/12/2008 18:00	51.0	41.2	38.9	28.8
16/12/2008 19:00	58.4	48.2	42.3	31.9
16/12/2008 20:00	54.9	43.2	41.9	30.2
16/12/2008 21:00	81.4	64.8	48.5	42.1
16/12/2008 22:00	52.8	45.6	39.8	31.6
16/12/2008 23:00	46.4	32.8	37.7	27.1
17/12/2008 0:00	8.1	10.4	15.1	13.7
17/12/2008 1:00	4.3	3.7	12.3	9.2
17/12/2008 2:00	3.9	3.5	14.6	10.6
17/12/2008 3:00	3.7	4.0	16.5	11.1
17/12/2008 4:00	3.5	5.8	14.2	10.8
17/12/2008 5:00	7.6	7.9	18.9	13.5
17/12/2008 6:00	11.6	12.9	20.3	15.3
17/12/2008 7:00	16.9	15.9	22.1	15.7
17/12/2008 8:00	39.6	30.1	32.1	23.4
17/12/2008 9:00	44.8	36.4	35.7	27.3
17/12/2008 10:00	44.1	38.7	34.3	28.6
17/12/2008 11:00	20.9	17.2	24.8	19.0
17/12/2008 12:00	25.1	20.6	24.8	19.4
17/12/2008 13:00	29.6	24.7	28.5	21.4
17/12/2008 14:00	11.6	13.3	18.1	16.4
17/12/2008 15:00	6.4	7.7	13.2	10.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
17/12/2008 16:00	8.9	9.3	15.5	12.0
17/12/2008 17:00	6.8	8.8	16.3	11.5
17/12/2008 18:00	6.3	7.9	20.2	15.4
17/12/2008 19:00	6.9	7.9	26.0	19.1
17/12/2008 20:00	54.2	38.2	44.3	32.2
17/12/2008 21:00	68.7	62.1	48.1	37.8
17/12/2008 22:00	63.1	53.8	45.7	35.7
17/12/2008 23:00	66.9	55.4	45.2	34.0
18/12/2008 0:00	40.7	39.7	39.4	30.6
18/12/2008 1:00	21.0	20.2	31.8	24.8
18/12/2008 2:00	15.5	16.3	26.1	21.2
18/12/2008 3:00	5.2	7.2	18.2	12.6
18/12/2008 4:00	3.9	6.3	15.9	12.4
18/12/2008 5:00	1.0	4.4	7.0	6.2
18/12/2008 6:00	9.7	10.1	19.6	13.8
18/12/2008 7:00	13.0	12.8	21.0	15.6
18/12/2008 8:00	38.3	25.2	30.7	21.5
18/12/2008 9:00	53.8	44.4	38.8	29.2
18/12/2008 10:00	71.9	61.7	41.0	33.1
18/12/2008 11:00	22.1	20.3	24.3	20.3
18/12/2008 12:00	17.8	15.4	17.8	14.3
18/12/2008 13:00	18.2	15.2	18.8	15.1
18/12/2008 14:00	11.4	11.8	14.2	12.5
18/12/2008 15:00	15.0	13.7	17.6	14.1
18/12/2008 16:00	17.4	14.5	21.6	16.3
18/12/2008 17:00	24.3	20.0	26.1	20.2
18/12/2008 18:00	37.2	30.7	40.1	29.4
18/12/2008 19:00	93.1	76.5	52.5	39.9
18/12/2008 20:00	131.7	110.3	57.8	44.2
18/12/2008 21:00	107.4	96.2	47.7	36.7
18/12/2008 22:00	108.7	95.3	49.5	36.5
18/12/2008 23:00	90.7	75.8	44.6	34.3
19/12/2008 0:00	34.2	31.8	31.6	25.0
19/12/2008 1:00	60.0	44.5	36.1	25.9
19/12/2008 2:00	104.3	91.9	40.1	31.9
19/12/2008 3:00	22.6	24.1	25.0	19.9
19/12/2008 4:00	19.8	11.1	20.5	14.3
19/12/2008 5:00	39.0	29.5	24.4	18.8
19/12/2008 6:00	92.7	73.2	29.1	21.7
19/12/2008 7:00	122.6	102.1	33.3	25.5
19/12/2008 8:00	224.9	198.4	50.6	36.7
19/12/2008 9:00	359.8	317.1	77.4	62.1
19/12/2008 10:00	207.1	182.6	49.8	43.2
19/12/2008 11:00	87.3	74.6	33.1	26.6
19/12/2008 13:00	34.9	29.2	23.9	20.3
19/12/2008 14:00	20.2	13.0	21.8	16.7
19/12/2008 15:00	13.4	8.8	21.5	16.7
19/12/2008 16:00	14.8	10.5	25.5	20.6
19/12/2008 17:00	13.4	8.6	26.3	20.3
19/12/2008 18:00	50.0	38.8	42.7	29.7
19/12/2008 19:00	83.9	73.1	49.4	39.5
19/12/2008 20:00	67.4	55.4	45.1	35.5
19/12/2008 21:00	85.3	72.4	49.3	37.3
19/12/2008 22:00	99.3	85.2	48.5	39.7
19/12/2008 23:00	68.9	58.3	37.6	29.7
20/12/2008 0:00	66.5	54.3	32.9	25.9
20/12/2008 1:00	49.0	41.0	25.2	19.9
20/12/2008 2:00	74.9	64.2	30.2	22.9
20/12/2008 3:00	56.5	43.3	22.6	16.1
20/12/2008 4:00	45.7	39.5	19.7	15.6
20/12/2008 5:00	39.8	32.7	18.0	13.1
20/12/2008 6:00	45.6	37.9	17.6	13.5
20/12/2008 7:00	57.2	44.7	17.6	13.3
20/12/2008 8:00	85.7	71.5	22.2	15.9
20/12/2008 9:00	92.8	83.2	23.5	17.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
20/12/2008 10:00	85.9	72.6	23.7	17.7
20/12/2008 11:00	42.2	38.4	20.0	15.9
20/12/2008 12:00	21.9	19.6	18.1	13.6
20/12/2008 13:00	15.5	15.4	16.3	12.9
20/12/2008 14:00	9.9	10.3	14.6	11.8
20/12/2008 15:00	10.1	10.2	15.8	12.3
20/12/2008 16:00	6.1	7.8	13.9	11.2
20/12/2008 17:00	5.2	6.4	17.6	11.8
20/12/2008 18:00	34.7	23.2	43.6	30.9
20/12/2008 19:00	140.6	130.7	64.3	53.9
20/12/2008 20:00	75.8	70.3	47.5	39.0
20/12/2008 21:00	39.8	32.0	39.3	29.3
20/12/2008 22:00	73.5	60.4	42.6	32.9
20/12/2008 23:00	80.1	68.2	39.0	30.1
21/12/2008 0:00	59.0	48.7	30.5	23.6
21/12/2008 1:00	44.1	38.5	26.7	20.3
21/12/2008 2:00	45.4	37.3	25.3	19.1
21/12/2008 3:00	54.3	43.5	24.8	17.0
21/12/2008 4:00	36.3	32.2	19.6	15.1
21/12/2008 5:00	30.5	26.2	17.2	12.4
21/12/2008 6:00	25.8	23.3	16.6	12.0
21/12/2008 7:00	31.5	26.3	15.5	11.5
21/12/2008 8:00	40.2	31.7	18.2	12.8
21/12/2008 9:00	43.9	37.5	20.3	15.0
21/12/2008 10:00	38.1	32.0	18.8	13.6
21/12/2008 11:00	21.7	21.1	16.8	12.7
21/12/2008 12:00	14.8	14.4	14.7	10.4
21/12/2008 13:00	9.3	10.7	14.3	10.3
21/12/2008 14:00	6.1	7.2	12.3	8.8
21/12/2008 15:00	4.7	6.4	12.9	9.5
21/12/2008 16:00	4.5	6.5	15.3	11.9
21/12/2008 17:00	7.7	7.9	23.1	15.4
21/12/2008 18:00	71.7	57.8	52.0	39.7
21/12/2008 19:00	134.5	121.2	64.7	52.2
21/12/2008 20:00	248.8	223.9	89.1	73.8
21/12/2008 21:00	226.7	207.1	74.9	63.1
21/12/2008 22:00	112.1	99.1	48.3	38.1
21/12/2008 23:00	105.0	90.4	42.1	31.9
22/12/2008 0:00	96.7	83.2	36.6	27.8
22/12/2008 1:00	85.2	75.2	25.3	19.9
22/12/2008 2:00	42.3	38.9	18.6	13.9
22/12/2008 3:00	25.4	19.5	16.5	11.5
22/12/2008 4:00	21.5	16.4	14.2	11.5
22/12/2008 5:00	21.4	15.2	13.1	10.7
22/12/2008 6:00	33.6	22.3	14.7	10.8
22/12/2008 7:00	60.4	46.3	17.0	12.5
22/12/2008 8:00	107.8	95.8	25.3	18.4
22/12/2008 9:00	135.8	124.6	32.6	24.2
22/12/2008 10:00	156.7	140.5	37.0	27.7
22/12/2008 11:00	118.8	108.2	33.6	26.8
22/12/2008 12:00	67.7	59.7	28.3	22.3
22/12/2008 13:00	37.9	29.9	24.8	19.1
22/12/2008 14:00	16.3	11.6	20.0	16.5
22/12/2008 15:00	17.7	11.6	27.0	21.0
22/12/2008 16:00	10.1	6.6	23.8	19.4
22/12/2008 17:00	7.6	4.3	22.6	17.7
22/12/2008 18:00	19.8	11.9	36.7	27.1
22/12/2008 19:00	35.7	24.2	42.9	33.1
22/12/2008 20:00	49.4	40.6	44.0	33.6
22/12/2008 21:00	159.0	143.7	59.2	47.9
22/12/2008 22:00	168.3	152.2	52.2	42.2
22/12/2008 23:00	107.0	94.1	39.9	31.0
23/12/2008 0:00	65.5	54.1	31.8	25.0
23/12/2008 1:00	43.6	35.1	24.9	20.3
23/12/2008 2:00	28.3	20.7	22.8	17.4

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
23/12/2008 3:00	23.0	17.0	19.7	14.1
23/12/2008 4:00	21.8	19.5	15.4	11.5
23/12/2008 5:00	29.0	22.3	15.7	11.2
23/12/2008 6:00	45.4	35.0	15.7	11.9
23/12/2008 7:00	60.3	50.8	17.3	12.0
23/12/2008 8:00	117.2	99.7	25.5	17.3
23/12/2008 9:00	130.7	118.5	30.5	22.4
23/12/2008 10:00	144.9	131.6	33.2	25.3
23/12/2008 11:00	86.2	72.8	29.2	23.0
23/12/2008 12:00	54.7	46.4	28.2	22.8
23/12/2008 13:00	34.5	29.6	27.1	21.8
23/12/2008 14:00	26.7	22.4	28.9	22.2
23/12/2008 15:00	16.5	15.7	28.9	22.6
23/12/2008 16:00	8.9	9.7	22.7	18.2
23/12/2008 17:00	5.9	7.0	22.2	15.6
23/12/2008 18:00	29.8	20.7	40.3	28.9
23/12/2008 19:00	62.8	52.4	48.7	38.4
23/12/2008 20:00	64.4	56.3	46.3	33.9
23/12/2008 21:00	162.2	150.7	60.5	49.7
23/12/2008 22:00	163.8	146.8	51.3	41.8
23/12/2008 23:00	86.4	75.0	36.6	28.1
24/12/2008 0:00	50.1	43.3	32.6	24.5
24/12/2008 1:00	42.5	37.0	28.9	21.7
24/12/2008 2:00	17.0	17.6	24.0	18.3
24/12/2008 3:00	9.6	10.0	20.6	14.3
24/12/2008 4:00	9.4	10.2	17.9	13.0
24/12/2008 5:00	9.4	10.1	15.4	11.4
24/12/2008 6:00	11.4	10.6	16.2	11.2
24/12/2008 7:00	34.3	27.2	20.0	13.3
24/12/2008 8:00	38.8	32.8	26.6	18.7
24/12/2008 9:00	32.6	29.2	29.7	21.8
24/12/2008 10:00	34.8	28.8	28.5	21.4
24/12/2008 11:00	26.8	24.0	24.9	19.4
24/12/2008 12:00	22.7	20.2	24.9	18.4
24/12/2008 13:00	10.8	11.9	19.2	14.7
24/12/2008 14:00	14.3	13.2	20.5	14.5
24/12/2008 15:00	17.9	15.2	24.7	18.4
24/12/2008 16:00	13.5	13.4	25.5	19.1
24/12/2008 17:00	17.3	14.9	31.4	22.9
24/12/2008 18:00	26.5	21.5	39.7	29.0
24/12/2008 19:00	31.4	27.8	43.4	32.7
24/12/2008 20:00	49.3	38.2	47.6	37.6
24/12/2008 21:00	67.5	60.2	50.5	39.0
24/12/2008 22:00	53.1	42.3	49.2	35.5
24/12/2008 23:00	39.3	38.6	43.4	34.1
25/12/2008 0:00	26.9	22.2	37.3	27.3
25/12/2008 1:00	83.1	72.1	44.4	32.5
25/12/2008 2:00	74.9	67.3	39.3	29.1
25/12/2008 3:00	44.3	37.5	32.0	23.2
25/12/2008 4:00	36.9	30.2	29.3	22.2
25/12/2008 5:00	21.6	19.3	25.4	19.1
25/12/2008 6:00	7.8	10.3	17.6	13.8
25/12/2008 7:00	4.2	4.7	13.7	9.7
25/12/2008 8:00	3.1	5.7	13.7	10.1
25/12/2008 9:00	4.2	5.4	16.0	11.7
25/12/2008 10:00	4.1	5.0	13.7	10.4
25/12/2008 11:00	2.6	4.1	8.8	6.6
25/12/2008 12:00	4.0	4.7	7.7	5.7
25/12/2008 13:00	4.3	4.9	7.9	5.6
25/12/2008 14:00	7.2	6.5	11.6	8.0
25/12/2008 15:00	6.4	6.6	11.6	9.0
25/12/2008 16:00	2.1	3.6	7.6	5.3
25/12/2008 17:00	3.8	4.3	13.1	8.1
25/12/2008 18:00	14.7	10.3	31.4	20.0
25/12/2008 19:00	27.8	23.6	40.2	31.1

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
25/12/2008 20:00	41.4	29.7	44.0	32.7
25/12/2008 21:00	47.3	36.8	44.5	33.4
25/12/2008 22:00	31.2	27.4	35.7	28.3
25/12/2008 23:00	30.1	24.5	32.0	23.9
26/12/2008 0:00	29.5	24.5	28.1	21.2
26/12/2008 1:00	12.9	11.6	21.4	15.8
26/12/2008 2:00	13.1	12.6	18.6	14.0
26/12/2008 3:00	5.3	5.5	12.9	8.0
26/12/2008 4:00	14.2	11.1	15.7	10.8
26/12/2008 5:00	13.3	14.6	14.4	10.3
26/12/2008 6:00	23.1	19.6	15.3	10.2
26/12/2008 13:00	16.6	15.8	19.0	14.8
26/12/2008 14:00	9.7	10.0	13.6	10.0
26/12/2008 15:00	12.5	12.5	19.0	13.8
26/12/2008 16:00	7.5	8.3	15.8	10.5
26/12/2008 17:00	9.1	9.6	21.2	13.8
26/12/2008 18:00	22.4	18.8	35.9	26.9
26/12/2008 19:00	21.6	21.1	40.1	29.9
26/12/2008 20:00	11.9	11.4	37.3	27.1
26/12/2008 21:00	12.3	13.3	36.0	26.6
26/12/2008 22:00	10.7	11.3	31.6	22.8
26/12/2008 23:00	10.1	11.7	28.7	21.8
27/12/2008 0:00	3.0	5.7	19.9	14.4
27/12/2008 1:00	2.0	5.3	16.3	12.0
27/12/2008 2:00	1.6	4.6	13.3	9.1
27/12/2008 3:00	0.8	4.2	11.6	7.6
27/12/2008 4:00	0.5	4.8	9.4	6.7
27/12/2008 5:00	0.4	4.3	8.6	5.6
27/12/2008 6:00	0.2	4.6	9.9	6.7
27/12/2008 7:00	1.2	4.9	11.0	7.2
27/12/2008 8:00	1.9	5.7	10.8	7.6
27/12/2008 9:00	2.9	6.0	12.4	8.4
27/12/2008 10:00	4.3	7.4	14.5	10.6
27/12/2008 11:00	4.2	7.0	12.2	8.8
27/12/2008 12:00	5.0	7.6	11.8	8.3
27/12/2008 13:00	4.9	7.7	9.7	7.2
27/12/2008 14:00	4.1	7.1	10.5	6.8
27/12/2008 15:00	3.9	7.0	10.1	7.4
27/12/2008 16:00	2.0	5.5	8.8	5.9
27/12/2008 17:00	1.8	5.6	10.6	6.8
27/12/2008 18:00	1.9	5.5	14.5	9.8
27/12/2008 19:00	3.2	6.2	20.6	14.3
27/12/2008 20:00	4.4	7.2	22.4	15.7
27/12/2008 21:00	3.5	6.6	22.7	16.5
27/12/2008 22:00	5.9	8.8	28.3	20.8
27/12/2008 23:00	17.2	14.6	30.2	21.4
28/12/2008 0:00	26.6	24.8	29.8	21.8
28/12/2008 1:00	15.3	17.1	24.3	18.2
28/12/2008 2:00	10.8	12.9	22.3	16.9
28/12/2008 3:00	7.6	8.8	16.9	11.3
28/12/2008 4:00	5.4	6.8	13.1	9.3
28/12/2008 5:00	4.1	5.9	12.8	9.0
28/12/2008 6:00	4.1	5.8	12.9	9.3
28/12/2008 7:00	4.3	6.6	12.2	9.1
28/12/2008 8:00	12.3	10.8	17.4	11.6
28/12/2008 9:00	26.9	19.4	22.6	15.1
28/12/2008 10:00	19.3	20.5	17.7	13.9
28/12/2008 11:00	11.2	12.0	15.2	11.5
28/12/2008 12:00	12.6	11.6	16.8	11.9
28/12/2008 13:00	17.0	15.2	21.9	16.2
28/12/2008 14:00	15.1	13.3	23.7	17.2
28/12/2008 15:00	15.8	15.5	25.2	20.4
28/12/2008 16:00	9.0	9.4	19.0	14.7
28/12/2008 17:00	13.4	11.8	27.1	19.0
28/12/2008 18:00	33.3	24.7	38.5	27.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
28/12/2008 19:00	65.7	54.3	48.4	37.9
28/12/2008 20:00	62.9	51.2	44.4	33.1
28/12/2008 21:00	70.2	60.7	40.2	30.8
28/12/2008 22:00	46.5	38.8	34.8	26.0
28/12/2008 23:00	38.0	31.4	30.7	22.8
29/12/2008 0:00	53.6	43.3	31.1	23.0
29/12/2008 1:00	40.2	34.4	25.0	18.9
29/12/2008 2:00	33.2	28.7	23.1	16.9
29/12/2008 3:00	25.1	19.1	20.8	15.0
29/12/2008 4:00	31.5	20.3	18.8	13.4
29/12/2008 5:00	20.4	19.0	15.8	13.0
29/12/2008 6:00	22.0	13.8	17.5	12.2
29/12/2008 7:00	51.3	42.1	20.2	15.3
29/12/2008 8:00	73.0	60.2	23.5	16.7
29/12/2008 9:00	107.7	97.3	30.3	23.2
29/12/2008 10:00	99.1	91.8	29.4	21.7
29/12/2008 11:00	66.1	56.2	27.0	20.4
29/12/2008 12:00	56.4	45.1	30.0	22.3
29/12/2008 13:00	27.1	22.8	27.9	21.2
29/12/2008 14:00	18.9	14.7	27.3	22.1
29/12/2008 15:00	8.4	6.3	17.2	14.3
29/12/2008 16:00	4.3	2.6	14.3	10.6
29/12/2008 17:00	3.0	1.7	16.6	11.4
29/12/2008 18:00	4.6	3.2	24.2	17.5
29/12/2008 19:00	7.5	5.0	30.0	23.0
29/12/2008 20:00	70.2	59.7	47.9	38.2
29/12/2008 21:00	22.9	20.5	36.8	29.0
29/12/2008 22:00	9.2	6.8	28.5	22.7
29/12/2008 23:00	2.4	1.3	20.3	15.9
30/12/2008 0:00	21.4	12.4	26.3	19.4
30/12/2008 1:00	29.5	23.3	24.7	19.2
30/12/2008 2:00	16.2	13.3	20.2	16.2
02/01/2009 12:00	47.4	37.1	23.1	17.1
02/01/2009 13:00	28.5	24.2	23.3	17.5
02/01/2009 14:00	17.3	13.2	21.1	15.3
02/01/2009 15:00	10.3	8.3	17.4	12.7
02/01/2009 16:00	11.2	8.8	20.9	14.3
02/01/2009 17:00	25.6	19.4	32.5	23.0
02/01/2009 18:00	58.9	47.3	45.0	33.6
02/01/2009 19:00	80.4	70.1	51.0	39.4
02/01/2009 20:00	88.4	78.4	48.6	37.8
02/01/2009 21:00	90.7	81.8	45.0	34.3
02/01/2009 22:00	77.9	68.3	38.6	29.1
02/01/2009 23:00	61.6	51.7	33.6	25.0
03/01/2009 0:00	55.3	46.3	29.2	21.6
03/01/2009 1:00	35.6	30.2	24.1	17.8
03/01/2009 2:00	34.0	25.3	22.9	16.5
03/01/2009 3:00	35.0	25.2	22.3	15.3
03/01/2009 4:00	45.1	35.2	20.6	15.7
03/01/2009 5:00	29.5	22.4	16.6	12.5
03/01/2009 6:00	33.0	22.5	15.8	12.1
03/01/2009 7:00	30.8	23.0	13.8	10.3
03/01/2009 8:00	40.0	28.2	16.9	12.5
03/01/2009 9:00	41.5	30.1	16.8	12.4
03/01/2009 10:00	46.0	34.1	18.8	13.5
03/01/2009 11:00	43.6	32.6	19.4	14.6
03/01/2009 12:00	28.0	20.7	21.0	15.4
03/01/2009 13:00	27.1	18.3	24.0	17.7
03/01/2009 14:00	22.6	17.3	24.6	18.9
03/01/2009 15:00	12.5	9.2	21.5	17.0
03/01/2009 16:00	5.4	3.1	15.8	12.3
03/01/2009 17:00	5.4	3.1	16.7	12.2
03/01/2009 18:00	4.8	3.0	17.9	13.5
03/01/2009 19:00	7.3	4.2	20.2	14.8
03/01/2009 20:00	7.2	4.4	20.2	15.1

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
03/01/2009 21:00	4.8	2.7	20.0	15.3
03/01/2009 22:00	24.2	16.6	28.1	20.8
03/01/2009 23:00	36.4	28.2	30.2	22.5
04/01/2009 0:00	38.0	30.2	28.2	21.3
04/01/2009 1:00	22.8	16.8	23.0	17.3
04/01/2009 2:00	16.3	12.1	20.7	16.6
04/01/2009 3:00	8.6	5.4	16.8	11.1
04/01/2009 4:00	6.4	4.6	13.8	9.8
04/01/2009 5:00	5.6	5.0	12.8	10.0
04/01/2009 6:00	4.5	2.9	12.4	8.2
04/01/2009 7:00	10.6	7.9	18.0	12.6
04/01/2009 8:00	16.9	10.3	17.7	12.2
04/01/2009 9:00	23.6	19.5	21.0	15.6
04/01/2009 10:00	22.4	16.2	19.8	14.2
04/01/2009 11:00	18.4	13.6	18.7	13.3
04/01/2009 12:00	7.6	6.1	14.8	10.9
04/01/2009 13:00	15.4	12.2	21.2	16.6
04/01/2009 14:00	6.9	5.0	16.3	11.9
04/01/2009 15:00	11.5	8.3	21.6	15.9
04/01/2009 16:00	2.0	1.9	11.7	8.5
04/01/2009 17:00	1.6	0.9	12.4	8.3
04/01/2009 18:00	4.5	3.1	21.5	14.9
04/01/2009 19:00	28.8	18.4	34.2	24.4
04/01/2009 20:00	30.3	23.3	34.3	25.6
04/01/2009 21:00	35.9	26.3	33.9	25.2
04/01/2009 22:00	36.3	27.5	28.9	22.2
04/01/2009 23:00	42.9	31.3	28.1	20.5
05/01/2009 0:00	34.6	27.1	24.3	18.6
05/01/2009 1:00	27.0	20.8	20.6	15.0
05/01/2009 2:00	35.9	25.5	19.3	14.4
05/01/2009 3:00	18.5	14.0	16.0	11.5
05/01/2009 4:00	9.2	6.4	12.0	9.4
05/01/2009 5:00	16.8	8.8	13.4	9.9
05/01/2009 6:00	41.3	31.0	15.8	12.6
05/01/2009 7:00	67.7	56.2	16.1	11.2
05/01/2009 8:00	95.8	82.7	20.0	14.5
05/01/2009 9:00	109.1	97.2	27.6	19.1
05/01/2009 10:00	110.4	98.1	28.2	21.2
05/01/2009 11:00	49.1	41.9	21.0	16.4
07/01/2009 10:00	48.2	39.0	33.6	24.1
07/01/2009 11:00	24.1	19.3	22.8	17.1
07/01/2009 12:00	20.5	14.9	20.5	16.1
07/01/2009 13:00	19.0	14.7	18.7	14.1
07/01/2009 14:00	21.8	15.7	20.3	14.4
07/01/2009 15:00	24.7	17.2	23.7	17.3
07/01/2009 16:00	11.8	10.3	17.5	12.9
07/01/2009 17:00	10.0	7.5	17.2	11.6
07/01/2009 18:00	6.8	6.4	18.8	12.6
07/01/2009 19:00	12.3	9.8	32.3	21.5
07/01/2009 20:00	83.2	70.1	52.1	38.2
07/01/2009 21:00	79.7	68.5	52.8	40.3
07/01/2009 22:00	64.5	54.7	45.9	34.6
07/01/2009 23:00	60.7	49.8	42.7	31.1
08/01/2009 0:00	37.5	29.3	34.5	25.7
08/01/2009 1:00	19.2	16.4	27.8	20.2
08/01/2009 2:00	21.1	15.9	25.2	19.2
08/01/2009 3:00	8.4	8.3	18.6	13.6
08/01/2009 4:00	7.8	8.8	17.0	10.3
08/01/2009 5:00	6.1	9.1	15.2	9.8
08/01/2009 6:00	9.0	10.0	17.6	10.4
08/01/2009 7:00	22.5	20.1	23.2	15.2
08/01/2009 8:00	58.7	48.2	33.6	22.1
08/01/2009 9:00	64.2	52.4	34.0	24.2
08/01/2009 10:00	57.4	50.2	32.5	23.0
08/01/2009 11:00	29.4	25.7	24.1	16.9

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
08/01/2009 12:00	26.2	22.3	25.4	17.1
08/01/2009 13:00	29.4	25.0	25.1	18.6
08/01/2009 14:00	34.3	27.5	27.4	19.1
08/01/2009 15:00	31.8	27.4	27.5	20.5
08/01/2009 16:00	31.0	25.1	28.9	19.8
08/01/2009 17:00	36.3	30.8	28.6	20.4
08/01/2009 18:00	40.2	33.0	29.7	20.5
08/01/2009 19:00	45.9	36.2	35.0	23.4
08/01/2009 20:00	57.4	47.2	39.6	27.8
08/01/2009 21:00	49.6	40.5	36.7	26.4
08/01/2009 22:00	58.2	46.3	35.8	25.3
08/01/2009 23:00	47.5	40.7	32.2	22.9
09/01/2009 0:00	28.3	26.4	25.7	17.9
09/01/2009 1:00	14.4	15.1	21.6	14.6
09/01/2009 2:00	11.4	13.4	17.7	12.3
09/01/2009 3:00	4.5	7.9	12.4	8.0
09/01/2009 4:00	7.0	4.3	12.3	7.5
09/01/2009 5:00	6.7	5.1	10.7	7.8
09/01/2009 6:00	9.1	5.5	11.6	7.8
09/01/2009 7:00	34.0	22.7	18.5	14.4
09/01/2009 8:00	64.7	53.2	27.1	19.3
09/01/2009 9:00	97.9	86.2	34.8	25.5
09/01/2009 12:00	42.2	33.0	25.5	19.6
09/01/2009 13:00	33.2	25.2	22.5	17.8
09/01/2009 14:00	25.1	15.6	21.3	15.5
09/01/2009 15:00	28.7	19.6	25.7	20.1
09/01/2009 16:00	34.5	23.7	31.0	23.5
09/01/2009 17:00	39.8	28.4	31.1	22.2
09/01/2009 18:00	51.4	40.2	38.0	28.5
09/01/2009 19:00	67.4	58.4	43.8	31.6
09/01/2009 20:00	97.6	83.2	47.6	34.8
09/01/2009 21:00	119.3	106.2	44.8	33.3
09/01/2009 22:00	61.8	53.1	33.0	24.6
09/01/2009 23:00	61.5	49.4	32.4	23.4
10/01/2009 0:00	42.8	32.8	27.0	19.7
10/01/2009 1:00	26.6	20.3	23.2	17.7
10/01/2009 2:00	21.8	14.8	19.3	13.8
10/01/2009 3:00	16.1	12.1	17.9	13.0
10/01/2009 4:00	22.9	13.1	18.7	12.2
10/01/2009 5:00	37.6	27.6	19.2	14.8
10/01/2009 6:00	13.8	8.6	14.1	10.7
10/01/2009 7:00	16.8	9.6	17.3	12.2
10/01/2009 8:00	56.5	44.1	26.8	19.6
10/01/2009 9:00	94.4	80.9	36.3	25.7
10/01/2009 10:00	91.5	74.8	37.6	28.0
10/01/2009 11:00	42.7	33.7	28.1	22.2
10/01/2009 12:00	25.6	17.2	24.3	18.1
10/01/2009 13:00	27.6	17.6	25.8	19.4
10/01/2009 14:00	27.4	18.1	27.0	20.2
10/01/2009 15:00	25.8	17.2	26.7	20.5
10/01/2009 16:00	15.5	9.5	21.5	16.1
10/01/2009 17:00	19.7	11.9	27.6	19.9
10/01/2009 18:00	37.8	25.3	36.8	26.7
10/01/2009 19:00	33.0	22.9	31.6	23.9
10/01/2009 20:00	21.5	14.4	24.2	19.7
10/01/2009 21:00	21.9	13.5	27.7	20.8
10/01/2009 22:00	21.9	15.3	29.0	22.1
10/01/2009 23:00	13.4	8.7	24.0	18.4
11/01/2009 0:00	6.2	3.4	17.4	13.2
11/01/2009 1:00	5.7	2.8	16.3	12.6
11/01/2009 2:00	4.9	2.0	15.7	11.6
11/01/2009 3:00	4.2	1.8	15.0	11.6
11/01/2009 4:00	3.3	1.8	13.3	8.8
11/01/2009 5:00	2.3	1.6	11.0	8.0
11/01/2009 6:00	1.5	0.9	8.7	6.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
11/01/2009 7:00	4.1	2.6	11.3	7.3
11/01/2009 8:00	4.3	2.9	14.1	10.4
11/01/2009 9:00	7.0	4.4	18.6	12.8
11/01/2009 10:00	8.0	5.4	15.9	12.2
11/01/2009 11:00	8.5	5.8	13.8	10.2
11/01/2009 12:00	11.0	7.1	14.9	11.4
11/01/2009 13:00	10.7	7.5	14.7	11.8
11/01/2009 14:00	6.3	4.0	11.8	8.6
11/01/2009 15:00	6.4	4.6	11.9	9.7
11/01/2009 16:00	2.5	1.4	7.9	5.3
11/01/2009 17:00	1.6	0.8	9.1	6.3
11/01/2009 18:00	1.9	0.8	10.6	7.4
11/01/2009 19:00	1.9	0.9	12.2	8.3
11/01/2009 20:00	4.3	2.5	18.3	12.5
11/01/2009 21:00	33.1	22.7	40.0	28.5
11/01/2009 22:00	29.1	20.6	37.8	28.0
11/01/2009 23:00	26.0	19.4	34.0	25.3
12/01/2009 0:00	28.6	20.6	30.2	22.8
12/01/2009 1:00	26.8	19.9	28.1	21.1
12/01/2009 2:00	20.9	16.0	22.7	17.1
12/01/2009 3:00	7.4	5.5	17.2	13.0
12/01/2009 4:00	6.5	3.9	14.6	10.0
12/01/2009 5:00	8.3	6.2	15.0	11.5
12/01/2009 6:00	15.6	11.0	18.7	13.6
12/01/2009 7:00	67.1	55.8	30.2	21.5
12/01/2009 8:00	182.3	168.1	51.9	42.6
12/01/2009 9:00	222.0	193.6	61.2	48.7
12/01/2009 10:00	152.5	132.6	49.1	39.7
12/01/2009 11:00	86.1	72.3	38.9	31.0
12/01/2009 12:00	34.9	24.7	27.6	22.2
12/01/2009 13:00	25.6	18.1	23.2	18.9
12/01/2009 14:00	26.9	18.4	25.8	20.3
12/01/2009 15:00	22.4	15.8	24.7	19.7
12/01/2009 16:00	22.1	14.4	25.5	18.6
12/01/2009 17:00	29.2	20.3	32.9	24.1
12/01/2009 18:00	50.6	34.8	44.1	33.1
12/01/2009 19:00	108.8	94.2	57.5	45.7
12/01/2009 20:00	195.7	173.4	71.3	58.2
12/01/2009 21:00	115.7	102.9	54.4	42.6
12/01/2009 22:00	84.2	72.1	46.1	35.3
12/01/2009 23:00	72.3	60.3	41.6	31.0
13/01/2009 0:00	93.3	82.4	41.0	30.4
13/01/2009 1:00	61.9	52.1	30.8	23.6
13/01/2009 2:00	49.0	40.4	25.5	19.1
13/01/2009 3:00	21.8	16.5	18.7	14.2
13/01/2009 4:00	18.6	12.2	17.0	12.1
13/01/2009 5:00	19.7	12.9	17.0	13.1
13/01/2009 6:00	20.2	12.1	16.5	11.9
13/01/2009 7:00	37.6	24.6	21.8	16.0
13/01/2009 8:00	86.0	73.2	35.5	25.2
13/01/2009 9:00	129.4	120.1	49.7	37.8
13/01/2009 10:00	133.6	123.2	45.7	34.6
13/01/2009 11:00	145.7	134.2	47.4	38.4
13/01/2009 12:00	90.0	83.1	40.5	32.2
13/01/2009 13:00	42.1	32.4	32.2	24.2
13/01/2009 14:00	31.3	22.7	30.2	23.8
13/01/2009 15:00	29.8	20.5	30.9	25.3
13/01/2009 16:00	25.9	17.0	31.7	22.4
13/01/2009 17:00	60.1	48.2	47.7	36.9
13/01/2009 18:00	73.7	63.7	51.1	40.3
13/01/2009 19:00	114.9	97.3	59.6	51.0
13/01/2009 20:00	181.9	158.7	68.7	57.3
13/01/2009 21:00	144.6	126.4	57.3	48.7
13/01/2009 22:00	104.3	92.1	48.3	39.2
13/01/2009 23:00	37.5	33.9	37.6	29.8

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
14/01/2009 0:00	2.8	1.0	12.5	9.9
14/01/2009 1:00	3.6	1.7	14.5	10.9
14/01/2009 2:00	4.8	2.5	17.4	13.2
14/01/2009 3:00	0.7	-0.2	6.5	5.3
14/01/2009 4:00	1.2	0.6	6.8	4.5
14/01/2009 5:00	0.3	0.3	5.8	4.0
14/01/2009 6:00	0.9	0.4	5.6	3.2
14/01/2009 7:00	6.2	4.2	14.7	9.8
14/01/2009 8:00	21.1	11.7	27.4	17.9
14/01/2009 9:00	37.0	26.7	34.6	24.8
14/01/2009 10:00	36.9	27.4	31.5	24.9
14/01/2009 11:00	19.0	12.7	20.1	14.8
14/01/2009 12:00	19.0	13.6	20.0	15.4
14/01/2009 13:00	17.3	12.3	18.6	15.0
14/01/2009 14:00	15.1	9.0	17.5	11.5
14/01/2009 15:00	20.1	14.8	21.6	17.8
14/01/2009 16:00	14.0	9.8	19.4	15.1
14/01/2009 17:00	27.3	17.8	30.9	22.0
14/01/2009 18:00	52.3	37.1	45.9	35.7
14/01/2009 19:00	110.2	94.3	60.6	48.7
14/01/2009 20:00	154.5	137.8	66.8	54.3
14/01/2009 21:00	95.4	83.2	51.6	40.7
14/01/2009 22:00	125.5	104.9	54.1	42.9
14/01/2009 23:00	78.6	66.2	40.8	30.9
15/01/2009 0:00	43.6	33.5	32.3	24.0
15/01/2009 1:00	36.1	27.7	29.4	21.5
15/01/2009 2:00	30.7	23.5	23.0	17.4
15/01/2009 3:00	31.9	24.7	20.0	14.8
15/01/2009 4:00	11.0	8.1	15.8	11.1
15/01/2009 5:00	21.5	15.2	16.7	12.6
15/01/2009 6:00	33.4	21.8	16.4	12.1
15/01/2009 7:00	59.2	48.9	19.2	13.2
15/01/2009 8:00	111.5	97.2	31.5	21.6
15/01/2009 9:00	142.2	127.4	40.2	28.9
15/01/2009 10:00	132.7	117.9	37.8	27.2
15/01/2009 11:00	65.8	56.7	30.4	23.7
15/01/2009 12:00	25.9	19.6	20.8	16.8
15/01/2009 13:00	26.2	18.1	21.9	16.7
15/01/2009 14:00	23.2	16.5	20.4	16.1
15/01/2009 15:00	17.6	11.8	21.0	16.0
15/01/2009 16:00	15.9	10.5	22.2	16.2
15/01/2009 17:00	23.9	17.1	33.2	23.8
15/01/2009 18:00	46.7	30.0	47.4	35.7
15/01/2009 19:00	140.9	125.6	68.2	56.3
15/01/2009 20:00	135.3	123.2	56.9	48.2
15/01/2009 21:00	118.4	104.8	48.3	39.1
15/01/2009 22:00	114.4	93.7	45.7	35.7
15/01/2009 23:00	73.4	62.3	36.6	27.4
16/01/2009 0:00	74.8	62.7	34.4	24.7
16/01/2009 1:00	86.2	74.9	31.9	23.4
16/01/2009 2:00	72.4	63.1	27.3	20.1
16/01/2009 3:00	53.9	45.2	21.0	15.8
16/01/2009 4:00	40.5	31.8	17.0	10.5
16/01/2009 5:00	25.7	25.2	16.4	10.2
16/01/2009 6:00	32.7	24.3	16.1	9.8
16/01/2009 7:00	55.3	44.5	19.6	12.3
16/01/2009 8:00	96.0	80.5	29.1	18.4
16/01/2009 9:00	114.3	101.1	35.7	24.3
16/01/2009 12:00	60.0	53.2	29.7	19.2
16/01/2009 13:00	42.2	34.0	27.2	17.6
16/01/2009 14:00	42.6	33.5	30.9	19.8
16/01/2009 15:00	30.7	23.3	28.1	18.1
16/01/2009 16:00	42.5	30.7	37.1	25.4
16/01/2009 17:00	52.5	39.8	42.0	29.0
16/01/2009 18:00	73.7	62.1	45.7	32.5

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
16/01/2009 19:00	49.0	37.9	39.2	26.6
16/01/2009 20:00	97.7	82.6	47.1	33.5
16/01/2009 21:00	110.8	98.9	47.3	33.5
16/01/2009 22:00	115.1	105.6	44.6	32.6
16/01/2009 23:00	74.6	64.6	37.0	24.8
17/01/2009 0:00	69.4	59.8	33.4	23.8
17/01/2009 1:00	67.6	58.0	31.8	21.3
17/01/2009 2:00	86.2	74.4	31.8	21.9
17/01/2009 3:00	69.9	58.7	23.7	15.2
17/01/2009 4:00	67.3	53.2	21.6	14.1
17/01/2009 5:00	59.8	49.5	19.4	13.5
17/01/2009 6:00	47.5	37.2	17.1	11.1
17/01/2009 7:00	51.4	40.3	18.2	12.5
17/01/2009 8:00	56.4	46.7	19.5	13.0
17/01/2009 9:00	93.7	79.8	25.5	18.8
17/01/2009 10:00	106.3	92.5	31.2	22.3
17/01/2009 11:00	59.0	50.2	24.2	17.2
17/01/2009 12:00	29.5	18.4	20.3	13.8
17/01/2009 13:00	20.8	11.5	19.9	12.7
17/01/2009 14:00	14.8	8.5	20.4	12.8
17/01/2009 15:00	11.7	6.4	21.0	12.8
17/01/2009 16:00	7.5	3.2	17.6	9.1
17/01/2009 17:00	4.5	1.9	16.1	7.7
17/01/2009 18:00	5.9	2.0	23.2	12.6
17/01/2009 19:00	14.8	8.0	38.2	27.9
17/01/2009 20:00	10.7	4.6	31.5	20.9
17/01/2009 21:00	11.9	5.1	32.2	21.5
17/01/2009 22:00	43.8	32.4	43.4	31.9
17/01/2009 23:00	46.4	33.4	36.2	26.2
18/01/2009 0:00	44.1	31.2	33.1	23.8
18/01/2009 1:00	38.7	28.3	29.9	21.3
18/01/2009 2:00	29.3	18.7	26.4	18.9
18/01/2009 3:00	25.1	15.2	23.3	15.8
18/01/2009 4:00	18.0	8.2	18.9	13.3
18/01/2009 5:00	16.2	6.4	18.8	13.5
18/01/2009 6:00	18.9	8.4	17.1	12.2
18/01/2009 7:00	20.5	9.7	16.1	12.9
18/01/2009 8:00	22.5	10.7	16.9	11.9
18/01/2009 9:00	39.3	24.6	19.4	14.6
18/01/2009 10:00	35.1	20.9	18.1	13.7
18/01/2009 11:00	19.6	9.3	15.9	11.4
18/01/2009 12:00	13.9	5.8	14.2	9.7
18/01/2009 13:00	11.2	4.5	15.2	9.8
18/01/2009 14:00	12.0	5.4	17.3	11.2
18/01/2009 15:00	9.4	3.4	16.5	10.4
18/01/2009 16:00	6.8	1.7	15.9	9.6
18/01/2009 17:00	7.8	2.0	18.5	11.5
18/01/2009 18:00	8.8	2.6	22.7	14.5
18/01/2009 19:00	16.9	8.2	34.2	24.4
18/01/2009 20:00	28.1	14.8	41.6	30.2
18/01/2009 21:00	29.3	16.4	39.1	29.2
18/01/2009 22:00	31.1	16.5	40.5	30.4
18/01/2009 23:00	34.2	20.1	37.1	27.5
19/01/2009 0:00	39.0	25.6	32.7	24.8
19/01/2009 1:00	22.2	9.4	25.9	18.7
19/01/2009 2:00	24.7	11.6	24.9	18.1
19/01/2009 3:00	13.1	2.7	18.8	12.5
19/01/2009 4:00	17.9	12.2	18.7	12.5
19/01/2009 5:00	14.0	8.9	16.1	10.4
19/01/2009 6:00	21.0	13.9	16.8	11.0
19/01/2009 7:00	52.8	40.1	22.7	14.7
19/01/2009 8:00	83.4	58.8	31.0	20.2
19/01/2009 9:00	170.5	153.3	46.2	35.1
19/01/2009 10:00	158.4	141.8	42.7	31.3
19/01/2009 11:00	106.6	93.6	36.6	27.3

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
19/01/2009 12:00	61.6	50.4	31.6	23.0
19/01/2009 13:00	43.4	32.3	30.9	21.5
19/01/2009 14:00	35.9	25.2	28.6	19.5
19/01/2009 15:00	40.9	33.2	34.2	24.5
19/01/2009 16:00	41.3	32.8	32.7	22.8
19/01/2009 17:00	46.5	36.2	37.1	25.9
19/01/2009 18:00	57.9	47.3	39.0	27.0
19/01/2009 19:00	96.6	85.4	47.1	33.1
19/01/2009 20:00	121.6	112.1	51.6	38.1
19/01/2009 21:00	98.1	86.6	45.1	32.7
19/01/2009 22:00	98.0	84.6	42.3	31.0
19/01/2009 23:00	94.3	80.0	40.8	29.5
20/01/2009 0:00	83.9	74.9	35.4	23.8
20/01/2009 1:00	89.6	79.6	33.8	23.7
20/01/2009 2:00	45.3	37.2	23.7	17.4
20/01/2009 3:00	14.4	8.7	13.4	6.3
20/01/2009 4:00	21.2	12.5	21.3	12.2
20/01/2009 5:00	18.9	10.3	17.6	11.3
20/01/2009 6:00	12.8	7.3	15.9	8.6
20/01/2009 7:00	26.0	16.6	24.5	14.2
20/01/2009 8:00	69.3	60.7	41.1	29.4
20/01/2009 9:00	72.2	63.2	47.4	32.8
20/01/2009 10:00	84.1	78.4	49.1	34.8
20/01/2009 11:00	42.5	34.8	33.5	23.6
20/01/2009 12:00	20.9	13.2	23.3	13.8
20/01/2009 13:00	16.4	10.6	24.3	14.4
20/01/2009 14:00	15.9	10.3	24.2	14.7
20/01/2009 15:00	16.8	11.4	25.5	15.8
20/01/2009 16:00	14.8	9.8	24.0	14.2
20/01/2009 17:00	15.3	10.9	26.4	16.7
20/01/2009 18:00	15.2	8.8	28.5	16.6
20/01/2009 19:00	45.2	37.2	45.7	30.1
20/01/2009 20:00	48.0	41.4	45.6	32.2
20/01/2009 21:00	31.7	25.2	40.3	25.3
20/01/2009 22:00	27.0	20.1	36.5	25.8
20/01/2009 23:00	22.6	14.6	36.4	25.5
21/01/2009 0:00	10.1	5.0	24.3	15.7
21/01/2009 1:00	4.5	2.8	14.9	8.3
21/01/2009 2:00	1.6	1.5	9.4	3.9
21/01/2009 3:00	0.9	1.1	7.5	2.6
21/01/2009 4:00	1.0	3.6	8.3	3.2
21/01/2009 5:00	2.3	4.5	13.4	7.3
21/01/2009 6:00	5.4	6.7	18.1	10.8
21/01/2009 7:00	23.3	17.7	29.0	18.4
21/01/2009 8:00	87.4	77.2	47.5	32.8
21/01/2009 9:00	85.3	74.1	49.6	35.9
21/01/2009 10:00	48.9	40.1	37.8	28.5
21/01/2009 11:00	23.7	17.7	26.2	17.1
21/01/2009 12:00	14.0	12.9	20.2	12.8
21/01/2009 13:00	8.5	9.6	15.7	9.1
21/01/2009 14:00	12.5	11.9	18.5	11.0
21/01/2009 15:00	11.3	11.5	17.9	11.1
21/01/2009 16:00	5.6	6.9	13.5	6.5
21/01/2009 17:00	9.9	10.1	19.2	11.3
21/01/2009 18:00	5.4	7.2	17.8	10.6
21/01/2009 19:00	4.2	5.9	18.2	10.7
21/01/2009 20:00	24.5	18.7	37.2	25.3
21/01/2009 21:00	30.8	24.1	40.4	27.9
21/01/2009 22:00	37.8	29.4	41.3	29.6
21/01/2009 23:00	32.8	22.0	38.2	25.2
22/01/2009 0:00	24.7	20.8	34.0	24.7
22/01/2009 1:00	12.8	9.4	26.5	17.0
22/01/2009 2:00	8.4	7.4	20.4	13.0
22/01/2009 3:00	4.2	4.3	15.3	7.3
22/01/2009 4:00	18.8	16.1	25.7	17.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
22/01/2009 5:00	8.2	7.4	19.4	12.3
22/01/2009 6:00	15.7	12.7	23.3	14.4
22/01/2009 7:00	36.3	30.1	29.5	18.7
22/01/2009 8:00	95.6	87.8	42.0	30.4
22/01/2009 9:00	146.3	133.8	54.4	42.7
22/01/2009 10:00	190.1	177.1	61.0	48.9
22/01/2009 11:00	146.3	135.5	51.0	39.4
22/01/2009 12:00	115.1	102.3	49.1	39.1
22/01/2009 13:00	59.3	51.0	38.3	27.1
22/01/2009 14:00	47.2	40.4	36.4	24.6
22/01/2009 15:00	43.4	36.7	37.8	27.0
22/01/2009 16:00	25.8	17.9	26.5	17.0
22/01/2009 17:00	31.1	20.8	30.9	19.2
22/01/2009 18:00	33.6	24.4	31.9	23.0
22/01/2009 19:00	57.1	48.9	43.2	31.2
22/01/2009 20:00	52.9	40.2	43.3	32.2
22/01/2009 21:00	49.3	37.2	43.2	33.1
22/01/2009 22:00	108.8	97.5	55.3	36.3
22/01/2009 23:00	195.9	186.4	66.6	47.8
23/01/2009 0:00	136.4	121.1	51.1	36.7
23/01/2009 1:00	98.9	87.2	37.9	27.8
23/01/2009 2:00	76.4	66.5	30.7	20.7
23/01/2009 3:00	42.6	39.1	27.9	16.9
23/01/2009 4:00	7.3	9.9	11.7	8.8
23/01/2009 5:00	16.2	13.1	21.0	12.6
23/01/2009 6:00	42.1	33.6	27.7	17.7
23/01/2009 7:00	39.2	32.1	28.9	19.0
23/01/2009 8:00	45.9	35.4	32.9	22.0
23/01/2009 9:00	38.2	29.8	29.5	19.9
23/01/2009 10:00	49.7	36.1	31.9	22.6
23/01/2009 11:00	73.8	66.4	37.9	29.3
23/01/2009 12:00	53.2	43.2	31.3	21.7
23/01/2009 13:00	31.3	24.1	22.5	15.7
23/01/2009 14:00	28.0	20.9	21.7	14.3
23/01/2009 15:00	23.1	18.6	20.8	13.6
23/01/2009 16:00	21.4	16.0	20.4	12.5
23/01/2009 17:00	22.0	18.1	21.1	14.2
23/01/2009 18:00	34.6	24.9	29.7	19.3
23/01/2009 21:00	28.3	24.1	29.6	20.6
23/01/2009 22:00	15.9	16.7	21.6	16.5
23/01/2009 23:00	12.7	12.3	20.9	13.0
24/01/2009 0:00	5.5	9.3	12.5	10.6
24/01/2009 1:00	2.6	6.5	7.0	4.6
24/01/2009 2:00	1.5	5.6	3.8	2.4
24/01/2009 3:00	1.3	5.2	3.3	2.0
24/01/2009 4:00	0.6	5.1	2.3	1.1
24/01/2009 5:00	0.7	5.2	2.2	1.0
24/01/2009 6:00	1.1	5.4	2.7	1.2
24/01/2009 7:00	4.0	6.9	6.9	3.5
24/01/2009 8:00	5.3	8.4	11.5	8.3
24/01/2009 9:00	3.4	6.6	7.9	4.7
24/01/2009 10:00	4.1	7.4	7.9	5.3
24/01/2009 11:00	4.8	7.5	8.4	5.3
24/01/2009 12:00	5.4	7.8	8.6	5.6
24/01/2009 13:00	4.8	7.4	6.7	4.6
24/01/2009 14:00	5.9	8.1	7.7	4.8
24/01/2009 15:00	6.0	8.3	8.5	6.2
24/01/2009 16:00	3.6	6.7	6.0	4.1
24/01/2009 17:00	4.8	7.3	8.0	5.1
24/01/2009 18:00	5.7	7.8	11.6	7.8
24/01/2009 19:00	5.6	8.0	15.0	9.3
24/01/2009 20:00	4.3	7.7	16.1	11.5
24/01/2009 21:00	12.9	10.6	27.9	18.4
24/01/2009 22:00	9.8	12.8	21.3	16.8
24/01/2009 23:00	16.0	14.8	33.8	23.5

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
25/01/2009 0:00	11.8	13.6	30.9	22.2
25/01/2009 1:00	16.7	14.4	35.6	25.7
25/01/2009 2:00	21.6	20.6	34.9	24.7
25/01/2009 3:00	13.3	10.0	27.5	18.3
25/01/2009 4:00	39.5	28.5	39.5	29.6
25/01/2009 5:00	14.2	10.8	22.2	16.5
25/01/2009 6:00	7.5	5.4	18.8	12.5
25/01/2009 7:00	15.1	10.4	21.4	14.4
25/01/2009 8:00	37.8	27.8	27.8	17.9
25/01/2009 9:00	45.1	34.3	24.3	15.8
25/01/2009 10:00	15.7	10.9	18.5	12.6
25/01/2009 11:00	10.7	7.2	15.7	11.0
25/01/2009 12:00	8.9	6.5	14.6	11.1
25/01/2009 13:00	3.8	2.4	6.9	5.2
25/01/2009 14:00	4.3	2.6	7.2	5.2
25/01/2009 15:00	4.6	2.8	7.8	5.8
25/01/2009 16:00	3.5	2.3	8.8	6.1
25/01/2009 17:00	4.5	2.5	13.6	8.8
25/01/2009 18:00	3.0	2.5	9.7	7.3
25/01/2009 19:00	5.5	3.3	14.8	10.0
25/01/2009 20:00	5.7	4.1	14.9	10.9
25/01/2009 21:00	5.4	3.6	16.3	10.3
25/01/2009 22:00	7.1	4.7	24.9	17.1
25/01/2009 23:00	3.8	2.8	12.0	9.2
26/01/2009 0:00	1.5	1.4	4.9	3.8
26/01/2009 1:00	1.0	0.9	3.7	2.6
26/01/2009 2:00	1.2	1.0	5.2	3.4
26/01/2009 3:00	0.7	0.7	5.7	3.2
26/01/2009 4:00	1.1	1.4	7.9	5.5
26/01/2009 5:00	0.8	1.2	5.4	3.3
26/01/2009 6:00	1.6	1.6	4.6	2.8
26/01/2009 7:00	4.1	2.9	8.9	5.6
26/01/2009 8:00	14.0	8.2	19.0	12.2
26/01/2009 9:00	30.5	18.6	32.3	22.9
26/01/2009 10:00	20.1	14.5	22.0	17.1
26/01/2009 11:00	14.2	8.8	16.5	11.9
26/01/2009 12:00	15.4	9.7	15.7	12.1
26/01/2009 13:00	14.1	8.7	14.5	10.7
26/01/2009 14:00	18.3	11.8	21.4	15.2
26/01/2009 15:00	15.2	10.4	16.1	12.5
26/01/2009 16:00	12.9	7.8	13.2	9.4
26/01/2009 17:00	15.1	9.7	17.7	11.9
26/01/2009 18:00	17.9	11.3	21.3	15.3
26/01/2009 19:00	14.1	9.4	17.6	12.4
26/01/2009 20:00	14.7	9.9	20.3	15.1
26/01/2009 21:00	11.8	7.7	17.2	12.4
26/01/2009 22:00	10.0	6.3	17.3	11.9
26/01/2009 23:00	10.5	7.6	21.4	15.3
27/01/2009 0:00	5.1	4.5	15.6	13.0
27/01/2009 1:00	1.6	2.5	6.9	11.1
27/01/2009 2:00	0.8	1.4	3.5	4.7
27/01/2009 3:00	0.4	1.2	4.3	4.9
27/01/2009 4:00	1.0	6.0	7.0	9.4
27/01/2009 5:00	0.4	5.8	4.5	5.0
27/01/2009 6:00	2.2	7.0	11.2	14.4
27/01/2009 7:00	8.7	11.6	19.7	26.1
27/01/2009 8:00	79.1	72.4	47.6	58.3
27/01/2009 9:00	32.2	34.9	29.5	40.2
27/01/2009 10:00	68.4	65.9	48.3	59.8
27/01/2009 11:00	52.3	54.2	38.2	47.3
27/01/2009 12:00	28.4	29.0	23.7	33.1
27/01/2009 13:00	27.0	30.5	24.9	34.7
27/01/2009 14:00	18.8	19.9	18.9	28.1
27/01/2009 15:00	15.3	18.0	16.9	25.5
27/01/2009 16:00	16.1	17.5	18.4	26.6

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
27/01/2009 17:00	17.1	19.0	21.4	30.5
27/01/2009 18:00	18.3	19.9	23.7	32.8
27/01/2009 19:00	22.3	23.7	26.8	37.4
27/01/2009 20:00	17.9	20.0	23.8	33.8
27/01/2009 21:00	29.7	30.7	34.6	45.8
27/01/2009 22:00	20.6	24.8	30.1	39.7
27/01/2009 23:00	15.6	18.8	28.1	38.4
28/01/2009 0:00	7.3	13.1	18.1	28.6
28/01/2009 1:00	4.79	6.94	14.70	16.37
28/01/2009 2:00	2.39	5.52	7.73	8.95
28/01/2009 3:00	0.76	4.15	3.11	2.84
28/01/2009 4:00	0.91	1.26	4.95	4.79
28/01/2009 5:00	0.58	0.99	7.50	6.89
28/01/2009 6:00	3.67	2.21	14.29	13.53
28/01/2009 7:00	16.82	12.15	25.00	27.32
28/01/2009 8:00	45.46	35.60	35.63	33.54
28/01/2009 9:00	98.74	87.20	52.99	55.55
28/01/2009 10:00	89.84	80.40	48.60	55.01
28/01/2009 11:00	45.65	37.60	33.54	36.90
28/01/2009 12:00	22.42	17.67	20.09	24.38
28/01/2009 13:00	14.67	9.74	15.50	17.10
28/01/2009 14:00	17.87	11.12	17.09	19.25
28/01/2009 15:00	13.82	10.06	16.19	18.93
28/01/2009 16:00	14.38	8.87	16.94	16.84
28/01/2009 17:00	17.80	12.11	20.30	21.63
28/01/2009 18:00	18.31	11.60	20.54	21.03
28/01/2009 19:00	35.86	24.20	32.79	35.27
28/01/2009 20:00	53.53	44.70	41.07	40.87
28/01/2009 21:00	83.52	75.60	50.87	54.50
28/01/2009 22:00	61.62	52.10	42.66	44.30
28/01/2009 23:00	61.10	54.10	38.50	43.03
29/01/2009 0:00	38.26	30.60	30.59	32.83
29/01/2009 1:00	20.94	16.03	24.17	25.91
29/01/2009 2:00	15.26	12.11	20.83	22.58
29/01/2009 3:00	6.55	5.57	17.29	17.54
29/01/2009 4:00	4.13	4.07	12.24	13.01
29/01/2009 5:00	2.11	3.33	11.97	12.27
29/01/2009 6:00	17.97	11.65	18.85	18.42
29/01/2009 7:00	20.79	13.78	20.77	20.89
29/01/2009 8:00	152.70	138.70	45.23	43.93
29/01/2009 9:00	165.48	152.60	47.14	50.70
29/01/2009 10:00	149.72	138.20	49.65	51.28
29/01/2009 11:00	84.25	73.50	38.52	45.88
29/01/2009 12:00	32.70	24.56	23.72	25.98
29/01/2009 13:00	30.31	21.94	22.35	25.25
29/01/2009 14:00	25.60	18.44	20.33	23.83
29/01/2009 15:00	16.71	12.57	16.12	18.08
29/01/2009 16:00	16.08	10.24	15.25	15.66
29/01/2009 17:00	24.38	16.58	23.20	24.71
29/01/2009 18:00	30.40	22.00	28.95	30.73
29/01/2009 19:00	19.00	13.69	30.92	30.17
29/01/2009 20:00	94.47	84.70	48.45	49.04
29/01/2009 21:00	35.49	29.54	31.82	36.59
29/01/2009 22:00	53.46	44.90	39.60	42.16
29/01/2009 23:00	43.88	32.65	35.37	37.68
30/01/2009 0:00	65.73	54.20	38.44	40.47
30/01/2009 1:00	32.41	27.25	27.57	30.76
30/01/2009 2:00	13.74	11.33	20.50	21.52
30/01/2009 3:00	11.47	8.92	17.79	17.82
30/01/2009 4:00	8.59	5.41	15.04	17.05
30/01/2009 5:00	40.97	32.10	20.68	21.61
30/01/2009 6:00	38.61	31.20	18.81	20.92
30/01/2009 7:00	59.89	50.80	22.54	22.97
30/01/2009 8:00	113.34	104.40	29.57	31.24
30/01/2009 9:00	142.70	134.30	37.40	42.47

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
30/01/2009 12:00	25.97	17.59	18.53	22.06
30/01/2009 13:00	22.13	13.90	23.84	25.97
30/01/2009 14:00	15.37	9.53	22.22	26.15
30/01/2009 15:00	10.40	5.78	17.66	21.39
30/01/2009 16:00	12.76	7.40	18.87	22.12
30/01/2009 17:00	7.85	4.02	17.29	19.51
30/01/2009 18:00	5.43	3.28	20.27	21.38
30/01/2009 19:00	8.06	4.73	29.75	32.26
30/01/2009 20:00	8.85	5.60	26.79	29.96
30/01/2009 21:00	6.46	4.09	20.57	23.32
30/01/2009 22:00	4.92	3.17	19.90	22.12
30/01/2009 23:00	14.71	9.78	26.92	29.26
31/01/2009 0:00	11.40	6.62	22.55	24.10
31/01/2009 1:00	9.89	6.44	21.75	24.21
31/01/2009 2:00	4.19	3.41	19.09	22.20
31/01/2009 3:00	0.30	0.46	8.80	10.83
31/01/2009 4:00	1.41	5.55	9.56	8.56
31/01/2009 5:00	3.95	7.80	11.34	11.73
31/01/2009 6:00	4.36	7.55	13.06	11.34
31/01/2009 7:00	9.90	11.06	16.33	15.89
31/01/2009 8:00	17.65	14.84	18.06	16.84
31/01/2009 9:00	36.67	29.79	21.54	21.28
31/01/2009 10:00	54.16	43.90	23.80	23.34
31/01/2009 11:00	29.84	27.58	19.35	20.41
31/01/2009 12:00	18.88	17.19	17.35	17.75
31/01/2009 13:00	13.31	13.12	20.62	20.55
31/01/2009 14:00	14.86	13.95	24.85	25.54
31/01/2009 15:00	10.76	11.32	16.70	17.00
31/01/2009 16:00	6.67	8.63	14.01	14.43
31/01/2009 17:00	9.45	10.11	21.17	20.12
31/01/2009 18:00	9.03	10.26	16.35	16.83
31/01/2009 19:00	6.59	8.17	14.37	13.37
31/01/2009 20:00	13.68	11.89	27.59	23.59
31/01/2009 21:00	21.49	18.87	33.62	35.53
31/01/2009 22:00	23.94	20.06	34.52	33.68
31/01/2009 23:00	11.74	12.46	23.65	25.00
01/02/2009 0:00	8.67	10.30	25.04	24.45
01/02/2009 1:00	16.39	15.00	34.21	33.62
01/02/2009 2:00	13.13	12.75	27.86	27.45
01/02/2009 3:00	6.11	7.67	18.49	16.95
01/02/2009 4:00	21.79	14.30	30.84	32.87
01/02/2009 5:00	10.16	7.08	22.28	23.69
01/02/2009 6:00	12.45	7.79	19.90	21.44
01/02/2009 7:00	9.18	5.65	17.49	17.32
01/02/2009 8:00	8.96	5.41	17.01	17.50
01/02/2009 9:00	18.12	9.59	23.06	21.59
01/02/2009 10:00	28.27	20.45	23.45	25.28
01/02/2009 11:00	13.88	9.30	20.19	20.64
01/02/2009 12:00	7.95	4.90	21.68	21.55
01/02/2009 13:00	6.92	3.54	23.73	22.73
01/02/2009 14:00	17.20	9.99	32.05	31.96
01/02/2009 15:00	7.74	5.67	28.70	29.84
01/02/2009 16:00	4.61	2.85	21.17	22.52
01/02/2009 17:00	3.34	1.68	16.52	15.84
01/02/2009 18:00	3.97	2.40	18.40	18.18
01/02/2009 19:00	4.56	2.43	22.61	22.16
01/02/2009 20:00	4.79	2.79	22.50	22.83
01/02/2009 21:00	9.17	5.92	25.59	25.32
01/02/2009 22:00	4.58	3.05	22.69	22.97
01/02/2009 23:00	3.62	2.36	23.49	22.86
02/02/2009 0:00	5.36	3.08	23.78	24.40
02/02/2009 1:00	10.91	6.04	23.20	22.82
02/02/2009 2:00	7.42	5.82	18.31	19.48
02/02/2009 3:00	1.14	0.16	13.83	12.46
02/02/2009 4:00	0.56	1.17	10.65	10.38

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
02/02/2009 5:00	0.71	0.90	9.96	8.32
02/02/2009 6:00	17.82	10.78	14.44	13.48
02/02/2009 7:00	50.36	42.70	18.43	17.10
02/02/2009 8:00	92.03	80.20	26.97	25.50
02/02/2009 9:00	135.17	127.20	37.51	35.41
02/02/2009 10:00	134.79	125.40	58.33	57.28
02/02/2009 12:00	47.53	38.26	29.07	34.67
02/02/2009 13:00	28.63	27.09	23.97	32.29
02/02/2009 14:00	22.99	17.91	30.17	37.24
02/02/2009 15:00	14.99	13.71	28.03	35.95
02/02/2009 16:00	39.59	26.50	42.12	48.81
02/02/2009 17:00	32.86	28.67	43.19	54.55
02/02/2009 18:00	20.86	21.22	41.02	53.19
02/02/2009 19:00	53.54	42.60	46.52	54.32
02/02/2009 20:00	55.99	49.51	44.85	56.64
02/02/2009 21:00	130.22	121.20	55.15	65.78
02/02/2009 22:00	108.87	99.50	44.80	55.47
02/02/2009 23:00	78.04	68.40	35.68	45.41
03/02/2009 0:00	54.62	44.10	30.57	37.66
03/02/2009 1:00	49.07	43.44	25.48	33.13
03/02/2009 2:00	43.10	38.09	22.05	26.33
03/02/2009 3:00	16.53	15.26	16.88	20.13
03/02/2009 4:00	11.36	14.31	14.37	17.86
03/02/2009 5:00	9.82	12.11	13.89	16.99
03/02/2009 6:00	24.47	23.56	16.21	20.21
03/02/2009 7:00	36.34	32.26	19.17	22.98
03/02/2009 8:00	145.74	135.60	39.77	45.70
03/02/2009 9:00	203.61	193.70	52.59	62.37
03/02/2009 10:00	143.66	133.38	43.61	53.48
03/02/2009 11:00	86.14	81.57	40.34	51.42
03/02/2009 12:00	36.69	37.75	28.78	38.26
03/02/2009 13:00	23.74	23.78	22.31	30.73
03/02/2009 14:00	18.25	17.85	17.59	25.73
03/02/2009 15:00	19.38	19.59	21.77	29.25
03/02/2009 16:00	17.66	17.19	24.09	29.65
03/02/2009 17:00	11.82	15.35	21.32	29.85
03/02/2009 18:00	8.49	9.40	20.74	23.63
03/02/2009 19:00	46.98	43.30	46.44	57.73
03/02/2009 20:00	49.35	40.01	46.93	58.00
03/02/2009 21:00	57.97	51.29	50.64	61.84
03/02/2009 22:00	91.32	81.12	50.90	60.49
03/02/2009 23:00	111.09	98.70	49.80	60.38
04/02/2009 0:00	110.71	103.85	47.96	59.68
04/02/2009 1:00	34.84	37.21	34.92	44.64
04/02/2009 2:00	31.28	28.19	32.23	40.88
04/02/2009 3:00	55.70	45.66	27.53	33.22
04/02/2009 4:00	45.74	45.78	20.47	27.47
04/02/2009 5:00	45.28	39.18	19.24	24.62
04/02/2009 6:00	39.13	42.26	16.63	21.48
04/02/2009 7:00	98.87	82.13	29.30	37.52
04/02/2009 8:00	122.31	107.80	43.63	51.00
04/02/2009 9:00	257.33	225.60	68.56	79.94
04/02/2009 10:00	200.02	190.00	60.03	75.22
04/02/2009 11:00	134.80	136.53	55.45	65.93
04/02/2009 12:00	25.21	28.70	31.91	41.28
04/02/2009 13:00	12.50	16.70	22.35	33.67
04/02/2009 14:00	9.81	11.48	17.16	21.50
04/02/2009 15:00	10.97	13.99	18.74	25.99
04/02/2009 16:00	16.32	16.91	22.37	30.56
04/02/2009 17:00	16.40	17.76	25.48	34.44
04/02/2009 18:00	17.49	17.57	30.63	39.55
04/02/2009 19:00	28.33	26.02	46.87	60.38
04/02/2009 20:00	42.22	41.74	57.26	68.35
04/02/2009 21:00	35.19	33.43	53.52	62.59
04/02/2009 22:00	113.55	95.20	63.02	70.69

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
04/02/2009 23:00	94.70	86.68	53.06	63.47
05/02/2009 0:00	67.42	67.59	43.53	53.21
05/02/2009 1:00	34.21	38.08	35.93	46.12
05/02/2009 2:00	7.39	12.71	24.79	33.75
05/02/2009 3:00	15.39	16.53	29.72	33.93
05/02/2009 4:00	14.35	16.16	25.03	31.73
05/02/2009 5:00	19.57	18.34	22.13	27.34
05/02/2009 6:00	39.58	34.66	27.36	33.55
05/02/2009 7:00	74.78	64.78	29.23	34.92
05/02/2009 8:00	82.18	76.87	33.37	41.56
05/02/2009 9:00	62.74	53.18	34.60	41.61
05/02/2009 10:00	93.98	83.50	44.53	54.24
05/02/2009 11:00	51.10	52.67	38.37	50.12
05/02/2009 12:00	29.92	31.43	30.73	40.99
05/02/2009 13:00	5.60	9.24	15.46	21.90
05/02/2009 14:00	18.59	16.64	27.37	32.02
05/02/2009 15:00	16.91	17.86	24.00	33.91
05/02/2009 16:00	15.28	14.89	20.28	25.67
05/02/2009 17:00	22.13	20.63	32.24	39.32
05/02/2009 18:00	17.18	17.93	27.44	37.88
05/02/2009 19:00	15.53	16.16	27.74	34.76
05/02/2009 20:00	13.71	14.81	29.07	37.35
05/02/2009 21:00	8.42	11.26	19.73	26.66
05/02/2009 22:00	10.17	12.05	24.49	29.14
05/02/2009 23:00	17.83	16.06	33.99	38.85
06/02/2009 0:00	8.00	10.97	28.61	37.11
06/02/2009 1:00	7.92	13.25	21.68	30.46
06/02/2009 2:00	3.40	7.29	21.18	26.61
06/02/2009 3:00	3.26	5.48	17.13	17.70
06/02/2009 4:00	6.59	8.69	23.00	27.98
06/02/2009 5:00	29.19	23.80	28.91	35.71
06/02/2009 6:00	47.16	43.88	30.72	38.07
06/02/2009 7:00	56.24	48.88	34.43	43.39
06/02/2009 8:00	68.50	57.90	36.26	44.42
06/02/2009 9:00	155.44	143.20	54.37	64.21
06/02/2009 12:00	93.48	90.33	45.29	55.26
06/02/2009 13:00	31.66	31.53	27.00	37.79
06/02/2009 14:00	20.28	18.13	21.61	29.18
06/02/2009 15:00	15.03	15.26	17.52	22.51
06/02/2009 16:00	13.34	13.12	15.43	21.60
06/02/2009 17:00	16.26	14.85	21.03	26.90
06/02/2009 18:00	16.24	15.66	21.92	28.38
06/02/2009 19:00	13.06	13.10	19.32	25.25
06/02/2009 20:00	14.01	13.63	23.84	30.06
06/02/2009 21:00	24.27	21.37	36.02	45.75
06/02/2009 22:00	25.33	22.58	39.35	50.23
06/02/2009 23:00	16.27	16.71	30.86	42.57
07/02/2009 0:00	15.75	15.53	28.95	37.78
07/02/2009 1:00	7.50	10.47	24.61	32.07
07/02/2009 2:00	5.47	7.87	16.91	24.30
07/02/2009 3:00	1.33	3.87	6.04	7.28
07/02/2009 4:00	2.12	0.29	7.31	10.00
07/02/2009 5:00	1.89	0.15	7.18	9.44
07/02/2009 6:00	6.38	3.00	18.13	20.76
07/02/2009 7:00	10.96	6.85	24.58	31.51
07/02/2009 8:00	34.65	25.87	36.20	45.63
07/02/2009 9:00	37.71	27.82	41.04	51.24
07/02/2009 10:00	21.69	17.83	27.78	38.43
07/02/2009 11:00	8.86	5.39	14.18	19.92
07/02/2009 12:00	9.34	5.10	12.59	18.51
07/02/2009 13:00	9.54	5.78	13.61	18.75
07/02/2009 14:00	10.77	5.82	12.72	18.16
07/02/2009 15:00	10.28	6.04	13.63	19.38
07/02/2009 16:00	5.59	2.95	8.51	13.94
07/02/2009 17:00	6.41	2.60	10.95	14.76

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
07/02/2009 18:00	6.95	3.58	12.85	18.27
07/02/2009 19:00	7.23	3.94	15.00	20.05
07/02/2009 20:00	16.28	10.26	31.87	38.18
07/02/2009 21:00	17.81	12.83	32.78	44.86
07/02/2009 22:00	19.63	13.87	36.44	46.28
07/02/2009 23:00	17.18	12.41	36.70	48.44
08/02/2009 0:00	7.54	5.63	24.72	35.52
08/02/2009 1:00	4.47	2.13	16.87	24.82
08/02/2009 2:00	2.85	0.70	9.94	14.25
08/02/2009 3:00	1.53	0.41	6.25	9.87
08/02/2009 4:00	1.01	0.58	3.91	5.36
08/02/2009 5:00	1.01	0.72	6.08	7.13
08/02/2009 6:00	1.20	0.98	6.21	8.84
08/02/2009 7:00	2.51	1.41	9.18	12.57
08/02/2009 8:00	2.92	2.10	10.09	13.16
08/02/2009 9:00	3.36	2.30	9.95	12.52
08/02/2009 10:00	5.31	3.84	11.76	16.52
08/02/2009 11:00	5.38	3.78	9.29	12.52
08/02/2009 12:00	6.67	4.79	10.70	14.43
08/02/2009 13:00	6.48	4.48	10.02	13.79
08/02/2009 14:00	7.25	5.17	10.30	15.01
08/02/2009 15:00	5.29	3.63	9.43	13.38
08/02/2009 16:00	3.30	2.29	8.36	11.03
08/02/2009 17:00	3.42	2.19	9.27	12.52
08/02/2009 18:00	4.52	2.79	13.41	15.96
08/02/2009 19:00	7.61	5.35	19.10	24.49
08/02/2009 20:00	12.56	8.72	27.82	35.18
08/02/2009 21:00	11.33	10.04	24.80	35.97
08/02/2009 22:00	6.97	4.76	14.77	18.03
08/02/2009 23:00	15.22	12.93	36.21	46.31
09/02/2009 0:00	10.09	7.25	30.89	39.06
09/02/2009 1:00	17.47	15.28	30.09	40.94
09/02/2009 2:00	21.76	16.25	27.10	33.99
09/02/2009 3:00	7.15	8.73	18.06	24.92
09/02/2009 4:00	2.06	2.30	10.35	14.02
09/02/2009 5:00	1.76	1.82	10.41	13.01
09/02/2009 6:00	9.40	7.85	18.74	24.54
09/02/2009 7:00	22.26	16.81	24.91	31.18
09/02/2009 8:00	99.85	92.40	49.53	61.23
09/02/2009 9:00	155.88	147.30	60.53	69.96
09/02/2009 10:00	88.96	85.08	46.80	57.81
09/02/2009 11:00	38.34	35.76	31.02	42.15
09/02/2009 12:00	21.86	18.94	23.52	32.86
09/02/2009 13:00	22.60	18.16	22.88	32.46
09/02/2009 14:00	16.58	14.33	18.57	26.49
09/02/2009 15:00	9.31	7.90	13.84	21.12
09/02/2009 16:00	12.25	8.10	17.69	22.20
09/02/2009 17:00	19.85	16.55	28.35	39.32
09/02/2009 18:00	22.33	18.54	31.48	43.13
09/02/2009 19:00	34.14	26.20	38.67	49.73
09/02/2009 20:00	66.84	57.20	51.69	62.05
09/02/2009 21:00	45.50	45.97	44.41	54.28
09/02/2009 22:00	19.91	17.04	33.57	44.00
09/02/2009 23:00	40.72	32.55	40.50	53.01
10/02/2009 0:00	44.87	41.31	34.46	46.84
10/02/2009 1:00	16.93	15.92	24.84	34.13
10/02/2009 2:00	8.52	7.18	20.59	26.42
10/02/2009 3:00	5.31	6.08	18.74	26.10
10/02/2009 4:00	18.54	13.05	19.77	25.42
10/02/2009 5:00	7.77	7.67	15.33	20.86
10/02/2009 6:00	20.01	14.46	22.28	27.75
10/02/2009 7:00	59.69	50.20	28.11	36.13
10/02/2009 8:00	130.26	123.70	43.39	53.29
10/02/2009 9:00	108.26	99.10	40.98	51.70
10/02/2009 10:00	135.80	124.50	43.86	55.29

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
10/02/2009 11:00	93.60	89.33	39.67	49.85
10/02/2009 12:00	46.08	38.58	31.41	39.70
10/02/2009 13:00	40.77	35.81	29.43	40.37
10/02/2009 14:00	22.66	18.79	21.00	29.40
10/02/2009 15:00	18.84	15.68	18.33	26.81
10/02/2009 16:00	16.23	12.32	21.20	28.67
10/02/2009 17:00	4.00	3.58	11.93	16.90
10/02/2009 18:00	3.46	2.34	15.22	20.47
10/02/2009 19:00	11.65	7.01	27.58	32.19
10/02/2009 20:00	13.46	11.02	31.09	41.23
10/02/2009 21:00	9.35	7.26	26.60	36.79
10/02/2009 22:00	5.20	3.33	23.13	29.23
10/02/2009 23:00	16.09	12.85	37.33	47.91
11/02/2009 0:00	12.16	9.09	33.74	43.95
11/02/2009 1:00	13.57	8.92	35.52	44.60
11/02/2009 2:00	8.41	9.17	28.16	39.77
11/02/2009 3:00	1.39	2.16	12.98	19.43
11/02/2009 4:00	0.16	4.99	6.38	8.21
11/02/2009 5:00	0.12	4.63	4.89	5.17
11/02/2009 6:00	0.58	5.30	7.45	8.58
11/02/2009 7:00	24.25	20.72	30.46	33.31
11/02/2009 8:00	67.05	56.77	46.72	59.20
11/02/2009 9:00	125.43	114.20	60.25	69.38
11/02/2009 10:00	74.78	78.57	45.75	55.49
11/02/2009 11:00	31.61	31.28	31.64	42.21
11/02/2009 12:00	21.14	21.57	23.87	33.26
11/02/2009 13:00	16.94	17.31	20.53	29.76
11/02/2009 14:00	13.98	15.53	17.96	26.01
11/02/2009 15:00	8.79	11.24	15.30	19.58
11/02/2009 16:00	12.27	12.35	18.33	23.60
11/02/2009 17:00	18.29	19.04	27.35	37.09
11/02/2009 18:00	26.31	23.52	36.66	46.20
11/02/2009 19:00	17.80	21.53	34.44	44.28
11/02/2009 20:00	19.01	19.72	33.27	42.15
11/02/2009 21:00	14.01	15.91	27.48	35.94
11/02/2009 22:00	14.36	16.55	28.26	39.26
11/02/2009 23:00	6.90	10.17	22.73	28.94
12/02/2009 0:00	4.83	8.64	22.83	31.13
12/02/2009 1:00	2.72	6.82	15.83	21.08
12/02/2009 2:00	1.05	5.81	9.52	13.18
12/02/2009 3:00	0.28	4.02	5.24	5.53
12/02/2009 4:00	2.65	3.18	16.73	18.21
12/02/2009 5:00	2.19	4.65	13.72	21.74
12/02/2009 6:00	4.08	4.97	16.82	20.46
12/02/2009 7:00	17.98	13.71	28.36	36.32
12/02/2009 8:00	34.68	31.05	35.56	46.71
12/02/2009 9:00	59.78	51.13	46.17	56.48
12/02/2009 10:00	27.34	28.16	27.45	36.93
12/02/2009 11:00	17.19	14.76	20.36	29.41
12/02/2009 12:00	16.19	14.60	19.60	29.46
12/02/2009 13:00	14.55	13.42	18.77	25.73
12/02/2009 14:00	13.78	13.61	18.47	27.21
12/02/2009 15:00	10.45	9.55	16.30	22.71
12/02/2009 16:00	14.49	13.64	20.44	29.76
12/02/2009 17:00	13.82	11.67	21.56	29.38
12/02/2009 18:00	19.84	17.97	30.01	41.05
12/02/2009 19:00	35.87	34.21	41.67	52.04
12/02/2009 20:00	5.96	6.73	32.46	41.89
12/02/2009 21:00	27.98	18.79	46.32	57.74
12/02/2009 22:00	69.09	60.72	54.52	66.09
12/02/2009 23:00	49.18	52.46	43.80	53.73
13/02/2009 0:00	16.02	17.03	31.22	42.09
13/02/2009 1:00	5.94	7.40	21.42	30.76
13/02/2009 2:00	2.89	4.83	13.61	20.56
13/02/2009 3:00	1.10	2.65	8.26	10.43

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
13/02/2009 4:00	1.06	1.42	9.99	14.34
13/02/2009 5:00	4.49	2.79	18.51	22.80
13/02/2009 12:00	7.24	7.85	13.55	21.89
13/02/2009 13:00	3.80	4.23	8.72	13.92
13/02/2009 14:00	3.83	3.76	8.82	12.78
13/02/2009 15:00	4.02	3.88	10.11	14.90
13/02/2009 16:00	4.02	3.82	10.67	16.07
13/02/2009 17:00	3.09	3.33	10.68	14.97
13/02/2009 18:00	2.48	2.64	14.03	18.92
13/02/2009 19:00	2.61	2.94	18.90	26.79
13/02/2009 20:00	2.51	2.95	25.95	34.44
13/02/2009 21:00	7.13	5.61	36.40	47.77
13/02/2009 22:00	15.23	15.27	40.80	50.02
13/02/2009 23:00	24.97	22.31	44.66	48.36
14/02/2009 0:00	67.12	58.90	44.59	49.95
14/02/2009 1:00	42.79	41.80	36.39	42.02
14/02/2009 2:00	29.98	28.83	31.45	39.94
14/02/2009 3:00	18.05	15.79	24.39	32.16
14/02/2009 4:00	16.87	14.55	20.74	29.82
14/02/2009 5:00	16.78	14.22	19.74	27.14
14/02/2009 6:00	18.81	17.96	16.97	24.75
14/02/2009 7:00	34.54	27.82	19.24	25.61
14/02/2009 8:00	38.55	35.52	19.87	28.11
14/02/2009 9:00	43.06	37.07	23.02	31.69
14/02/2009 10:00	37.98	36.04	23.05	32.98
14/02/2009 11:00	21.23	19.79	20.69	30.25
14/02/2009 12:00	11.67	10.51	15.16	22.96
14/02/2009 13:00	7.22	6.08	12.56	18.44
14/02/2009 14:00	6.40	5.35	15.70	21.79
14/02/2009 15:00	5.76	4.84	15.74	23.51
14/02/2009 16:00	4.45	4.10	13.24	20.16
14/02/2009 17:00	2.15	2.08	10.71	14.77
14/02/2009 18:00	1.52	1.78	13.37	18.36
14/02/2009 19:00	7.20	6.48	27.71	38.11
14/02/2009 20:00	1.33	1.43	14.31	20.33
14/02/2009 21:00	2.75	2.57	17.00	23.46
14/02/2009 22:00	3.05	3.35	20.32	28.11
14/02/2009 23:00	2.16	2.62	18.66	27.39
15/02/2009 0:00	0.69	0.99	17.60	25.20
15/02/2009 1:00	0.31	0.97	11.73	17.39
15/02/2009 2:00	0.57	1.16	9.28	14.46
15/02/2009 3:00	0.09	2.18	6.58	8.08
15/02/2009 4:00	0.06	6.74	7.18	7.24
15/02/2009 5:00	0.08	6.38	6.97	6.90
15/02/2009 6:00	11.11	14.15	33.13	36.86
15/02/2009 7:00	5.32	12.26	24.16	33.63
15/02/2009 8:00	7.78	11.94	22.42	26.74
15/02/2009 9:00	7.70	13.85	22.32	28.55
15/02/2009 10:00	6.50	12.65	20.38	26.37
15/02/2009 11:00	8.46	12.41	22.51	26.24
15/02/2009 12:00	12.41	16.80	20.53	27.71
15/02/2009 13:00	9.26	14.49	17.57	24.50
15/02/2009 14:00	3.86	9.92	14.79	18.99
15/02/2009 15:00	2.55	8.83	13.30	16.55
15/02/2009 16:00	1.21	7.72	9.05	10.24
15/02/2009 17:00	1.07	7.44	7.65	8.28
15/02/2009 18:00	0.88	7.05	7.87	8.90
15/02/2009 19:00	0.83	7.18	11.65	12.82
15/02/2009 20:00	2.11	7.92	19.56	24.26
15/02/2009 21:00	1.47	8.05	17.95	23.11
15/02/2009 22:00	1.07	7.37	17.53	22.19
15/02/2009 23:00	0.71	7.45	12.66	15.81
16/02/2009 0:00	0.62	7.00	10.70	13.29
16/02/2009 1:00	1.38	7.69	13.85	15.97
16/02/2009 2:00	41.40	38.64	35.20	42.70

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
16/02/2009 3:00	24.93	26.96	24.34	34.47
16/02/2009 4:00	8.86	10.78	16.76	25.01
16/02/2009 5:00	6.31	6.19	13.33	20.93
16/02/2009 6:00	11.16	8.76	14.66	20.26
16/02/2009 7:00	18.43	16.27	17.39	25.26
16/02/2009 8:00	76.41	63.25	31.96	42.35
16/02/2009 9:00	106.04	99.36	39.65	50.21
16/02/2009 10:00	79.47	73.99	36.00	45.36
16/02/2009 11:00	59.04	60.47	32.02	42.29
16/02/2009 12:00	13.15	12.70	23.01	34.35
16/02/2009 13:00	4.30	4.38	16.94	26.42
16/02/2009 14:00	4.14	3.78	14.79	22.34
16/02/2009 15:00	3.49	3.57	11.26	19.00
16/02/2009 16:00	4.03	3.22	10.61	15.27
16/02/2009 17:00	2.72	3.22	12.74	18.82
16/02/2009 18:00	3.50	3.43	19.76	26.99
16/02/2009 19:00	2.78	2.84	23.90	33.88
16/02/2009 20:00	6.02	5.35	37.20	50.53
16/02/2009 21:00	6.35	6.40	36.76	50.09
16/02/2009 22:00	5.19	4.90	34.79	45.57
16/02/2009 23:00	4.54	4.20	35.99	47.06
17/02/2009 0:00	36.60	30.56	39.30	50.03
17/02/2009 1:00	23.93	24.95	31.97	39.92
17/02/2009 2:00	10.07	10.68	23.14	33.21
17/02/2009 3:00	3.30	4.14	16.86	23.42
17/02/2009 4:00	5.36	6.13	16.33	23.31
17/02/2009 5:00	4.15	5.46	12.93	19.99
17/02/2009 6:00	7.26	5.88	13.35	18.17
17/02/2009 7:00	36.47	29.45	25.86	34.91
17/02/2009 8:00	81.85	70.13	31.09	43.50
18/02/2009 11:00	42.72	42.96	29.64	42.79
18/02/2009 12:00	32.66	33.03	29.84	42.02
18/02/2009 13:00	20.99	21.89	25.22	36.19
18/02/2009 14:00	16.80	19.13	23.59	33.18
18/02/2009 15:00	15.97	17.59	24.01	33.37
18/02/2009 16:00	12.81	14.59	22.21	32.62
18/02/2009 17:00	12.48	14.49	24.73	34.44
18/02/2009 18:00	4.79	8.59	19.14	26.37
18/02/2009 19:00	3.65	8.07	22.93	31.29
18/02/2009 20:00	4.89	9.15	23.88	32.81
18/02/2009 21:00	5.35	9.70	26.79	35.88
18/02/2009 22:00	6.01	11.08	31.41	43.76
18/02/2009 23:00	46.58	46.90	45.96	60.04
19/02/2009 0:00	31.29	33.52	36.46	49.73
19/02/2009 1:00	35.32	36.85	32.41	43.78
19/02/2009 2:00	26.81	28.24	28.36	38.02
19/02/2009 3:00	8.02	9.58	21.74	26.79
19/02/2009 4:00	11.44	10.84	20.33	27.83
19/02/2009 5:00	12.64	12.56	18.83	24.81
19/02/2009 6:00	20.80	19.77	21.25	28.13
19/02/2009 7:00	57.72	54.04	25.67	34.91
19/02/2009 8:00	74.47	80.07	28.14	38.80
19/02/2009 9:00	134.96	129.18	37.53	50.11
19/02/2009 10:00	133.94	128.60	44.08	54.38
19/02/2009 11:00	92.76	83.40	44.30	54.69
19/02/2009 12:00	14.82	12.30	20.94	27.51
19/02/2009 13:00	5.99	7.41	14.43	18.74
19/02/2009 14:00	3.53	5.39	11.42	14.66
19/02/2009 15:00	3.64	5.31	11.36	14.40
19/02/2009 16:00	2.86	4.85	11.62	14.49
19/02/2009 17:00	3.16	5.15	14.14	17.75
19/02/2009 18:00	2.52	4.73	16.23	20.89
19/02/2009 19:00	2.56	4.55	19.49	25.54
19/02/2009 20:00	2.95	5.42	28.53	37.88
19/02/2009 21:00	4.05	6.57	34.47	45.24

	NO (ppb)		NO_2 (ppb)	
Fecha y hora	**Analizador I**	**Analizador II**	**Analizador I**	**Analizador II**
19/02/2009 22:00	5.06	10.24	36.70	49.73
19/02/2009 23:00	147.94	139.76	69.94	87.76
20/02/2009 0:00	58.59	53.49	44.50	59.41
20/02/2009 1:00	30.54	30.66	36.70	48.55
20/02/2009 2:00	15.43	15.53	29.54	38.34
20/02/2009 3:00	8.15	10.26	23.45	30.43
20/02/2009 4:00	4.93	8.17	18.48	21.15
20/02/2009 5:00	3.70	8.22	16.82	20.88
20/02/2009 6:00	9.60	14.07	17.73	23.01
20/02/2009 7:00	19.66	23.77	20.96	27.51
20/02/2009 8:00	69.05	68.12	31.87	43.33
20/02/2009 9:00	73.16	72.27	34.41	47.26
20/02/2009 10:00	68.60	66.24	34.57	47.92
20/02/2009 13:00	17.63	20.46	35.13	47.69
20/02/2009 14:00	15.40	17.97	33.78	45.06
20/02/2009 15:00	6.66	10.11	25.68	33.52
Promedio:	34.13	29.43	26.30	23.33

This Doctoral Thesis is set in Air Quality field and specifically aims at evaluating the norm related to the analysis of atmosphere nitrogen oxides (EN 14211 Standard): *Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence*, mentioned in the Directive 2008/50/EC as technical reference document.

The above standard tries represent one more step in improving the concentration data quality required by the analyzers used for measuring the concentrations of nitrogen oxides in ambient air, specifying, among others, performance parameters that the analyzers must comply with prior to being sold, what is known as "Type Approval Test", and field calibration and verification guidelines, neither of which was considered in the previous standards.

The study of the new Standard carried out in depth in this work and, particularly, of the Type Approval Test, has revealed that some points could be improved in order to achieve a higher degree of accuracy and precision in the concentration data of these pollutants. How this can be done is the final objective of this work.

The improvement proposals cover, on the one hand, certain aspects of the tests related to the Type Approval Test and, on the other hand, data corrective procedures empirically obtained or by means of physical laws which are affected by physical parameters such as pressure, temperature or humidity.

The application of these procedures removes the influence of variables susceptible to being corrected from uncertainty calculations, only taking into account those parameters whose performance is stochastic or not modelizable, so that a lower degree of uncertainty is achieved in the measurements.

The work in this Doctoral Thesis is divided into four parts:

1. A brief introduction about the subject of the study is done and its main objectives. These objectives are the following:

    - To design and set up an atmosphere test chamber to carry out the Type Approval Test for nitrogen oxides analyzers, described in EN 14211.

    - To evaluate the response and quality of two commercial nitrogen oxide analyzers commonly used in the networks to measure the air quality in Spain and, more specifically, in the province of Murcia.

    - To disccuss the approach of the EN 14211 Standard regarding the requirements demanded to the above mentioned analyzers.

    - To propose some alternatives and, when necessary, improvements, to the test procedures and the requirements of the Standard, in order to improve their quality which, ultimately, will benefit improve analyzer behaviour.

    - To provide advice regarding field data corrections in order to minimize their expanded uncertainty.

2. The second part is an introduction where the following areas are discussed:

    - The need to measure and control nitrogen dioxide and nitrogen oxides in ambient air due to their harmful effects

for humans, plants and materials, and for being precursors of other pollutants, among them ozone, which may be more noxious than the above oxides.

- A review of the most commonly used analytical methods for detecting these oxides in air. These methods are divided into two groups, those used for obtaining indicative measurements and those used in fixed sampling points. The main difference between both types lies in their maximum uncertainity, which is greater in the first one. Colorimetry and ion chromatography preceded by an active or passive sampling step are the most common used for indicative measurements, whereas DOAS, TDLAS and LIF are found among the methods used for the second group.

  In this part, chemiluminescence with ozone –the reference method for measuring nitrogen oxides in air in the European Union- is also described. A wide literature review on its origin, operation principles, advantages and drawbacks is provided. Among their advantages, its high sensitivity and ease of automation in small scale equipment stands out, whereas the main disadvantage lies in the low specifity of some of the most used converters, such as thermal, and carbon and molybdenum converters, capable of reducing other nitrogen-containing species to NO, producing systematically positive responses in NO_2 measurements. Finally, to use photolytic reduction with ultraviolet light to avoid other species from interfering is recommended. This chapter ends with a description of the basic components of chemiluminesce analyzers and their different configurations.

- Next, the legal base underlying the obligation to carry out nitrogen dioxide and nitrogen oxides measurements is described. At the moment, Europe is experienced a legal inflection in this matter since Directive 2008/50/EC, still in force, will be effective from 11 June 2010, replacing and revoking several laws at present in force. The main differences between present and future legislation are

described in this chapter. The last mentioned Directive unifies in a single document all the regulations concerning Air Quality, establishes the control of particulate matter $PM_{2.5}$ and proposes new reference documents (EN standards) for measuring air pollutants.

- In the next chapter, the EN 14211 Standard is described, emphasizing the Type Approval Test and its different parts (laboratory test, field test and expanded uncertainty calculation) and it is compared with the previous standard still in force, ISO 7996:1985. It is worth highlighting the difference in the number of pages of both documents, which gives an idea of the greater complexity and demand of the new Standard. Moreover, a comparison between the requirements for nitrogen oxide analyzers set by the Environmental Protection Agency (EPA) of the United States and those of the EN 14211 Standard is made. In Europe, EPA requirements have never been compulsory but over many years analyzers which comply with them have offered quality guarantees to the users. From the comparison of both documents, one can see that the European norm is more demanding than the American, as regards NO_x analyzer requirements.

- Finally, a brief introduction to the generation of gas mixtures by means of controlled test atmospheres is presented. These systems are essential for carrying out the Type Approval Test in the laboratory. Mainly, two types of chamber can be found, the static and dynamic, the latter being the most common.

  Depending on the nature of the pollutant, different systems for incorporating them in the gas matrix (generally nitrogen or purified ambient air) can be used. Liquid or vaporisable substances are generally incorporated by injection or diffusion, whereas gas compounds are introduced into the system by means of permeation tubes or gas cylinders. In any case, all the parameters (mass or volumen flow rates,

concentration and purity of the substances, etc) must be known with high accuracy and precision.

3. In the third part, the controlled atmosphere installation, specifically designed to carry out the laboratory tests, and the measurement station where the field tests take place are described in detail. Some considerations about the experimental procedures are presented, among them the fact that the Type Approval Test is supposed to involve two identical analyzers while, in our case, two analyzers from different companies were used. This can be justified by two reasons. The first one was the impossibility of obtaining two identical analyzers due to their high cost, which meant asking the local Authority of Murcia for one of its analyzers for monitoring NO_x air quality. The second one concerns the aim of this work which was not to certify a given brand and model of analyzer, but to know the behaviour of two of the analyzers most commonly used for measuring nitrogen oxides. In this way, greater diversity in performances is obtained, which helps to study in depth the Standard. For confidentiality reasons, the trademark of the analyzers is omitted and they are referred to as Analyzer I and II, respectively.

   The experimental procedures to carry out the tests are not described in this part, as they might be, since each of them presents its own pecularities which are presented before their respective results, making it easier to understand them.

4. In the fourth part, laboratory and field test results are shown, as well as the expanded uncertainty calculation for the hourly limit values; improvements are proposed in several aspects. This part is divided into four sections.

   - The first of them brings together some general considerations, such as the definition of the terminology used to run the tests and improvements proposed for most of them. This avoids repeating them in every test carried out. The preliminary improvements proposed are:

     1. To evaluate the analyzer responses for NO_2 (which is the nitrogen oxide most used in the Standard) in

those tests where its behaviour may differ from that of NO.

2. To work with lower test concentrations and reduced analyzer certification ranges since the usual nitrogen oxide concentrations in air are much lower than the values given by the Standard.

3. To express the performance criteria in relative values.

- In the second and third section, laboratory and field results are presented, respectively. Every performance characteristic to be evaluated is shown in the following sequence, which aims at facilitating their understanding: definition, experimental procedure, equations and calculation parameters, results, critical study of the test and, when applicable, improvement proposals, and results of the proposed tests.

  The tests to be carried out in the laboratory are the following:

  - Response time: whereby the response speed is evaluated when there is a sudden change of sample concentration.

  - Short time drift: examines the variation in the analyzer readings over a short time period (12 hours).

  - Repeatibility: evaluates the variations in the analyzer readings around their average value.

  - Lack of linearity: aims at knowing the residuals of the readings from a regression line obtained with different standard concentrations.

  - Coefficients of sensitivity to sample pressure and temperature, to surrounding temperature and

voltage: These tests aim to determine the magnitude of response variations when a change in any of the aforementioned parameters occurs.

- Interferences: possible interferences in NO responses of the following compounds are investigated: water vapour, carbon dioxide, ozone and ammonia.

- Averaging effort: aims to determine the response errors when measuring fluctuating concentrations over short periods of time (45 seconds).

- Difference between sample and calibration ports: since there are different ports to introduce the sample, this test detects if there are variations when using one or the other.

- Efficiency converter: NO_2 measurements are subordinated to the correct behaviour of the NO_2-to-NO converter so its performance must be checked.

- Increase of NO_2 in the sampling line as a result of a change in equilibrium conditions.

The field test evaluations cover over three moths:

- Long term drift: where the analyzer responses are compared to the standard concentrations every two weeks.

- Period of unattended operation: determined from the period of time in which the long term drift complies with the performance criteria.

- Reproducibility: analyses the differences in simultaneous readings of two analyzers while monitoring ambient air.

From the results obtained in the previous tests, the expanded uncertainity in the hourly limit value is calculated and compared to the maximum established in the legislation (± 15%) which is done in the fourth section of this chapter.

The uncertainty calculation procedure described in the Standard does not follow the indications of the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement so, in this Thesis, another procedure which is more coherent with the above mentioned Guide is proposed. This implies carrying out the tests of the Standard in different conditions (test compounds and lower test concentrations) from those stated currently. Some particular points of the uncertainty calculation described in the Standard are also discussed, especially the way of calculating the uncertainty due to sample pressure.

The proposed improvements consider certain aspects related to the development of the Type Approval Test and some related to the usual field performance of the analyzers, such as the application of corrections by effect of sample pressure, temperature or humidity or the use of lower concentration to calibrate the analyzers.

This work finishes with a serie of conclusions and recommendations that are thought to be convenient for evaluation by the Technical Commitee resposible for the EN 14211 Standard in order to, if considered appropriate, incorporate them in future versions, with the aim of contributing to obtaining higher quality NO_2 and NO_x concentration data, which will, in turn, contribute to improving the quality of life in the countries of the European Union.

Air quality management implies the need to know the concentration of pollutants in air averaged over time periods (hourly, daily, annual…), as stated in the legislation. For this task, which can be used as guidelines for applying controls by the responsible Authorities, it is essential to have available analyzers with the required accuracy and precision.

The UNE EN 14211:2006 Standard establishes a set of laboratory and field tests –known as "Type Approval Test"- to examine the response of nitrogen oxides analyzers by chemiluminesce. This Standard must be applied from June 2010 and will affect every single NO_x analyzer sold in the European Union.

This work aims at informing the Technical Committee in charge of developing this Standard about the results found when carrying out the tests, proposing formal, conceptual and procedural modifications to contribute to future improvements in the Standard.

To carry out the experimental part of this work, it has been necessary to design and build an installation capable of generating standard NO_x

concentrations in air (called test atmosphere chamber) in the range of 0 to 900 ppb. The system enables constant and variable concentrations ranging from 0 to 40º C and from 0 to 95% of relative humidity to be obtained. Mixtures of compounds can also be obtained while in this investigation mixtures of NO_x and ammonia, ozone or carbon dioxide are used. As far as we know, this is the only installation of this type in Spain. Field tests were carried out in the ambient air station which belongs to the Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (CARM) in San Basilio, located in the north west of the city of Murcia.

The tests were carried out with one or two (different) analyzers commonly used in the networks measuring air quality in Spain, known as Analyzer I and II for reasons of confidentiality.

Due to the breadth of this work, firstly, general conclusions (those that affect several tests) are described and, later, some of the most relevant particulate conclusions are presented. Taking into account this approach, it should be noted that:

1. Apart from technical and procedural aspects which will be commented on later, it is highly advisable to undertake a general revision of the Standard wording, to modify some of the definitions that are confusing, methods with incongruous approaches, some inadequate criteria and wrong equations and variable units.

2. Most of the laboratory and field tests are carried out using NO and only few of them with NO_2. It should be emphasised that the substance of interest is the second one, as it is the one mentioned in the legislation when establishing limit values (except for the protection of vegetation and natural ecosystems, whose limit value is referred to NO_x). Because of this, **when the studied parameter affects NO_2 readings in a different way from NO readings, the tests should be carried out with NO_x** (as the sum of NO and NO_2). This approach is also justified by the fact that uncertainty is calculated for NO_2 not for NO. This is applicable to the following tests: **response time, repeatability, sensitivity coefficient to voltage, sample and surrounding temperatures, ammonia and ozone interferences** –the last one carried out only with NO_2-, **averaging effort, long term drift and reproducibility**.

3. The NO calibration concentration indicated in the Standard is around 770 ppb, which is musch higher than the usual values of NO_x in air. As has been shown before, the higher the concentration is, the higher is the so-called "quenching effect" which causes lack of fit at low concentrations (from 10 to 100 ppb). **Consequently it is highly recommended that the NO, NO_2 and NO_x calibration concentrations be reduced** to reduce the mentioned effect.

4. The analyzer reading deviations caused by characteristics, parameters and interfering substances indicated in the Standard can be set out in three groups:

    - Those with a random behaviour so they can not be controlled.

    - Those that, even though they have a random component associated to the measurement, can be interpreted by a law or mechanism (physical or chemical) or are dependent on some of the analyzer characteristics, being identifiable, measurable and constant; for example, the volume or the temperature of the reaction chamber, the residence time, etc.

    - Parameters whose influences are due to design or assembly failures or gradual deterioration of components.

    In the **first case**, it is not possible to extrapolate the deviation from one concentration to another, so that the tests must be carried out at the different concentrations required. This is the case of the **standard deviation of repeatability**.

    The advantage of the **second group** is that manufactures and final users can establish functions to connect deviations to measurable variables so that the uncertainty can be reduced. The following parameters belong to this group: **coefficients of sensitivity to temperature and pressure, water vapour and carbon dioxide interference and NO_2 concentration increase in the sampling line**. **Ammonia interference** is a special case where deviations are inversely proportional to NO_2 concentrations.

In the **third group** are included: the **differences between sampling ports** since, if present, they are likely to be due to gas escapes in any of the lines; the **analyzer drift**, probably due to gradual lense dirtiness; **sensitivity coefficient to voltage**, because of defects of the voltage controller; **averaging effort**, due to insufficient response speed; and **converter efficiency**, due to gradual deactivation of the catalyst.

5. Some experimental procedures, ranges of variation of certain parameters and some performance criteria should be reviewed since they can give rise to different situations: either the criteria are excesively demanding or too permissive. This can lead to opposite results: the analyzers do not meet the criteria although they have a good behaviour (as it could be the case with the voltage sensitivity coefficient), or they meet the permissive criteria but, paradoxically, the deviation would be so high that their contribution to the overall uncertainty is excessive, exceeding the limit established in the legislation for this statistical parameter, as happens in the pressure sensitivity test.

6. As regards the most outstanding specific conclusions, it should be noted that:

    - The ozone interference test should be reviewed. Since a given NO concentration is used and compared when mixed with ozone, it is obvious that both substances will react to give NO_2 and O_2, so the NO reading decrease will not be due to an interference but a natural chemical process. Evaluating ozone interference with NO_2 is proposed.

    - It would be convinient to carry out a thorough change of the experimental procedure and calculation method for the averaging effort test so that the studied parameter is calculated from the average values of the analyzer readings and not by means of the individual and independent measurement concepts. Besides, it is recommended that the concentration profile of NO is close to that found in real conditions.

- It would be convinient to include a test where the analyzer detection limit is calculated.

7. Neither of the analyzers fulfilled the type approval test described in EN 14211 Standard. The performance characteristics not met by each of the analyzers are shown in the table below.

Analyzer I	**Analyzer II**
Water vapour interference	Difference in response times
Ozone interference	Water vapour interference
Averaging effort	Ozone interference
Long term drift	Long term drift

As regards uncertainty calculation, expanded uncertainties of 54.4% and 60.8% were obtained for Analyzers I and II, respectively, which compared with the maximum uncertainty permitted by the legislation is 3 to 4 times higher. This is mainly due to the standard uncertainty from the ozone and pressure tests, which together represent 90% of the overall uncertainty. This fact supports what was stated above regarding the ozone test -that it should be removed or carried out with NO_2- and the convenience of introducing a function that corrects the readings caused by the effect of pressure. In such a way, the expanded uncertanties calculated are close to 13% and consequently they would meet this legal requirement.

8. Finally, the uncertainty calculation should be modified and carried out in both hourly and annual limit values, according to the approach of the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, equation IV.77. As can be deduced from it, NO_2 reading uncertainty depends on both NO and NO_x concentrations so the following values are recommended for the calculation of this parameter and for carrying out the laboratory and field tests:

Concentrations for calculating the expanded uncertainty in the hourly limit value (ppb)		Concentrations for calculating the expanded uncertainty in the annual limit value (ppb)	
NO	200	**NO**	50
NO_2	105	**NO_2**	20
NO_x	305	**NO_x**	70

Performance characteristics not dependent on the pollutant tested can be calculated only with NO (instead of NO and NO_2) at the different concentrations (305, 200, 70 and 50 ppb). When proportionality between the characteristics or their influences and the analyzer readings exists, it is not necessary to carry out the tests in all of the concentration points but only with one of them and extrapolate the results to the others.

If the influence of the parameters depends on the pollutant, the tests must be carried out with NO_x (as the sum of NO –with 200 or 50 ppb- and NO_2 –with 105 or 20 ppb, respectively). As there is no proportionality in the suggested concentration values of NO and NO_2, that is between 200/105 and 50/20, it is recommended to carry out these tests with both pairs of concentrations.